

Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Hans-Günter Ramke, Höxter

Beitrag zur Fachtagung

Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2002

Neue Entwicklungen in der Abfall- und Altlastenuntersuchung

Fachtagung in der Bildungsstätte Essen des BEW
Bildungszentrum für Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH
Essen, 22./23. April 2002

Konzeption und Tagungsleitung
Dr. A. Barrenstein, Landesumweltamt NRW

Anschrift des Verfassers

Professor Dr.-Ing. Hans-Günter Ramke
Fachhochschule Lippe und Höxter, Abteilung Höxter
An der Wilhelmshöhe 44, 37671 Höxter
Tel. 05271/687-130, E-Mail hg.ramke@fh-hoexter.de

Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Hans-Günter Ramke

1 Einführung

Mit dem Inkrafttreten der „Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen“ am 01.03.2001 wurde auch der Artikel 1, die „Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen“ (die Abfallablagerungsverordnung), rechtlich wirksam.

Die Verordnung definiert spezifische Zuordnungskriterien für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle und regelt das Vorgehen bei der Untersuchung des MBA-Materials. Damit stellt sich für die Deponiepraxis die Frage, wie mit der Ablagerungsverordnung hinsichtlich der Beurteilung von MBA-Material umzugehen ist. Das Ziel dieses Beitrages besteht darin, die richtlinienkonforme Vorgehensweise bei Probenahme, Probenaufbereitung, Analytik und Bewertung exemplarisch zu demonstrieren und dabei gewonnene Erfahrungen wiederzugeben.

Die Untersuchungen wurden an MBA-Material durchgeführt, das aus einer VALORGA-Anlage in Frankreich stammt und dann auf der Deponie Altwarmbüchen der Stadt Hannover in einer Miete nachgerottet wurde. Die Probenahme erfolgte nach der neuen LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 zur Beprobung von Abfällen, die Untersuchungen bezogen alle relevanten Feststoff- und Eluatuntersuchungen ein. Bei der Beschreibung der Abfallanalysen bilden die Verfahren zur Untersuchung der biologischen Stabilität einen Schwerpunkt.

Die Beurteilung der Ergebnisse wird nach den Bewertungskriterien der Abfallablagerungsverordnung durchgeführt, erfolgt aber außerdem unter dem Aspekt, auf die Repräsentativität und Güte der Probenahme und Probenaufbereitung sowie die Reproduzierbarkeit der Analysenverfahren zu schließen, um Hinweise für die Anwendung der geforderten bzw. verwendeten Methoden in der Praxis zu geben.

2 Vorgaben der Abfallablagerungsverordnung

2.1 Anforderungen an die Ablagerung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Die Abfallablagerungsverordnung stellt an die Ablagerung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle im § 4 die folgenden generellen Anforderungen:

- Ablagerung von Abfällen nur auf Deponien oder Deponieabschnitten, die die Anforderungen für die Deponieklasse II nach Nummer 10 der TA Siedlungsabfall einhalten
- Einhaltung der Zuordnungskriterien des Anhangs 2 für die Deponieklasse II (siehe Tabelle 1)
- keine Vermischung der Abfälle zur Erreichung der Zuordnungskriterien
- Abtrennung der heizwertreichen Abfälle sowie verwertbarer und schadstoffhaltiger Fraktionen

Mit den folgenden, „MBA-spezifischen“ Zuordnungskriterien des Anhangs 2 soll der Nachweis der biologischen Stabilität der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle erbracht werden:

- $AT_4 < 5 \text{ mg O}_2/\text{g TS}$ oder $GB_{21} < 20 \text{ NL/kg}$
- $TOC_{\text{Eluat}} \leq 250 \text{ mg/L}$

Die Abtrennung heizwertreicher Abfallbestandteile zur „Erreichung günstiger Ablagerungseigenschaften (Verdichtung, Setzung, Wasserundurchlässigkeit)“ soll über zwei weitere Parameter sichergestellt werden (siehe BMU, 2000):

- $H_o \leq 6000 \text{ kJ/kg}$ oder $TOC \leq 18 \text{ Masse-\%}$

Zur Gewährleistung einer ordnungsgemäßen Ablagerung von mechanisch-biologisch behandelten Abfällen wird folgendes gefordert:

- Einhaltung der Anforderungen des Anhangs 3 an den Einbau der Abfälle
- bei Ablagerung auf bereits abgelagerten Abfällen mit hohem biologisch abbaubaren Anteil (z.B. unbehandelter Hausmüll) keine Beeinträchtigung der Gasfassung aus diesen Abfällen sowie Möglichkeit zur Infiltration von Wasser zur Aufrechterhaltung biologischer Prozesse
- Sicherstellung, daß nach Verfüllung eines Deponieabschnittes auftretende Restemissionen an Deponiegas vor Austritt in die Atmosphäre oxidiert werden

Tabelle 1: Zuordnungswerte für Deponien mit mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle

Nr.	Parameter	Zuordnungswerte
1	Festigkeit ¹⁾	
1.01	Flügelscherfestigkeit	≥ 25 kN/m ²
1.02	Axiale Verformung	≤ 20 %
1.03	Einaxiale Druckfestigkeit	≥ 50 kN/m ²
2	Organischer Anteil des Trockenrückstandes der OS ²⁾	
	bestimmt als TOC	≤ 18 Masse-%
3	Extrahierbare lipophile Stoffe der Originalsubstanz	≤ 0,8 Masse-%
4	Eluatkriterien	
4.01	pH-Wert	5,5 - 13,0
4.02	Leitfähigkeit	≤ 50.000 µS/cm
4.03	TOC	≤ 250 mg/l
4.04	Phenole	≤ 50 mg/l
4.05	Arsen	≤ 0,5 mg/l
4.06	Blei	≤ 1 mg/l
4.07	Cadmium	≤ 0,1 mg/l
4.08	Chrom-VI	≤ 0,1 mg/l
4.09	Kupfer	≤ 5 mg/l
4.10	Nickel	≤ 1 mg/l
4.11	Quecksilber	≤ 0,02 mg/l
4.12	Zink	≤ 5 mg/l
4.13	Fluorid	≤ 25 mg/l
4.14	Ammoniumstickstoff	≤ 200 mg/l
4.15	Cyanide, leicht freisetzbar	≤ 0,5 mg/l
4.16	AOX	≤ 1,5 mg/l
4.17	Wasserlöslicher Anteil (Abdampfrückstand)	≤ 6 Masse-%
5	Biologische Abbaubarkeit des TR der OS	
	bestimmt als Atmungsaktivität (AT ₄) ³⁾	≤ 5 mg O ₂ /g TS
	oder bestimmt als Gasbildungsrate im Gärtest (GB ₂₁) ⁴⁾	≤ 20 NL/kg TS
6	Oberer Heizwert (H _o)	≤ 6.000 kJ/kg

1) 1.02 kann gemeinsam mit 1.03 gleichwertig zu 1.01 angewandt werden

2) 2 kann gleichwertig zu 6 angewandt werden

3) mg O₂ bezogen auf TS

4) Normliter Gas bezogen auf TS

2.2 Anforderungen an die Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Die Untersuchungs- und Nachweispflichten werden in § 5 der Abfallablagereungsverordnung festgelegt.

Die generellen Untersuchungspflichten des Deponiebetreibers beinhalten

- Annahmekontrollen bei der Abfallanlieferung mit Sichtkontrolle, Feststellung der Masse und der Abfallart
- Kontrollanalysen bei Vorliegen von Anhaltspunkten für mangelnde Einhaltung der Anforderungen oder Abweichungen zwischen Begleitpapieren und angeliefertem Abfall
- stichprobenhafte Kontrollanalysen auf Einhaltung der Zuordnungskriterien

Neben dem Deponiebetreiber sind auch die Besitzer von Abfällen, die regelmäßig und in größeren Mengen aus Behandlungsanlagen auf die Deponie gebracht werden, zur Untersuchung der Abfälle verpflichtet, um die Einhaltung der Anforderungen zu dokumentieren („Deklarationsanalysen“).

Die Untersuchung der behandelten Abfälle durch den Abfallbesitzer hat mindestens einmal im Monat sowie je angefangenen 2000 Mg zu erfolgen.

Für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle sind die Abfälle im Rahmen der Deklarationsanalysen auf die folgenden Parameter zu untersuchen:

- Trockenrückstandes der Originalprobe: TOC oder oberer Heizwert
- Biologische Abbaubarkeit der Originalprobe: AT₄ oder GB₂₁
- Eluat: TOC

Die Durchführung der Abfalluntersuchungen ist im Anhang 4 der Abfallablagereungsverordnung geregelt.

Die Ergebnisse der Sichtkontrolle, der Kontrollanalysen und der Abfalluntersuchungen der Besitzer von vorbehandelten Abfällen sind in das Betriebstagebuch aufzunehmen und der zuständigen Behörde auf Verlangen vorzulegen.

Neben den Abfalluntersuchungen sind die Betreiber von Deponien, auf denen mechanisch-biologisch behandelte Abfälle abgelagert werden, verpflichtet, Aufzeichnungen über den ordnungsgemäßen Einbau dieser Abfälle zu führen. Der Wassergehalt und die Dichte der Abfälle sind zu kontrollieren.

2.3 Bewertung der Meßergebnisse

Bei der Bewertung der Meßergebnisse für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle gilt nach Anhang 4 der Abfallablagerungsverordnung die Einhaltung der Zuordnungswerte als noch gegeben, wenn ein Parameter den in Tabelle 2 aufgeführten jeweiligen Grenzwert zwar überschreitet, dieser Grenzwert bei den vorausgegangen vier Kontrollanalysen jedoch eingehalten wurde.

Tabelle 2: Grenzwerte für die Bewertung von Kontrollanalysen mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle

Nr.	Parameter	Zuordnungswert	Grenzwert
2	TOC des TR der OS	≤ 18 Masse-%	21 Masse-%
4.03	TOC im Eluat	≤ 250 mg/l	300 mg/l
5	AT ₄ der OS	≤ 5 mg O ₂ /g TS	10 mg O ₂ /g TS
5	GB ₂₁ der OS	≤ 20 NL/kg TS	30 NL/kg TS
6	Oberer Heizwert	≤ 6.000 kJ/kg (TS)	7.000 kJ/kg (TS)

Für die übrigen Parameter des Anhangs 2 gilt, daß die Einhaltung der Zuordnungswerte noch gegeben ist, wenn die ermittelten Werte die Abweichungen von den Zuordnungswerten gemäß Tabelle 3 nicht überschreiten.

Tabelle 3: Maximal zulässige Abweichungen der Kontrollanalysen

Nr.	Parameter	Zuordnungswert	maximal zulässige Abweichung
3	Extr. lipoph. Stoffe der OS	≤ 0,8 Masse-%	25 % (relativ)
4.01	pH-Wert	5,5 - 13,0	0,5 pH-Einheiten
4.02	Leitfähigkeit	≤ 50.000 µS/cm	10 % (relativ)
4.03/4.17	Eluatkriterien		jeweils 50 % (relativ)

Für die vom Besitzer von Siedlungsabfällen nachzuweisende Einhaltung der Zuordnungswerte bei der Anlieferung von Abfällen aus Behandlungsanlagen gilt die Einhaltung der Werte unter folgenden Umständen als noch gegeben:

- wenn der 80%-Perzentilwertes des jeweiligen Parameters den Grenzwert nach Tabelle 2 oder nach Tabelle 3 nicht überschreitet
- und wenn der Median aller Meßwerte der letzten zwölf Monate den entsprechenden Zuordnungswert eingehalten hat

Der Anhang 3 enthält jedoch keine Angaben über die notwendige Anzahl Proben, die in die Ermittlung des 80%-Perzentilwertes einzubeziehen sind.

3 Untersuchtes Material

Die hier vorgestellten Untersuchungen wurden an mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfällen durchgeführt, die freundlicherweise vom Abfallwirtschaftsbetrieb der Stadt Hannover zur Verfügung gestellt wurden.

Auf dem Gelände der Deponie Altwarmbüchen der Stadt Hannover wird zur Zeit eine biologische Vorbehandlungsanlage für mechanisch vorbehandelte Restabfälle aus Haushalten nach dem VALORGA-Verfahren der Fa. STEINMÜLLER errichtet. Das VALORGA-Verfahren ist ein quasi trockenes anaerobes Vergärungsverfahren, bei dem die organischen Bestandteile der Abfälle in einem einstufigen Prozeß in zylindrischen Gärbehältern umgesetzt werden. Die Inbetriebnahme VALORGA-Anlage in Hannover ist für das Jahr 2003 vorgesehen.

Auf Veranlassung der Fa. STEINMÜLLER und des Abfallwirtschaftsbetriebes der Stadt Hannover wurden Vorversuche mit Gärresten aus einer VALORGA-Anlage in Amiens (Frankreich) durchgeführt, um die erforderliche Nachrotte der Gärreste in Mieten zu testen, Abluftreinigungssysteme für die Mieten auszuwählen und um das Einbauverhalten der Gärreste zu untersuchen. Die Valorga-Anlage in Frankreich wurde als „Rohmaterial“-Lieferant gewählt, da in Amiens gleichfalls mit Hausmüll gearbeitet wird und die Anlage auch hinsichtlich der technischen Auslegung mit der Anlage in Hannover vergleichbar ist.

Bei den Gärresten handelt es sich um eine Mischung von Gärrückständen, die in einer Schneckenpresse entwässert wurden, sowie um Material aus einer der Schneckenpresse nachgeschalteten Zentrifuge zur mechanischen Reinigung der flüssigen Phase. Die beiden Stoffströme „Schneckenpressen-Output“ und „Zentrifugen-Output“ wurden in Amiens grob gemischt und per LKW nach Hannover geschafft. Auf dem Gelände der Deponie Hannover wurden die vergorenen Abfälle weiter homogenisiert und zu Mieten aufgesetzt.

Die Mieten wurden Ende Februar 2001 in der Kompostlagerhalle der Grünabfallkompostierungsanlage aufgesetzt. Die Belüftung erfolgte als kombinierte Saug-Druckbelüftung über Belüftungsrinnen auf dem Hallenboden. Die Miete wurde bis zur Beprobung Ende Mai 2001 zunächst etwa wöchentlich und dann 14-tägig mit einem Radlader umgesetzt. Dadurch, daß die Miete in der Zeit vom Februar 2001 bis Mai 2001 mehrmals umgesetzt worden ist, kann das Material als vergleichsweise gut homogenisiert betrachtet werden.

Die Beprobung der Nachrotte-Mieten mit den Gärresten aus Amiens durch das Labor für Abfallwirtschaft der Fachhochschulabteilung Hötter erfolgte ziemlich exakt 3 Monate, nach dem die Versuchsmieten aufgesetzt worden waren. Da zum Zeitpunkt der Probenahme erwogen wurde, das nachgerottete Material im Rahmen der Einbauversuche auf der Deponie auf eine Korngröße < 20 mm abzusieben, um die heizwertreiche Fraktion abzutrennen, wurde die Fraktion < 20 mm im Labor abgesiebt, um die Untersuchungen auf das „spätere Deponiegut“ zu konzentrieren.

4 Probenahme und Probenaufbereitung

4.1 Probenahme

Die Abfallablagerungsverordnung verweist für die Durchführung der Probenahme auf die LAGA-Richtlinie PN 98, 2001, „Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen“, die im Entwurf vorliegt, und deren Anwendung hier exemplarisch erläutert werden soll.

Die LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 (Entwurf), dient der Vereinheitlichung der Probenahme von festen und stichfesten Abfälle sowie abgelagerten Materialien im Rahmen der Prüfung zur stofflichen oder energetischen Verwertung bzw. zur Beseitigung.

Ziel der Probenahme ist die Gewinnung einer repräsentativen – oder besser, im Sinne der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001, einer abfallcharakterisierenden - Probe, also von Teilmengen, die zur Ermittlung charakteristischer Merkmale von Abfällen oder abgelagerten Materialien geeignet sind.

Bei der praktischen Durchführung der Probenahme sind die folgenden Arbeitsschritte bzw. Voruntersuchungen zu berücksichtigen:

- Überprüfung der Homogenität/Heterogenität/Inhomogenität
- Volumen-/Massenbestimmung
- Ermittlung der Größtkomponente
- Festlegung der Mindestanzahl an Einzel-, Misch- und Sammelproben
- Festlegung des Mindestvolumens der Einzelproben
- Verjüngung zur Laborprobe

Diese Arbeitsschritte werden am Beispiel der auf dem Gelände der Deponie Hannover beprobten Miete erläutert.

- Überprüfung der Homogenität/Heterogenität/Inhomogenität

Flüssige und pumpfähige Abfälle, sowie Abfälle, deren Homogenität durch Sichtkontrolle prüfbar ist (z.B. Stäube), gelten als homogen, alle anderen Abfälle als heterogen.

Bei der Beprobung ist auf organoleptisch erkennbare Inhomogenitäten zu achten. Unterschiedliche Teilchargen sind getrennt zu beproben.

Die Rottemiete wies eine weitgehend homogene Beschaffenheit auf, so daß keine Teilchargen differenziert beprobt werden mußten.

Tabelle 4: Orientierungswerte für Schüttdichten verschiedener Abfälle
(Auszüge aus LAGA-PN 98, 2001)

bis 0,5 Mg/m ³	bis 1,0 Mg/m ³	bis 1,5 Mg/m ³	bis 2,0 Mg/m ³	bis 2,5 Mg/m ³
Gemischte Siedlungsabfälle	Schlacken/Aschen	Bohrschlamm	Bodenaushub	Aluminiumoxid-Schlamm
Shredderleichtfraktion	Bau- und Abbruchabfälle	Lack-/Farbschäume	Straßenaufbruch	Bleihaltige Abfälle
Sperrige Abfälle	Straßenreinigungsabfälle	Abfälle aus Sandfängern	Bauschutt	Eisenstäube

Tabelle 5: Mindestanzahl der Einzel-/Misch-/Sammel- und Laborproben in
Abhängigkeit vom Prüfvolumen (Auszüge aus LAGA-PN 98, 2001)

Volumen der Grundmenge	Anzahl der Einzelproben	Anzahl der Mischproben	Anzahl der Sammelproben	Anzahl der Laborproben
bis 30 m ³	8	2	keine	2
bis 100 m ³	16	4	keine	4
bis 200 m ³	24	6	keine	6
bis 400 m ³	32	8	keine	8
bis 600 m ³	40	10	keine	10
bis 700 m ³	44	10 + (1)	1	11
bis 1000 m ³	56	10 + (4)	2	12

Tabelle 6: Mindestvolumen der Einzel- und Laborproben Abhängigkeit
von der Korngröße/Stückigkeit (Auszüge aus LAGA-PN 98, 2001)

Maximale Korngröße/ Stückigkeit [mm]	Mindestvolumen der Einzelprobe [L]	Mindestvolumen der Laborprobe [L]
≤ 2	0,5	1,0
> 2 bis ≤ 20	1,0	2,0
> 20 bis ≤ 50	2,0	4,0
> 50 bis ≤ 150	5,0	10,0
> 120	Stück = Einzelprobe	Stück = Einzelprobe

- Volumen- / Massenbestimmung

Die Anzahl der zu entnehmenden Proben richtet sich nach dem Volumen bzw. der Masse der Grundgesamtheit des zu untersuchenden Prüfgutes.

Die in Altwarmbüchen beprobte Miete hatte eine Basisfläche von ca. 10·20 m und eine Höhe von 2,20 m (Angaben der Stadt Hannover). Das Gesamtvolumen betrug ca. 340 m³, woraus mit einer Schüttdichte von 0,6 Mg/m³ eine Gesamtmasse von 200 Mg resultiert.

Die LAGA-Richtlinie PN 98 enthält Orientierungswerte für Schüttdichten verschiedener Abfälle. Tabelle 4 gibt einen Auszug wider.

- Ermittlung der Größtkomponente

Als Größtkomponente wird das überwiegend in einer Grundmenge vorkommende größte Korn bzw. Stück bezeichnet. Eventuell vorhandene einzelne größere Stücke oder in einem geringen Prozentsatz (< 5 Vol.-%) enthaltene gröbere Fraktionen werden nicht zur Bestimmung des Größtkomponentendurchmessers herangezogen.

Das Größtkorn auf der untersuchten Rottemiete hat einen Durchmesser von < 60 mm.

- Mindestanzahl an Einzel-, Misch- und Sammelproben

Die Begriffe Einzel-, Misch-, Sammel- und Laborproben sind wie folgt definiert:

- Einzelprobe: Probenmenge, die bei einem einzelnen Probenentnahmevergang entnommen wird. Sie ist örtlich und zeitlich eng auf eine Entnahmestelle begrenzt.
- Mischprobe (Sammelprobe): Eine Probe, die durch Vereinigen und Vermischen von Einzelproben (Mischproben) einer Gesamtmenge entsteht.
- Laborprobe: Für die Untersuchung im Labor aus einer Misch- oder Sammelprobe hergestellte Teilprobe. Aus ihr werden die Proben für Einzeluntersuchungen, z.B. für Analysen, entnommen.

Die Mindestanzahl der Einzel-, Misch-, Sammel- und Laborproben in Abhängigkeit vom Volumen der Grundmenge zeigt Tabelle 5.

Eine Mischprobe besteht aus 4 Einzelproben. Ab einem Volumen von 700 m³ können bei gleichbleibender Homogenität des Prüfgutes die jeweils

folgenden 3 Mischproben zu einer Sammelprobe zusammengefaßt werden. Die Anzahl der Misch- und Sammelproben entspricht der Anzahl der Laborproben, die ggf. verjüngt und ins Labor überführt werden

Das Arbeiten mit Sammelproben trägt nach den Erläuterungen der PN 98, 2001 der Tatsache Rechnung, daß z.B. bei produktionsspezifischen Abfällen oder Recyclingprozessen mit gleichbleibenden Qualitäten gerechnet werden kann. Wenn dokumentierte Vergleichsuntersuchungen die gleichbleibende Qualität des Prüfgutes zeigen, können je 300 m³ eine Sammelprobe auf Basis von 3 Mischproben zusammengefaßt werden.

Für ein Ablagerungsvolumen von 200 - 400 m³ ergibt sich nach der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 die Probenanzahl wie folgt:

- Anzahl der Einzelproben: 32
- Anzahl der Mischproben: 8
- Anzahl der Sammelproben: 0

Die Beprobung der Rottemiete erfolgte noch nach dem Entwurf der LAGA-Richtlinie PN 98, 2000 (Oktober 2000), die noch von einer Anzahl von 6 Einzelproben pro Mischprobe ausgegangen ist. Die Zahl der Mischproben ist in beiden Entwürfen der LAGA-Richtlinie identisch.

- Mindestvolumen der Einzelprobe

Das Mindestvolumen jeder Einzelprobe wird in Abhängigkeit von der maximalen Korngröße/Stückgröße gemäß Tabelle 6 festgelegt. Der Querschnitt des Probenahmegefäßes sollte mindestens den 2- bis 3-fachen Durchmesser der Größtkomponente aufweisen, bei großer Stückigkeit der Komponenten sollte das Behältnis mindestens ein Volumen von 10 L aufweisen.

Bei der Beprobung wurde ein Eimer (Volumen von 5 L) benutzt.

- Volumen der Laborprobe

Das Volumen der Laborprobe richtet sich gleichfalls nach der Größe des Einzelkorns und wird außerdem bestimmt durch die Anzahl der zu analysierenden Parameter und der benötigten Rückstellprobenmenge. Die Abfallablagerungsverordnung fordert eine Mindestprobenmenge von 1000 g bzw. 1000 mL; aus Tabelle 6 resultiert für ein Größtkorn von 60 mm eine Mindestgröße der Laborprobe von 10 L.

Die pro Mischprobe entnommenen 6 Einzelproben von jeweils 5 L wurden zu einer 30 L Mischprobe vereinigt und vollständig als Laborprobe in das Labor gebracht.

Das Probenahmeverfahren ist abhängig vom Anfallsort des Abfalls und weiteren Rahmenbedingungen, wie z.B. Abfallart und Fragestellung. Die LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 unterscheidet zwischen drei grundsätzlich unterschiedlichen Situationen:

- Probenahme aus ruhenden Abfällen (Haufwerksbeprobung)
- Probenahme aus bewegten Abfällen
- Probenahme aus Transportfahrzeugen und verpackten Materialien

Bei der Beprobung ruhender Schüttgüter ist zu beachten, daß der Schüttvorgang häufig mit einer Entmischung nach Korngröße, Dichte und Wassergehalt verbunden ist.

Proben ruhender Abfälle können dem Haufwerk entweder direkt entnommen werden, oder werden durch eine rasterartige Beprobung nach Ausbreitung des Materials auf einer ebenen Fläche gezogen.

Im Fall der Haufwerksbeprobung (wie er auch bei einer Rottemiete vorliegt) werden in der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 die folgenden Möglichkeiten aufgezeigt:

- Anlegen von Schürfschlitz
(Entnahme einer Mischprobe pro Schürfschlitz)
- Probenahme mittels Probenahmewerkzeug
(Bohrstock, Probenstecher, Probenahmespeer, Schneckenbohrer;
jeweils Entnahme einer Einzelprobe in unterschiedlichen Tiefen)
- Probenahme mittels Großgerät
(Bagger, Radlader; Entnahme von Einzelproben an den Seitenwänden)

Auf der Deponie Hannover wurden mit einem Radlader 4 Schürfe in der Miete angelegt. Anschließend wurden aus jeder Flanke eines Schurfs 6 Einzelproben à 5 L entnommen und zur 30 L Mischprobe vereinigt. Die Einzelproben wurden in unterschiedlicher Höhe der Schurfflanke entnommen.

4.2 Probenlagerung

Die Probenlagerung wird durch die Art der beprobten Abfälle sowie die vorgesehenen Analysen bestimmt. Die Probenlagerung muß sicherstellen, daß es während der Lagerungsdauer zu keinen die zu untersuchenden Eigenschaften verändernden Reaktionen kommt.

Bei Untersuchungen der Originalprobe – insbesondere Untersuchungen zur biologischen Stabilität – müssen Veränderungen der Probe infolge von Umsetzungsprozessen vermieden werden.

Die Vorgaben in der Ablagerungsverordnung und in der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 zu diesem Aspekt sind allerdings unterschiedlich:

- LAGA-Richtlinie PN 98, 2001:

Feste Abfallproben können nicht konserviert werden. Bei höheren Außentemperaturen müssen Kühlelemente und Polystyrolummantelungen eingesetzt werden, um den Verlust an flüchtigen Substanzen zu minimieren. Für Transport und Lagerung sind möglichst zwischen + 4°C und + 2°C sicherzustellen. Zur Bestimmung der Atmungsaktivität muß ein Luftraum im Behälter gelassen werden (Sauerstoffzehrung); die Proben sind innerhalb von Stunden zu bearbeiten (kein Einfrieren).

- Ablagerungsverordnung, 2001:

Anhang 4, Abschnitt 2.5.3: Innerhalb von 48 h nach der Probenahme müssen die Probenaufbereitungen und der Test gestartet sein. In diesem Zeitraum sind Temperaturen über 4 °C maximal 24 h zulässig. Ist diese Vorgehensweise nicht zu gewährleisten, so ist die Probe innerhalb von 24 h nach der Probenahme bei –18 °C bis – 20 °C einzufrieren. Das schonende Auftauen der Probe soll innerhalb von 24 h erfolgen, dabei darf die Temperatur 20°C nicht übersteigen.

Die Anforderungen der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 sind dabei als wünschenswert, jedoch nicht immer realisierbar zu betrachten. Bei einer größeren Anzahl von Proben ist ein Einfrieren der Proben häufig unvermeidlich, da die Laborkapazität für eine sofortige Verarbeitung aller Proben nicht ausreicht.

Da die laborübergreifenden Untersuchungen zur Bestimmung der Atmungsaktivität im Rahmen des Verbundvorhabens des BMBF (UMWELTBUNDESAMT, 1999) zur mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung zu der in der Ablagerungsverordnung festgelegten Verfahrensweise geführt haben, wird der besser handhabbaren Vorschrift in der Ablagerungsverordnung derzeit der Vorzug gegeben.

Die Laborproben, die auf der Deponie Hannover gewonnen wurden, wurden in Kunststoffbeutel gefüllt und unmittelbar nach Eingang im Labor eingefroren.

4.3 Probenaufbereitung

Die weitere Probenaufbereitung richtet sich nach den Anforderungen der nachfolgenden Analytik und erfolgt durch Probenteilung (bis zu einer Korngröße von 10 mm durch Kegeln und Vierteln) und Zerkleinerung bis auf die für die jeweilige Analyse erforderliche Korngröße. In der Tabelle 7 wird ein Überblick über die parameterspezifische Probenaufbereitung im Labor für Abfallwirtschaft der Fachhochschulabteilung Höxter gegeben, die den Forderungen der jeweiligen zugrunde

gelegten Untersuchungsrichtlinien entspricht, die einzelnen Aufbereitungsschritte und die jeweils verwendeten Geräte sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7: Parameterspezifische Probenaufbereitung im Labor für Abfallwirtschaft, Fachhochschulabteilung Hörter

Analysekontext	Parameter/Methode	Original- probe	Trock- nung	Korn- größe
Abfallzusammensetzung	Siebanalyse	x		Original
	Sortieranalyse	x		Original
Standarduntersuchungen	Wassergehalt	x		Original
	Glühverlust/Glührückstand		x	< 0,2
Feststoffanalysen	organischer Kohlenstoff		x	< 0,1
	Elementaranalyse (CHN)		x	< 0,1
	Schwermetalle		x	< 0,1
	organische Schadstoffe	material- und methodenabhängig		
Eluatanalysen	Standardelution	x		< 40
	Trogversuch	x		< 40
	Elution bei pH-stat	x		< 40
	Perkolation	x		< 40
Kompostierbarkeit	Selbsterhitzung	x		< 10
	C/N-Verhältnis		x	< 0,1
	Nährstoffgehalte		x	< 0,1
Biologische Stabilität	modifizierter Glühverlust		x	< 40
	Atmungsaktivität	x		< 10
	Gasbildung/Gärttest	x		< 10
Thermische Abfallbehandl.	Heizwert		x	< 0,1
	Flüchtige Bestandteile	material- und methodenabhängig		

Das Aufbereitungsschema für die Proben der mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfälle der Deponie Hannover zeigt die Abbildung 1. Bei jeder Laborprobe wurde die Fraktion < 20 mm untersucht, die Probe 1 auch im Original, um den Einfluß der Fraktion 20 – 40 mm mit hohen Kunststoffanteilen sowie den Rückständen der Zentrifuge, die als „schwarze Klumpen“ vorlagen, zu erfassen.

Nach der Herstellung der Analysenproben (Originalmaterial und Material < 20 mm) war die weitere Behandlung der beiden Analysenproben identisch.

Tabelle 8: Aufbereitungsschritte für Laborproben von Restabfällen
(FG Abfallwirtschaft und Deponietechnik)

Zerkleinerungsstufe	grob	mittel	fein
Partikelgröße (Endgröße)	< 10 mm	< 1 mm	< 0,1 mm
Zerkleinerungsgerät	FRITSCH Labor-Granulator	RETSCH SM 2000	FRITSCH Rotor-Schnellmühle
Mühlenart (Firmenspezifikation)	Reiß- u. Brechmühle	Schneidmühle	Rotor-Schnellmühle
Arbeitsprinzip	Hammermühle	Schneidmühle	-
Zerkleinerungsschritte ¹⁾	20 / 10 / 5 mm	2,0 / 1,0 / 0,25 mm	0,2 / 0,12 / 0,08 mm
Probenteilung	Riffelteiler	Drehprobenteiler	Drehprobenteiler
Mindestmenge ²⁾	5 kg	500 g	50 g

¹⁾ Arbeitsbereiche, abhängig von der Probenzusammensetzung

²⁾ Eingangs menge, abhängig von den geplanten Analysen

Das Material wurde durch Kegeln und Vierteln erneut geteilt und für die einzelnen Untersuchungen wie folgt aufbereitet:

- Auslaugversuche: Originalmaterial,
ggf. Zerkleinern der Fraktion > 40 mm
- Biologische Stabilität: Originalmaterial,
Zerkleinern der Fraktion > 10 mm
- Feststoffanalysen getrocknetes Material,
stufenweises Zerkleinern bis auf 0,1 mm

Bei der Zerkleinerung der Proben für die Auslaugversuche und die Untersuchung der biologischen Stabilität ist zu beachten, daß nur die Fraktion oberhalb des jeweils möglichen Größtkorndurchmessers zerkleinert wird, um eine übermäßige Zerkleinerung aller Bestandteile der Probe zu vermeiden. Die Proben werden deshalb abgesiebt, die Grobfraction wird zerkleinert und anschließend der Feinfraction wieder zugegeben. Danach ist die Probe zu homogenisieren. Eventuelle Störstoffe – Eisen, Steine etc. – können ausgelesen werden. Ihr Anteil ist bei dem Bezug der Ergebnisse auf die Ausgangsmasse zu berücksichtigen.

Die Ablagerungsverordnung sieht für die Parameter AT₄ und GB₂₁ allerdings vor, die Probe in ihrer Gesamtheit auf < 10 mm zu zerkleinern, ohne jedoch Vorgaben in Hinblick auf die Vorgehensweise bei der Zerkleinerung zu machen, wodurch Unterschiede in der Probenaufbereitung (Mahlfineinheit, Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche) unvermeidbar sind.

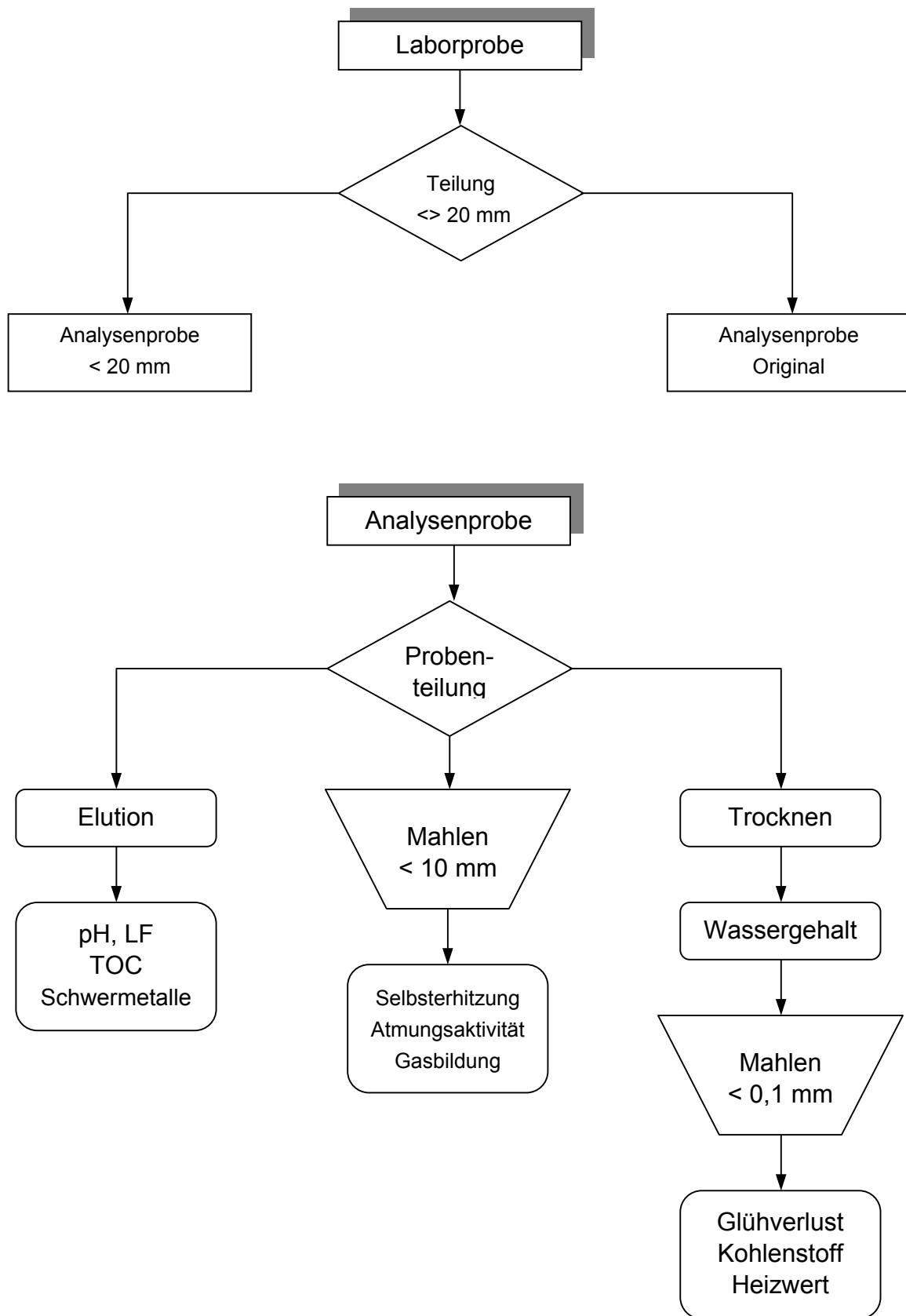


Abbildung 1: Ablaufschema der Probenaufbereitung für die mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfälle der Deponie Hannover

5 Untersuchung der Ablagerungseigenschaften

5.1 Übersicht

Nachfolgend werden die für die Beurteilung der Ablagerungseigenschaften wesentlichen Analysen und Analyseergebnisse dargestellt. Bei den Parametern Atmungsaktivität und Gärtest wird auch näher auf die Auswertungsmethodik eingegangen, die in der Ablagerungsverordnung explizit geregelt wird. Ergänzend wird der aus der Kompostierungstechnik bekannte Selbsterhitzungsversuch vorgestellt, der ein einfacher und robuster Test zur Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit ist. Die durchgeführten Untersuchungen sind vollständig bei RAMKE/VOLLMERING, 2001 dokumentiert.

Die Probenbezeichnungen orientieren sich an den Probenahmestellen. Die erste Nummer einer Probenbezeichnung steht für den Schurf, dem die Probe entnommen wurde, die zweite Nummer für die Flanke (1 = links, 2 = rechts). Ferner wird immer die untersuchte Fraktion angegeben (Originalprobe oder Probenmaterial < 20 mm). Im Vordergrund der Untersuchungen steht die im Rahmen der Einbauversuche ursprünglich für die spätere Deponierung vorgesehene Fraktion < 20 mm. Ein Vergleich des Originalmaterials und der Fraktion < 20 mm erfolgt nach der Darstellung der Einzeluntersuchungen.

In Hinblick auf die Beurteilung der Repräsentativität der Probenahme und der Untersuchungsmethoden werden jeweils alle Ergebnisse tabellarisch zusammengestellt und die kennzeichnenden Größen Mittelwert und Standardabweichung ausgewiesen oder aber in Form von Diagrammen dokumentiert.

5.2 Wassergehalte und Korngrößenverteilung

Die Wassergehalte von Abfallproben werden durch Trocknung bei 105°C bestimmt. Im Labor für Abfallwirtschaft werden Trockenschränke verwendet, die Bleche mit Abmessungen von ca. 45-55 cm aufnehmen. Hierdurch können vergleichsweise große Abfallproben untersucht werden, ohne die Probe aufteilen zu müssen. Zur Untersuchung der MBV-Abfälle aus Hannover wurden etwa 5 L Material aufgegeben.

Die Wassergehalte der Fraktion < 20 mm wurden an den 8 Teilproben bestimmt. Der mittlere Wassergehalt beträgt ca. 39 % FS (Feuchtsubstanz) und liegt damit in einem für das Ende der Nachrottephase typischen Bereich. Die Unterschiede der Wassergehalte sind relativ gering. Die Spanne reicht von 38,2 % bis 40,2 % FS, die Standardabweichung beträgt 0,7 % FS oder 1,8 % des Mittelwerts (Variationskoeffizient). Dies deutet auf homogene Verhältnisse in der beprobten Miete hin.

Von der Probe „Schurf 1“ wurde an einer Teilprobe außerdem die Korngrößenverteilung des mechanisch-biologisch vorbehandelten Materials bestimmt. Eine Abtrennung der Fraktion > 40 mm hätte eine Verringerung der abzulagernden Trockenmasse von 1,7 % zur Folge, eine Abtrennung der Fraktion > 20 mm von etwa 15 % des Outputs der mechanisch-biologischen Vorbehandlung.

5.3 Glühverlust und organischer Kohlenstoff

Der Glühverlust wird durch Glühen bis zur Gewichtskonstanz bei 550°C ermittelt. Der Gesamtkohlenstoffgehalt wird im Labor für Abfallwirtschaft mit einem Gerät von STRÖHLEIN durch Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom bei 1200 °C und anschließende volumetrische Bestimmung des freigesetzten CO₂ (Absorption in Lauge) analysiert. Der anorganische Kohlenstoffgehalt wird durch volumetrische CO₂-Bestimmung nach Austreiben der Carbonate mit Säure bestimmt. Der organische Kohlenstoffgehalt ergibt sich durch Differenzbildung von Gesamtkohlenstoffgehalt und anorganischem Kohlenstoff.

Die Methode von STRÖHLEIN erlaubt den Einsatz von relativ großen Probemengen. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 20 % können ca. 0,2 g Probe eingewogen werden. Dies stellt im Vergleich zu einer Elementaranalyse mit einem üblichen Gerät einen etwa 20-fach höheren Wert dar, wodurch die Repräsentativität einer Analyse wesentlich ansteigt.

In Tabelle 9 sind die Ergebnisse der Glühverlustbestimmungen zusammengestellt, in Tabelle 10 die Ergebnisse der Kohlenstoffbestimmungen.

Für den Glühverlust werden in der DIN-Norm 38414, Teil 3, 1985 keine Angaben zur Anzahl der Mehrfachbestimmungen und zum Umgang mit Differenzen zwischen den Mehrfachbestimmungen einer Probe gemacht, für die Bestimmung des Kohlenstoffs gilt nach DIN EN 13137, 1998 jedoch folgendes:

„Die Messungen werden sowohl für TC als auch für TIC jeweils mindestens zweimal durchgeführt. Die Differenz der Doppelbestimmung sollte 10 % des Mittelwertes sein. Ist dies nicht der Fall, ist mindestens eine weitere Bestimmung notwendig; der Variationskoeffizient sollte dann 10 % sein. Ist dies nicht der Fall, so ist der Variationskoeffizient mit dem Ergebnis anzugeben.“

Der Glühverlust wurde an zwei Parallelproben bestimmt, die Gesamtkohlenstoffgehalte an 3 Parallelproben, die anorganischen Kohlenstoffgehalte an vier Parallelproben.

Der Glühverlust beträgt im Mittel aller Proben 38,7 % TS (Trockensubstanz). Die Standardabweichung beträgt 1,6 % TS, der Variationskoeffizient (die auf den Mittelwert bezogene Standardabweichung) damit 4,2 % vom Mittelwert. Dies bestätigt die Feststellung, daß die untersuchte Miete relativ homogen ist. Die absolute Höhe des Glühverlustes liegt in einer für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle nach der Nachrotte durchaus üblichen Größenordnung.

Die Glühverlustbestimmungen ergaben nur geringe Abweichungen zwischen den beiden Analysen einer Analysenprobe. Bezogen auf den Mittelwert lagen die Differenzen zwischen einer Analyse und dem Mittelwert unter 2,5 % des Mittelwertes, im Durchschnitt um 1,2 % des Mittelwertes.

Tabelle 9: Glühverluste der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

Probe	Fraktion	Einheit	Analyse 1	Analyse 2	Mittelwert
Probe 1.1	< 20	% TS	37,2	37,6	37,4
Probe 1.2	< 20	% TS	39,2	39,0	39,1
Probe 2.1	< 20	% TS	39,9	40,2	40,1
Probe 2.2	< 20	% TS	40,7	39,3	40,0
Probe 3.1	< 20	% TS	38,7	38,0	38,4
Probe 3.2	< 20	% TS	39,3	41,2	40,3
Probe 4.1	< 20	% TS	35,0	35,9	35,5
Probe 4.2	< 20	% TS	38,0	39,9	39,0
Mittelwert	< 20	% TS			38,7
Standardabweichung		% TS			1,6
Variationskoeffizient		% \bar{x}			4,2

Tabelle 10: Kohlenstoffgehalte der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

Probe	Fraktion	Einheit	C _{ges}	C _{anorg}	C _{org}
Probe 1.1	< 20	% TS	21,9	1,44	20,4
Probe 1.2	< 20	% TS	21,9	1,40	20,5
Probe 2.1	< 20	% TS	20,6	1,40	19,2
Probe 2.2	< 20	% TS	20,4	1,42	19,0
Probe 3.1	< 20	% TS	20,1	1,44	18,6
Probe 3.2	< 20	% TS	21,2	1,37 ¹⁾	19,9
Probe 4.1	< 20	% TS	19,8	1,30	18,5
Probe 4.2	< 20	% TS	23,0 ²⁾	1,50	21,5
Mittelwert	< 20	% TS	21,1	1,41	19,7
Standardabweichung		% TS	1,1	0,06	1,1
Variationskoeffizient		% \bar{x}	5,2	4,2	5,4

1) Variationskoeffizient 15 %

2) Variationskoeffizient 12 %

Hieraus kann – da die Analysenmethode selbst relativ unempfindlich ist - die Schlußfolgerung gezogen werden, daß die gewählte Art der Probenaufbereitung für diesen Zweck ausreichend ist. Auch eine Doppelbestimmung zur Bestimmung des Glühverlustes ist – sofern es nicht zu gravierenden Differenzen zwischen den Einzelwerten kommt - hinreichend.

Etwas anders verhält es sich bei der Bestimmung des organischen Kohlenstoffgehaltes, bei der es offensichtlich schwieriger ist, die Abweichungen innerhalb der Mehrfachbestimmungen gering zu halten (geringere Einwaage), und die gleichzeitig zur Kontrolle der Einhaltung eines Zuordnungswertes (TOC im Feststoff) dient.

Der Mittelwert des organischen Kohlenstoffgehaltes liegt bei 19,7 % TS, die Standardabweichung aller untersuchten Proben beträgt 1,1 % TS, der Variationskoeffizient 5,4 % des Mittelwertes. Die Variationskoeffizienten der Bestimmungen von Gesamtkohlenstoff und anorganischem Kohlenstoff liegen bei 5,2 bzw. 4,2 %.

Mit einem durchschnittlichen Gehalt des organischen Kohlenstoffs von 19,7 % wird der Zuordnungswert für den TOC (Feststoff) für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle, der bei 18 % TS festgesetzt wurde, überschritten. Bezogen auf den Grenzwert von $\text{TOC} \leq 21 \%$ TS für Kontrollanalysen des Deponiebetreibers wären die Vorgaben der Abfallablagerungsverordnung allerdings noch eingehalten.

Bei einer Analyse der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle durch den Betreiber einer Anlage gilt die Regel, daß die Zuordnungswerte noch eingehalten sind, wenn der 80% Perzentilwert des jeweiligen Parameters den Grenzwert für Kontrollanalysen nicht überschreitet und der Median aller Meßwerte der letzten zwölf Monate den entsprechenden Zuordnungswert eingehalten hat.

Der Bezug für den Perzentilwert ist in der Ablagerungsverordnung nicht völlig eindeutig. Bei einem Bezug auf die letzten Untersuchungen würde die „4 von 5 Regel“ gelten, d.h., daß bei einer Überschreitung des jeweiligen Grenzwertes dieser Grenzwert bei den vorausgegangenen 4 Analysen noch eingehalten worden sein muß.

Bei einem Bezug auf die einzelne Untersuchung müßten die jeweils zu einem Termin bzw. von einer Charge untersuchten Mischproben zur Bildung des 80%-Perzentilwertes herangezogen werden. In diesem Fall liegt der 80%-Perzentilwert der hier untersuchten Mischproben bei 20,5 %, der Grenzwert ist damit nicht überschritten, und die Einhaltung des Zuordnungswertes wäre bei Erfüllung auch der zweiten Prämisse (Medianwert) gegeben.

Diese Bewertung der Analysenergebnisse zeigt, daß bei der Bestimmung des TOC als Zuordnungswert die Frage der Genauigkeit und Repräsentativität der Analyse von größerer Bedeutung sein wird als im Fall des Glühverlustes. In der Abbildung 2 sind deshalb die Spannweiten und Mittelwerte der Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs und des anorganischen Kohlenstoffgehaltes aufgetragen.

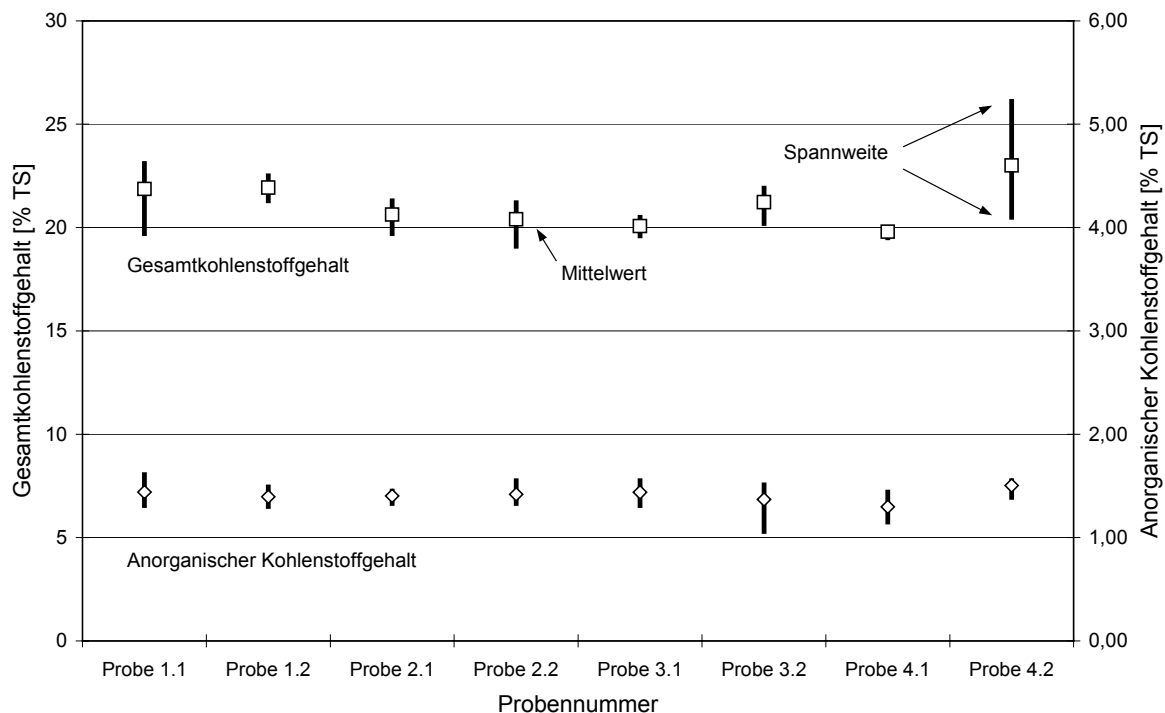


Abbildung 2: Spannweiten und Mittelwerte der Kohlenstoffanalysen der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

Die untersuchten Proben zeigen beim Gesamtkohlenstoff Abweichungen (zwischen dem kleinsten und dem größten Wert einer Mehrfachbestimmung) bis zu 5,5 % TS, bezogen auf den Mittelwert betragen die maximalen Differenzen zwischen einem Analysenwert und dem Mittelwert im Durchschnitt 5,4 % des Mittelwertes, in zwei Fällen um bzw. über 10 %. Der Variationskoeffizient der Mehrfachbestimmungen lag im Durchschnitt bei 5,2 %, im Maximum bei 12 % des jeweiligen Mittelwertes der Mehrfachbestimmung einer Analysenprobe.

In einer nachgeschalteten Analyse wurden die beiden „Ausreißer“, d.h. die beiden Einzelbestimmungen mit den höchsten Differenzen zum Mittelwert der jeweiligen Mehrfachbestimmung (Variationskoeffizienten um bzw. über 10 %) eliminiert und durch die neuen Werte ersetzt. Da die beiden Ausreißer gegensinnig abwichen (zu hoch und zu niedrig), ergab sich der Gesamtkohlenstoffgehalt nach der Korrektur im Mittel wieder bei 21,1 %, der Variationskoeffizient aller Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen verringerte sich jedoch auf 5,0 % (Variationskoeffizient TOC: 5,2 %).

Bei der Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffgehaltes sind die absoluten Differenzen – entsprechend den geringeren Gesamtgehalten – niedriger, die bezogenen Differenzen jedoch höher. Die mittlere absolute Abweichung zwischen niedrigstem und höchstem Wert beträgt ca. 0,3 % TS, bezogen auf den Mittelwert lagen die maximalen Differenzen zwischen einem Analysenwert und dem Mittelwert der Mehrfachbestimmung durchschnittlich bei 8,5 %. Der mittlere Variationskoeffizient der Mehrfachbestimmungen betrug bei der Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs 7,9 % der Mittelwerte. Der maximale Variationskoeffizient einer

„Vierfachbestimmung“ betrug 15 % (Probe 3.2). Wenn der am meisten vom Mittelwert abweichende Einzelwert in dieser Mehrfachbestimmung verworfen wird, verringert sich bei dieser Mehrfachbestimmung der Variationskoeffizient auf 2,7 %. In der Folge steigt der Mittelwert des anorganischen Kohlenstoffgehaltes aller untersuchten Mischproben jedoch nur geringfügig von 1,41 % TS auf 1,42 % TS.

An diesem Beispiel wird deutlich, daß es unabdingbar ist, in alle Analysevorschriften Vorgaben in Hinblick auf die erforderliche Anzahl der Mehrfachbestimmungen sowie akzeptable Abweichungen aufzunehmen. Darüber hinaus wäre es wünschenswert, das Vorgehen zur Elimination von Ausreißern näher zu definieren.

Für die Kohlenstoffbestimmung (Gesamtkohlenstoff und anorganischer Kohlenstoff) wird nach den Ergebnissen dieser hier dargestellten Untersuchungen bis auf weiteres in Anlehnung an die Vorgaben der Abfallablagerungsverordnung für den AT₄ und den GB₂₁ wie folgt verfahren:

- Anzahl der Mehrfachbestimmungen: 3
- zulässiger Variationskoeffizient: 10 %
- Elimination von Ausreißern: Differenz zum Mittelwert > 10 %

Wenn bei einer Dreifachbestimmung ein Ausreißer zu eliminieren ist, wird eine weitere Einzelbestimmung durchgeführt.

5.4 Selbsterhitzungsversuch

Der Selbsterhitzungsversuch basiert auf der durch die Tätigkeit von Mikroorganismen beim biologischen Abbau organischen Materials verursachten Freisetzung von Wärme. Die Temperaturerhöhung unter standardisierten Bedingungen (im DEWAR-Gefäß) dient als Maß für die Kompostierbarkeit bzw. die biologische Abbaubarkeit. Der Selbsterhitzungstest ist als orientierender Test im Labor anzusehen. Bei der Untersuchung von Komposten liefert die Selbsterhitzungsfähigkeit eine Aussage über den Rottegrad (siehe Tabelle 11), bei der Beurteilung der biologischen Stabilität von Restabfällen liefert der Versuch ohne großen apparativen Aufwand einen ersten Anhaltspunkt für das Material.

Der Selbsterhitzungsversuch muß bei einem optimalen (und standardisierten) Wassergehalt der Proben durchgeführt werden. Zu trockenes oder zu feuchtes Probenmaterial führt zu einer Unterschätzung der Selbsterhitzungsfähigkeit. Mittels der sogenannten Faustprobe kann ein an die Wasserkapazität der jeweiligen Probe angepaßter, optimaler Wassergehalt eingestellt werden.

Die Abbildung 3 zeigt die Temperaturverläufe im Selbsterhitzungsversuch von 2 Analysenproben des mechanisch-biologisch vorbehandelten Materials aus Hannover (Schurf 1.2) sowie zum Vergleich von 2 Analysenproben der Fraktion < 10 mm von Restabfällen aus Haushaltungen (Kreis Hörter, Frühjahr 2001).

Tabelle 11: Einteilung der Rottegrade entsprechend den Maximaltemperaturen im Selbsterhitzungsversuch (n. BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST, 1998)

Rottegrad	T_{\max} [°C]	Produktbezeichnung
I	> 60	Kompostrohstoff
II	50,1 – 60,0	Frischkompost
III	40,1 – 50,0	Frischkompost
IV	30,1 – 40,0	Fertigkompost
V	≤ 30	Fertigkompost

Die Temperaturverläufe jeweils beider Parallelansätze sind sehr ähnlich, was auf die gute Reproduzierbarkeit der mit diesem Verfahren erzielbaren Ergebnisse hinweist. Die Feinfraktion des Restabfalls erreicht Temperaturen bis zu 65 °C (entsprechend einem Kompostrohstoff), das MBA-Material aus Hannover zeigt dagegen praktisch keinen nennenswerten Temperaturanstieg und kann dem Rottegrad V (Fertigkompost) zugeordnet werden. Dieser Test deutet darauf hin, daß das MBA-Material weitgehend stabilisiert ist.

Der Selbsterhitzungsversuch läßt zwar keine absolute Aussage über den Grad der Stabilisierung zu, ist aber zuverlässig, einfach zu handhaben und kostengünstig und könnte deshalb für Entwicklungsländer eine interessante Methode sein.

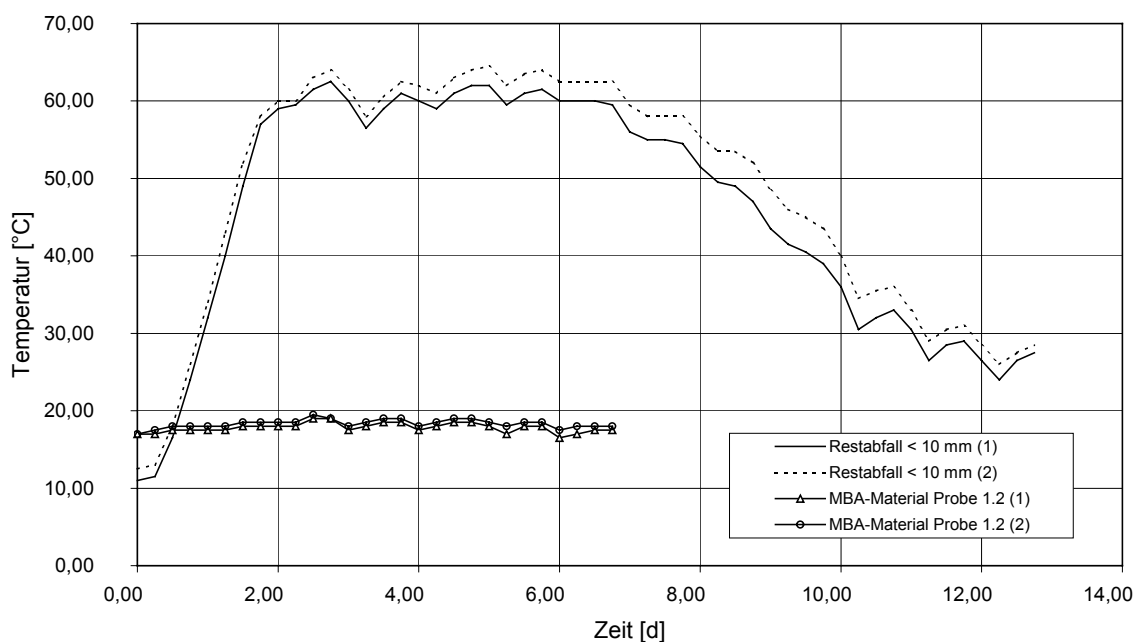


Abbildung 3: Temperaturverläufe im Selbsterhitzungsversuch von Restabfall (Fraktion < 10 mm) und MBA-Material Hannover (< 20 mm)

5.5 Atmungsaktivität

Die Atmungsaktivität ist ein Maß für die biologische Abbaubarkeit oder biologische Stabilität einer Abfallprobe. Die Größe AT_4 bezeichnet den spezifischen Sauerstoffverbrauch einer Probe nach 4 Tagen.

Die Bestimmung des AT_4 wird – basierend auf den Ergebnissen des BMBF-Verbundvorhabens „Mechanisch-biologische Restabfallbehandlung“ (siehe UMWELT-BUNDESAMT, 1999) detailliert im Anhang 4 der Abfallablagerungsverordnung geregelt, da bisher keine anderen Richtlinien (DIN oder LAGA) zur Verfügung stehen.

Die Atmungsaktivität wird im Sapro-maten, Respiromaten oder einem gleichwertigen Gerät bei einer Temperatur von 20°C an der feuchten Originalprobe, die auf < 10 mm zerkleinert wurde, gemessen. Vor der Messung ist nach der Abfallablagerungsverordnung der für die Untersuchung maßgebliche Wassergehalt mittels Filternutsche, Saugflasche und Vakuumpumpe zu bestimmen, wobei im Grundsatz der Wassergehalt bei einem Unterdruck von 100.000 Pa (= 1.000 hPa, pF = 3,0) gemessen wird. Die Proben werden in drei Parallelansätzen untersucht.

Im Labor für Abfallwirtschaft der Fachhochschulabteilung Höxter wird das SENSOMAT-SYSTEM der Firma AQUALYTIC verwendet. Das Meßsystem basiert auf der Messung des Unterdrucks, der entsteht, wenn das bei aeroben Umsetzungsprozessen produzierte CO_2 in einem geschlossenen Meßgefäß absorbiert wird (z.B. in KOH). Das einfach zu bedienende und relativ kostengünstige Meßsystem besteht aus der Probenflasche (für die Untersuchung von Abfallproben in der Regel mit einem Volumen von 2 L), einem Adapter zur Aufnahme des CO_2 -Absorbers und dem Meßkopf. Der Meßkopf enthält ein Digitalmanometer sowie einen Meßwert-Speicher und ist über eine Infrarot-Schnittstelle mit einem tragbaren Steuergerät verbunden. Mit dem tragbaren Steuergerät werden die Meßköpfe programmiert und die Daten der Meßstellen abgefragt. Die Ergebnisse einschließlich der Verlaufskurven können auf dem Steuergerät angezeigt, aber auch auf einen PC übertragen werden.

Die Anwendbarkeit des Systems zur Bestimmung der Atmungsaktivität mechanisch-biologisch vorbehandelter Restabfälle wurde in Untersuchungen des ISAH (Universität Hannover) bestätigt (siehe ROBERTZ/VON FELDE, 1999).

Bedingt durch das beschränkte Luftvolumen in der Probenflasche sowie die limitierte Absorptionskapazität ist der Meßbereich bei einer Probenmasse von 40 g auf AT_4 -Werte von 0 - 30 mg O_2 /g TS beschränkt. Durch Wiederbelüftung und Austausch des Absorptionsmittels kann der Meßbereich entsprechend erweitert werden.

Die Abbildung 4 zeigt die Verläufe der Druckdifferenzen in 2 · 3 Parallelproben der Probe 1.1 über der Zeitachse, die in Tage eingeteilt wurde (1440 min/d). Es wurden 3 · 40 g und 3 · 80 g Material mit einem Wassergehalt von ca. 40 % eingewogen. Die Druckmessungen wurden alle 24 Minuten vorgenommen, die Messung insgesamt bis zu 6 Tagen durchgeführt.

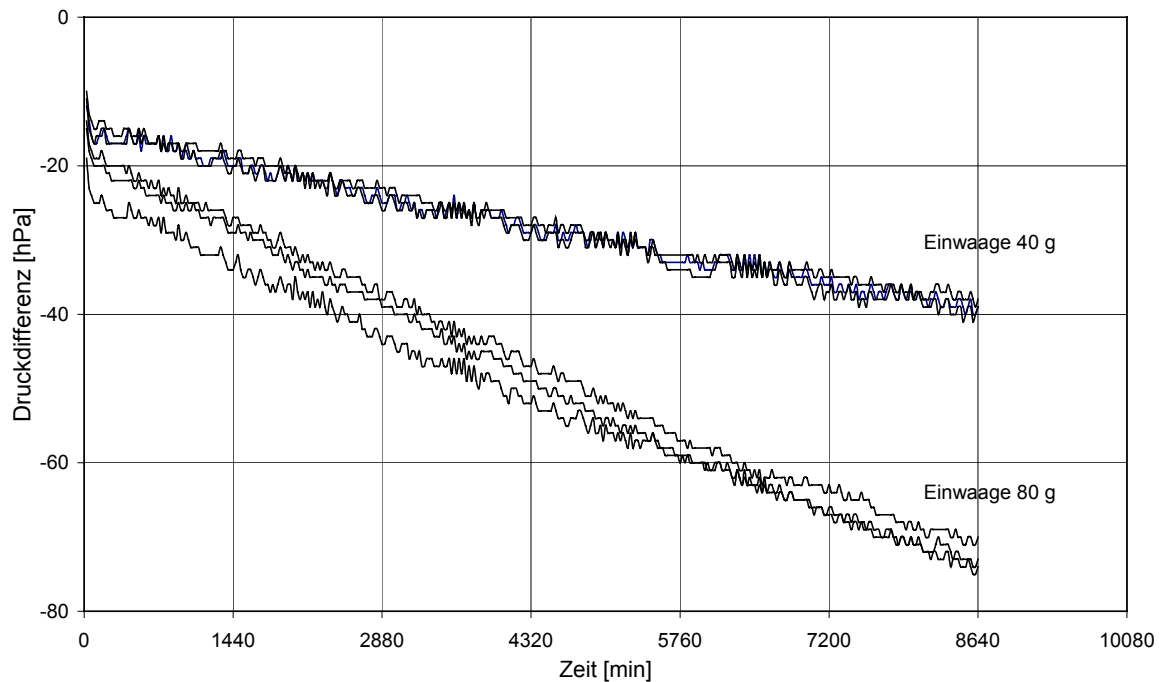


Abbildung 4: Verläufe der Druckdifferenzen bei der Bestimmung der Atmungsaktivität des MBA-Materials Hannover (Schurf 1.1, < 20 mm)

Nach frühestens 3 h, eher nach 6 h hat sich das thermische Gleichgewicht eingestellt, und die folgenden Verläufe der Druckdifferenzen sind für die jeweiligen Einwaagemengen sehr ähnlich. Kleinere Schwankungen sind auf geringe Temperaturdifferenzen zwischen zwei Messungen zurückzuführen, die sich auf den Druck innerhalb des Meßsystems auswirken.

Der Sauerstoffverbrauch – bzw. hier der im System gemessene Unterdruck – verläuft in allen Fällen weitgehend linear und flacht erst nach ca. 4 Tagen etwas ab. Auch ausgeprägte Anfangsphasen sind nicht erkennbar.

Die Ähnlichkeit der Kurvenverläufe sowie die übereinstimmende absolute Höhe des Sauerstoffverbrauchs lassen den Schluß zu, daß die angewendete Technik der Probenahme und Probenaufbereitung auch für die biologischen Tests zu repräsentativen (abfallcharakterisierenden) Teilproben führt.

Bei der Auswertung der Versuche ist gemäß den Vorgaben des Anhangs 4 der Abfallablagereungsverordnung die anfängliche lag-Phase zu berücksichtigen. Die Auswertung wird deshalb in mehreren Schritten vorgenommen:

- stündliche (oder kürzere) Erfassung der Meßwerte
- Bildung von 3-Stunden Mittelwerten
- Auftragen der Meßwerte über der Zeitachse (bzw. der summierten Sauerstoffverbrauchswerte)

- Bestimmung der größten Steigung des Sauerstoffverbrauchs
- Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs zu diesem Zeitpunkt (OV_{\max})
- Bestimmung des Zeitpunkts von 25-% des Sauerstoffverbrauchs OV_{\max}

Der Zeitpunkt, wenn der mittlere Sauerstoffverbrauch 25 % des Wertes beträgt, der sich als 3-Stunden-Mittelwert im Bereich der größten Steigung des Sauerstoffverbrauches ergibt, wird als Ende der lag-Phase definiert. Die Atmungsaktivität wird dann als Sauerstoffverbrauch in den folgenden 4 Tagen bestimmt.

Bei der Übertragung der in der Probenflasche gemessenen Unterdrücke auf einen PC kann die Auswertung gemäß den obigen Vorgaben in einem Tabellenkalkulationsprogramm vorgenommen werden. Anstelle des Sauerstoffverbrauchs werden die Unterdrücke für die Bestimmung der lag-Phase verwendet.

Allerdings ist die Definition des Endes der lag-Phase bei einem von Anfang an weitgehend linearen Anstieg des Sauerstoffverbrauchs (bzw. der gemessenen Unterdrücke) schwierig bzw. wenig aussagefähig, so daß im Labor für Abfallwirtschaft dann darauf verzichtet wird, wenn keine signifikante lag-Phase erkennbar wird. Unproblematischer und besser nachvollziehbar ist unter diesen Bedingungen die Festlegung des Beginns der Messung, wenn sich das thermische Gleichgewicht eingestellt hat (frühestens nach 3 Stunden, im Fall von Abb. 4 eher nach 6 Stunden).

Für die Angabe der Ergebnisse sowie den Umgang mit Ausreißern gilt nach der Abfallablagerversordnung folgendes:

- das Ergebnis wird mit zwei signifikanten Stellen in mg O₂ je g TS anzugeben
- es sind der Mittelwert und die Standardabweichung anzugeben
- weicht ein einzelner Wert um mehr als 20 % vom Mittelwert ab, so ist der Wert als Ausreißer zu eliminieren
- der neue Mittelwert wird aus den 2 verbleibenden Werten berechnet

Die Ergebnisse der Messungen der Atmungsaktivität an den mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen aus Hannover sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Neben den Angaben zur Atmungsaktivität wurden auch die Einwaage sowie die eingestellten Wassergehalte (die allerdings noch nicht nach dem o.g. Verfahren bestimmt wurden) aufgeführt.

Die Atmungsaktivität der Fraktion < 20 mm liegt im Mittel aller untersuchten Mischproben bei knapp 2,0 mg O₂/g TS und damit deutlich unterhalb des Zuordnungswertes von 5 mg O₂/g TS. Das mechanisch-biologisch vorbehandelte Material aus Hannover kann damit als weitgehend stabilisiert bezeichnet werden.

Die Standardabweichung aller Mittelwerte der Mehrfachbestimmungen beträgt 0,32 mg O₂/g TS, der Variationskoeffizient 17,2 %. Dieser vergleichsweise hohe Variationskoeffizient ist vor dem Hintergrund zu bewerten, daß die Variations-

koeffizienten der Mehrfachbestimmungen an einer Probe im Mittel bei 4,3 % des Mittelwertes der Mehrfachbestimmung liegen und keine Ausreißer eliminiert werden mußten. Die maximale Abweichung zwischen einer Einzelanalyse und dem Mittelwert innerhalb einer Mehrfachbestimmung ist in Tabelle 12 gleichfalls angegeben. Sie betrug – wiederum bezogen auf die jeweiligen Mittelwerte – im Durchschnitt etwa 4 % und im Maximum knapp 7 %.

Die geringen Variationskoeffizienten der Mehrfachbestimmungen bestätigen die schon aus der Darstellung der Verläufe der Druckdifferenzen (Abb. 4) abgeleitete Erkenntnis, daß die Schritte Probenahme und Probenaufbereitung zu relativ homogenen Analyseproben führt. Ferner kann geschlossen werden, daß das Verfahren zur Bestimmung der Atmungsaktivität für ein biologisches Verfahren ungewöhnlich gut reproduzierbare Ergebnisse liefert (Wiederholungsmessungen an Probe 1.1)

Der hohe Variationskoeffizient der Mittelwerte der Atmungsaktivität aller untersuchten Proben erklärt sich dadurch, daß die Proben 1.2 und 2.1 eine signifikant geringere Atmungsaktivität haben als die übrigen Proben.

In Ergänzung zur bisherigen Praxis wird im Labor für Abfallwirtschaft außerdem künftig zur Bestimmung der Atmungsaktivität der Wassergehalt auch dann analog der von der Ablagerungsverordnung vorgegebenen Methode eingestellt, wenn die Wassergehalte in einem günstigen Bereich liegen, um durchgängig standardisierte Bedingungen zu schaffen.

Probe	Einwaage	Wassergehalt	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Mittelwert	Standardabweichung	Variationskoeffizient	max. Abweichung
	[g]	[% FS]	[mg O ₂ /g TS]	[mg O ₂ /g TS]	[mg O ₂ /g TS]	[mg O ₂ /g TS]	[mg O ₂ /g TS]	[%]	[%]
Probe 1.1	40,0	40,2	1,9	1,9	2,0	1,9	0,07	3,68	3,98
Probe 1.1	80,0	40,2	2,1	1,9	2,0	2,0	0,12	6,06	6,84
Probe 1.1	40,0	40,8	2,1	2,2		2,2	0,04	1,96	1,38
Probe 1.2	40,0	37,9	1,4	1,4	1,5	1,4	0,07	4,62	4,93
Probe 2.1	40,0	39,6	1,2	1,1	1,2	1,2	0,07	6,08	6,57
Probe 2.2	40,0	40,1	2,1	1,8		1,9	0,17	8,75	6,19
Probe 3.1	40,0	38,6	1,8	1,9	1,9	1,9	0,05	2,63	3,02
Probe 3.2	40,0	39,6	2,1	2,2	2,2	2,2	0,04	1,75	2,00
Probe 4.1	40,0	40,0	2,0	1,9		2,0	0,05	2,53	1,79
Probe 4.2	40,0	38,2	1,9	2,0		2,0	0,09	4,65	3,29
Mittelwert						1,90	0,08	4,27	4,00
Standardabweichung						0,32			
Variationskoeffizient						17,15			

Tabelle 12: Atmungsaktivitäten der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

5.6 Gärtest

Ebenso wie die Bestimmung der Atmungsaktivität dient die Messung der Gasbildungsrate innerhalb von 21 Tagen (GB_{21}) der Bewertung der biologischen Stabilität mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle.

Der sogenannte Gärtest wurde auf der Grundlage des DIN Verfahrens DIN 38114 – Teil 8 (DEV S8) zur Untersuchung von Schlämmen im Rahmen des Verbundvorhabens zur mechanisch-biologischen Restabfallbehandlung (UMWELTBUNDESAMT, 1999) weiterentwickelt.

Die Bestimmung der Faulgasproduktion eines Schlammes im Labormaßstab gibt Aufschluß über die anaerobe Abbaubarkeit des Schlammes und damit über das Faulverhalten. Bei der Untersuchung von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen soll das Gasbildungspotential gemessen werden, um den Erfolg der Vorbehandlungsmaßnahmen anhand des verbliebenen restlichen Gasbildungspotentials zu beurteilen.

Die Versuche werden bei einer Temperatur von 35°C (und Dunkelheit) in einer Standflasche (Volumen 500 - 2000 mL) mit aufgesetztem Eudiometerrohr durchgeführt. Ein Eudiometerrohr ist ein graduierter Zylinder, gefüllt mit Sperrflüssigkeit, die durch das entstehende Gas verdrängt wird. Das Gas wird aus der Standflasche durch ein in der Mitte des Zylinders laufendes Verbindungsrohr eingeleitet.

Zum Animpfen wird Faulschlamm einer kommunalen Kläranlage verwendet.

Der Versuch wird im einzelnen wie folgt durchgeführt (Details siehe Abfallablagerungsverordnung):

- Probenvorbereitung
 - Untersuchung der ungetrockneten, frischen Originalprobe innerhalb von 48 h (Lagerung im Gefrierschrank möglich (zu vermeiden))
 - Zerkleinerung der Siebfraktion > 10 mm (Modifikation)
- Durchführung
 - Probemenge Abfallprobe: ca. 50 g TS, Impfschlammvolumen: ca. 50 mL
 - Vermischung der Abfallprobe und des Impfschlammes
 - Auffüllen des Ansatzes mit Leitungswasser auf 300 mL
 - Messung des pH-Wertes bei Versuchsbeginn und -ende zur Überprüfung einer möglichen Versäuerung
 - doppelter Ansatz des Impfschlammes und einer Referenzprobe, dreifacher Ansatz der Abfallproben
 - Versuchsdauer mindestens 21 d nach Beendigung der lag-Phase
 - tägliches Ablesen des produzierten Gasvolumens, sowie von Temperatur und Luftdruck

- Bestimmung des erzeugten Gasvolumens
 - Berechnung des Normvolumens für jeden Ablesestermin
 - Aufsummation der gebildeten Gasvolumina
 - Abzug der Gasbildung des Impfschlammes
 - Bildung von 3-Tage Mittelwerten
 - Auftragen der Meßwerte über der Zeitachse
 - Bestimmung der größten Steigung der Gasbildung
 - Bestimmung des gebildeten Gasvolumens zu diesem Zeitpunkt (GP_{max})
 - Bestimmung des Zeitpunkts von 25-% des Gasvolumens GP_{max} (Charakteristikum für das Ende der lag-Phase)
 - Bestimmung des in den folgenden 21 Tagen gebildeten Gasvolumens
 - Bezug des Gasvolumens auf die Trockenmasse der Probe (Modifikation hinsichtlich der Rangfolge dieses Umrechnungsschrittes)

Die Angabe des Ergebnisses erfolgt mit 2 signifikanten Stellen. Wenn ein einzelner Wert einer Dreifachbestimmung um mehr als 20 % vom Mittelwert abweicht, so ist der Wert als Ausreißer zu eliminieren. Die Berechnung des neuen Mittelwertes erfolgt aus den beiden verbleibenden Werten.

Die Abbildung 5 zeigt die Entwicklung der Gasbildung für den Referenzansatz (mikrokristalline Cellulose) sowie für je zwei Doppelansätze der Originalprobe und der Fraktion < 20 mm der Probe Flanke 1.1. Sowohl bei den Referenzansätzen als auch bei den beiden Parallelproben der Flanke 1.1 ist die anfängliche lag-Phase gut erkennbar, die allerdings bei der Referenzprobe wesentlich kürzer ist als bei den untersuchten Abfallproben.

Die Gasbildung der Referenzproben ist nach etwa 15 Tagen weitgehend abgeschlossen, während die Gasbildung der beiden Abfallproben zum Zeitpunkt des (zu frühen) Untersuchungsendes noch weitgehend linear verlief. Die Gasbildung der Referenzprobe beträgt mehr als 550 mL/g TS, der Gärttest darf damit ausgewertet werden (das erforderliche Mindestvolumen beträgt 400 mL/g TS). Die Gasbildungsrate der beiden Proben erreicht nach 22 Tagen etwa 8 mL/g TS.

Die Verläufe der Gasbildungsraten der Doppelansätze (gewählt anstatt der geforderten Dreifach-Ansätze, um mehr Proben untersuchen zu können) sind sehr ähnlich, was darauf hindeutet, daß der Versuch im Grundsatz gut reproduzierbare Ergebnisse liefert. Dieser gut auswertbare Verlauf der Gasbildungsraten auch der wenig Gas produzierenden Proben war jedoch erst erkennbar, nachdem das Totvolumen in den Versuchseinrichtungen in die Korrektur der Luftdruck- und Temperaturschwankungen einbezogen wurde.

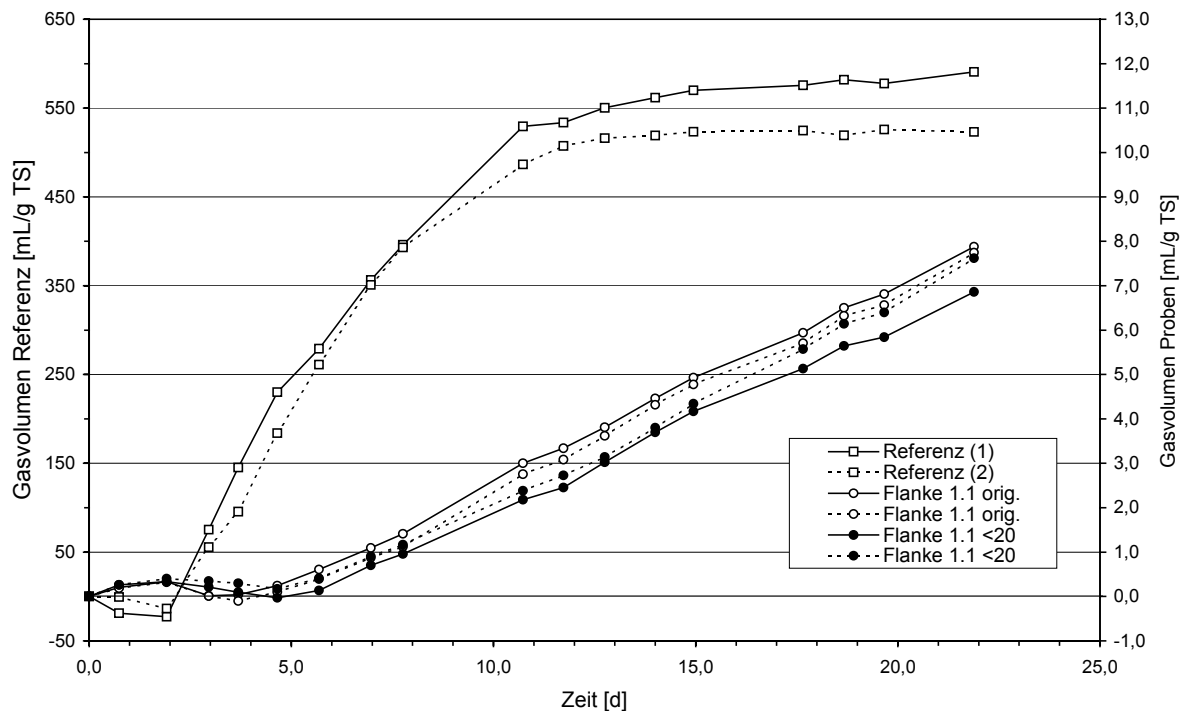


Abbildung 5: Summenkurven der Gasbildung für die Referenzprobe und MBA-Material Hannover (Schurf 1.1, Original und Fraktion < 20 mm)

Die Anfangsphase der Untersuchungen ist durch die Anpassung der Proben an das Raumklima geprägt, weshalb es zu frühzeitigen „scheinbaren“ geringen Gasproduktionen kommt, die nicht völlig kompensiert werden können. Der weitere Verlauf der Gasbildungsrate der Referenzprobe zeigt, daß die Umsetzungen der mikrokristallinen Cellulose weitgehend abgeschlossen sind, während die Umsetzung der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle noch ungeschwächt weiterläuft.

Bei der Auswertung der Gasbildungsraten müßte die lange lag-Phase der Abfallproben (ca. 4,5 Tage) dadurch berücksichtigt werden, daß der Gärtest ca. 26 Tage durchgeführt wird. Da der Versuch zu früh abgebrochen wurde, wurden die Summenkurven linear bis zu diesem Zeitpunkt (21 Tage nach Ende der lag-Phase) extrapoliert, was in Hinblick auf die Beurteilung der Gasbildungsraten einen konservativen Ansatz darstellt, da hierdurch das Gasbildungspotential eher überschätzt wird.

Alle Ergebnisse der Gärtests (2 Serien) sind in der Tabelle 13 zusammengestellt worden. Zwei Doppel- und eine Einzelbestimmung mußten verworfen werden, da die Gasbildungen dieser Versuche irreguläre Verläufe zeigten.

Tabelle 13: Gasbildungsrate der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

Probe	Fraktion	Einheit	Analyse 1	Analyse 2	Mittelwert
Probe 1.1	< 20	NL/kg TS	8,7	9,2	9,0
Probe 1.2	< 20	NL/kg TS	6,1	5,6	5,9
Probe 2.1	< 20	NL/kg TS	-	-	-
Probe 2.2	< 20	NL/kg TS	4,2	4,2	4,2
Probe 3.1	< 20	NL/kg TS	5,9	6,2	6,1
Probe 3.2	< 20	NL/kg TS	5,2	5,5	5,4
Probe 4.1	< 20	NL/kg TS	3,9	4,0	4,0
Probe 4.2	< 20	NL/kg TS	3,8	4,2	4,0
Mittelwert	< 20	NL/kg TS			5,5
Standardabweichung		NL/kg TS			1,8
Variationskoeffizient		% \bar{x}			32,2

Die Übereinstimmung der Gasbildungsraten der in Tabelle 13 dokumentierten Doppelbestimmungen ist für ein biologisches Testverfahren sehr gut. Der Variationskoeffizient der Mittelwerte aller Proben ist jedoch – auch verglichen mit dem Variationskoeffizient der Atmungsaktivität - vergleichsweise hoch. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, im Rahmen von Kontroll- und Deklarationsanalysen eine ausreichende Anzahl von Proben zu untersuchen, um gerade bei den biologischen Testverfahren die erforderliche Bandbreite der Proben zu erhalten.

Im übrigen bestätigt die Untersuchung der Gasbildungsrate die Ergebnisse der Messungen der Atmungsaktivität, die zeigten, daß die untersuchten mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle weitgehend stabilisiert sind. Der Zuordnungswert von 20 NL/kg TS wird mit durchschnittlich 5,5 NL/kg TS weit unterschritten.

Die folgenden Modifikationen der Versuchsdurchführung des Gärtestes haben sich im Labor für Abfallwirtschaft als sinnvoll herausgestellt:

- Verwendung größerer Gefäße, um größere Impfschlamm- und Probenmengen verwenden zu können (höhere Genauigkeit bei geringer Gasproduktion, bis zu 250 g Feuchsubstanz (im Regelfall 80 g) bei bis zu 500 mL Impfschlamm, Auffüllung auf 1000 mL mit destilliertem Wasser)
- Verwendung größerer Impfschlammanteile bei der Untersuchung „frischer“ Abfälle mit höherem Gasbildungspotential, um durch die verbesserte Pufferkapazität eine Versäuerung zu vermeiden

- Verwendung von Rührpaddeln anstelle von Magnetrührern, wenn Proben zur Ausbildung einer „Schwimmschlammschicht“ neigen (dann kein Einsatz von Eudiometern, sondern von separaten Gasauffanggefäßen)
- da einige Abfallproben ausgedehnte lag-Phasen zeigen, wird – um ein vorzeitiges Abbrechen der Versuche zu vermeiden – die Versuchsdauer auf 28 d ausgedehnt (dann in der Regel keine parallele Auswertung erforderlich)

Bei der Auswertung des Gärtestes haben sich die folgenden Vorgehensweisen als sinnvoll erwiesen:

- Berücksichtigung des Totvolumens bei der Korrektur von Luftdruck und Temperatur, da sonst bei geringen Gasbildungsraten die Gasentwicklungskurven zu stark beeinflußt werden und hierdurch eine sachgerechte Auswertung erschwert wird
- Auswertung der Versuche nach Vorbereitung in einem Tabellenkalkulationsprogramm (Normvolumen, Impfschlammkorrektur, Summenkurve der spezifischen Gasproduktion) manuell, unter Verwendung der Summenkurven der Gasproduktion (Bestimmung der lag-Phase, Gesamtgasbildungsrate)

Insbesondere die „manuelle“ Auswertung der Summenkurven ist wichtig, da zahlreiche Störeinflüsse der Gasbildung kaum programmtechnisch zu berücksichtigen sind. Hierdurch erfolgt außerdem eine kritische Bewertung der Versuchsergebnisse, so daß der Versuchsablauf angemessen gewürdigt wird.

Abschließend bleibt festzustellen, daß bei entsprechender Sorgfalt die Gasbildungsrate mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle zufriedenstellend zuverlässig bestimmt werden kann, daß dieser Versuch jedoch durch die vergleichsweise aufwendige Versuchstechnik, die hohe Zahl der Parallelansätze und die lange Versuchsdauer einen hohen personellen und zeitlichen Aufwand zur Folge hat und damit – bei sachgerechter Durchführung – relativ teuer ist. Für Routineaufgaben scheint deshalb die wesentlich unkompliziertere und schnellere Bestimmung der Atmungsaktivität die sinnvollere Methode.

5.7 Auslaugverhalten

Die Vorgehensweise zur Bestimmung von Eluaten von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen entspricht der in der DIN 38414 – S4, 1984 vorgegebenen und im Anhang 4 der Abfallablagerungsverordnung ergänzten Methodik:

- die Originalstruktur der einzusetzenden Probe soll weitgehend erhalten bleiben, nur grobstückige Anteile werden zerkleinert
- es wird eine Weithalsflasche (10 cm Durchmesser) verwendet
- die Probenflaschen werden einmal pro Minute über Kopf gedreht
- nach Beendigung der Elution wird das Eluat zentrifugiert
- anschließend wird der Überstand durch ein Membranfilter gegeben (Porenweite 0,45 µm)

Einzelheiten der Analysen, insbesondere die Relation der unteren Anwendungsgrenzen zu den Zuordnungswerten bei der Bestimmung der Metalle mit der ICP, sind bei RAMKE/VOLLMERING, 2001 dargestellt.

In der Tabelle 14 sind die Ergebnisse des Auslaugversuches für ausgewählte Doppelbestimmungen zusammengestellt. Die Zuordnungswerte für mechanisch-biologisch vorbehandelte Abfälle wurden nur im Fall des TOC bei zwei Teilproben (1.1.a und 3.1.a) überschritten, die Grenzwerte für Kontrollanalysen wurden in allen Fällen eingehalten. Die Eluatkonzentrationen der nicht aufgeführten Schwermetalle waren mit der gewählten Analysenmethode (ICP mit Verdünnung) nicht nachweisbar.

Tabelle 14: Eluatkonzentrationen (Fraktion < 20 mm) des MBA-Materials Hannover

Probe	pH-Wert	Leitfähigkeit	TOC	Cu	Zn
	[-]	[µS/cm]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
Probe 1.1.a	7,5	2.580	285	0,85	0,39
Probe 1.1.b	7,5	2.570	190	0,82	0,38
Probe 2.1.a	7,5	2.490	130	0,85	0,32
Probe 2.1.b	7,5	2.580	143	0,87	0,28
Probe 3.1.a	7,3	2.970	256	1,01	0,54
Probe 3.1.b	7,3	2.970	242	0,81	0,33
Probe 4.1.a	7,4	2.820	137	0,79	0,41
Probe 4.1.b	7,3	2.890	150	0,81	0,28
Zuordnungswert	5,5 – 13,0	50.000	250	5	5

Alle Meßergebnisse sind – bis auf den TOC – sowohl bei den Doppelelutionen als auch im Vergleich der verschiedenen Proben – sehr ähnlich. Die Ursachen für die Unterschiede des TOC innerhalb der Doppelelutionen sind nicht erkennbar.

5.8 Heizwert

Die Bestimmung des oberen Heizwertes (Brennwert) der getrockneten Proben erfolgt im Labor für Abfallwirtschaft mit einem Kalorimeter mit adiabatischem Mantel. Die Ergebnisse der Doppelbestimmung des Heizwertes (Doppelbestimmung analog DIN 51900) sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Der Mittelwert aller untersuchten Proben liegt bei 8.438 kJ/kg TS und damit über dem Zuordnungswert von 6.000 kJ/kg TS und auch oberhalb des Grenzwertes von 7.000 kJ/kg TS bei Kontrollanalysen. Die Überschreitung des Heizwertes würde also – sofern dieser Grenzwert bei einer der 4 vorausgegangenen Analysen ebenfalls überschritten wurde – zu einem Ausschluß dieser Charge von der Ablagerung führen.

Tabelle 15: Oberer Heizwert der Fraktion < 20 mm des MBA-Materials Hannover

Probe	Fraktion	Einheit	Analyse 1	Analyse 2	Mittelwert
Probe 1.1	< 20	kJ/kg TS	9175,0	9455,0	9315,0
Probe 1.2	< 20	kJ/kg TS	8333,0	7907,0	8120,0
Probe 2.1	< 20	kJ/kg TS	8140,0	8277,0	8208,5
Probe 2.2	< 20	kJ/kg TS	8257,0	8059,0	8158,0
Probe 3.1	< 20	kJ/kg TS	7578,0	7878,0	7728,0
Probe 3.2	< 20	kJ/kg TS	7890,0	7793,0	7841,5
Probe 4.1	< 20	kJ/kg TS	8406,0	8548,0	8477,0
Probe 4.2	< 20	kJ/kg TS	9695,0	9622,0	9658,5
Mittelwert	< 20	kJ/kg TS			8438,3
Standardabweichung		kJ/kg TS			692,0
Variationskoeffizient		% \bar{x}			8,2

Die Abweichung der Ergebnisse einer Doppelbestimmung (Differenz einer Analyse und des Mittelwertes) ist relativ gering und beträgt maximal 2,6 % des Mittelwertes, liegt in der Regel jedoch deutlich tiefer. Auffällig ist, daß die Übereinstimmungen innerhalb der einzelnen Mehrfachbestimmungen deutlich höher sind als bei der Bewertung aller untersuchten Proben. Hier liegt die Standardabweichung der Mittelwerte bei etwa 690 kJ/kg, der Variationskoeffizient bei 8,2 % des Mittelwertes.

Daraus kann zum ersten gefolgert werden, daß die Zusammensetzung der untersuchten Proben – zumindest in Hinblick auf den Heizwert – definitiv unterschiedlich ist. Zum zweiten kann der Schluß gezogen werden, daß das Untersuchungsverfahren bei der eingesetzten Probemenge (1 g) zu gut reproduzierbaren Ergebnissen führt und im Regelfall eine Doppelbestimmung ausreichend ist.

5.9 Untersuchung der Originalprobe

In Ergänzung zu den Untersuchungen an der im Rahmen der Einbauversuche ursprünglich für die spätere Deponierung vorgesehenen Fraktion < 20 mm wurde auch die Originalprobe, die an der Flanke 1.1 gewonnen wurde, untersucht.

Entgegen der Erwartung, daß mit dem Absieben die heizwertreiche Fraktion abgetrennt wird, und damit der Heizwert der Fraktion < 20 mm niedriger, die Atmungsaktivität und Gasbildungsrate jedoch höher liegen als im Original, zeigt der Vergleich beider Analysen das gegenteilige Bild.

Tabelle 16: Vergleich der Originalprobe und der Fraktion < 20 mm der Probe 1.1 des MBA-Materials Hannover

Parameter	Einheit	Zuordnungs- wert	Original	Fraktion < 20 mm
Wassergehalt	% FS		39,6	40,2
Glühverlust	% TS		38,5	37,4
TOC _{Feststoff}	% TS	18,0	19,6	20,4
TOC _{Eluat}	mg/l	250	159	238
Atmungsaktivität AT ₄	mg O ₂ /gTS	5,0	2,5	1,9
Gasbildungsrate GB ₂₁	NL/kg TS	20,0	9,5	9,0
oberer Heizwert H _o	kJ/kg TS	6.000	7.896	9.315

Der Heizwert des Originals (der nicht abgesiebten Probe) ist signifikant niedriger als der der Fraktion < 20 mm, während die Werte für den AT₄ und die GB₂₁ leicht höher liegen. Die Werte für den Glühverlust und den TOC-Gehalt des Feststoffes zeigen bei relativ geringen Unterschieden zwischen beiden Proben jeweils eine gegenteilige Abweichung, so daß hieraus keine Schlüsse gezogen werden können.

Als Ursache für dieses nicht den Erwartungen entsprechende Ergebnis wird angenommen, daß die Rückstände der Zentrifuge, die als „schwarze Klumpen“ vorlagen, besonders in der Fraktion 20 – 40 mm auftraten. Dieses vergleichsweise schwere Material ist heizwertärmer, jedoch biologisch aktiver als die Kunststofffraktion (und vermutlich auch als die Fraktion < 20 mm), und würde in der Konsequenz die Eigenschaften der Originalprobe in die beobachtete Richtung verschieben.

Die TOC_{Eluat}-Konzentration der Probe 1.1 < 20 mm ist im Vergleich mit den anderen Eluaten ungewöhnlich hoch, so daß hier keine Interpretation zur Relation Original – Fraktion < 20 mm vorgenommen werden kann. Möglicherweise ist aber auch hier ein „schwarzer Klumpen“ im untersuchten Feststoff des Materials < 20 mm die Ursache.

6 Schlußfolgerungen

6.1 Ablagerungseigenschaften des MBV-Abfalls der Deponie Hannover

Die Untersuchungen des nach dem VALORGA-Verfahren mechanisch-biologisch vorbehandelten Restabfalls aus Amiens (Frankreich), der auf der Deponie Altwarmbüchen (Hannover) nachgerottet wurde, erbrachte hinsichtlich der Ablagerungseigenschaften die folgenden Ergebnisse:

- Die erforderliche biologische Stabilität der Abfälle wurde vollständig erreicht. Die Werte der diesbezüglichen Parameter AT_4 und GB_{21} lagen deutlich unterhalb der Zuordnungswerte.
- Auch der Zuordnungswert für den TOC im Eluat konnte bei den meisten Proben eingehalten werden, der Grenzwert für Kontrollanalysen wurde nicht überschritten.
- Kritisch ist dagegen die Einhaltung der Zuordnungswerte für die Feststoff-Parameter TOC und oberer Heizwert. Der organische Kohlenstoffgehalt lag im Durchschnitt bei 19,7 % TS und damit oberhalb des Zuordnungswertes von 18 % TS, jedoch unterhalb des Grenzwertes von 21 % TS.
- Der Heizwert mit durchschnittlich 8.400 kJ/kg TS ist der hinsichtlich der Ablagerungsfähigkeit problematischste Parameter (Zuordnungswert 6.000 kJ/kg TS, Grenzwert 7.000 kJ/kg TS), kann jedoch durch den Parameter $TOC_{\text{Feststoff}}$ kompensiert werden.

Für die praktische Umsetzung auf der Deponie Hannover werden wegen der anderen Restabfallzusammensetzung in Deutschland weniger Probleme mit der Einhaltung der Parameter TOC und Heizwert erwartet, gleichwohl wird der Festlegung des Siebschnittes für die Absiebung der Grobfraction bzw. den weiteren mechanischen Maßnahmen zur Abtrennung der heizwertreichen Fraktion (z.B. Windsichter) große Bedeutung zukommen.

6.2 Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchungsmethoden

In Bezug auf die Technik der Probenahme können die folgenden Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Der Entwurf der LAGA-Richtlinie zur Probenahme (PN 98, 2001) ist gut anwendbar und führt bei mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen zu Analyseproben, die den Abfall gut charakterisieren.
- Die Anzahl der zu untersuchenden Laborproben, die sich nach der Abfallablagereverordnung und der geforderten Anwendung der LAGA-Richtlinie PN 98 ergibt, sollte jedoch wegen des hohen Aufwandes überprüft werden.

- Es wird empfohlen, bei relativ gleichartigen Materialien, wie sie hier untersucht wurden, im Rahmen der Deklarationsanalysen durch die Anlagenbetreiber die Zahl der Proben einzuschränken, wenn durch eine Untersuchung (wie die hier dargestellte) die Homogenität des Materials erwiesen wurde.
- Die regelmäßigen (verkürzten) Deklarationsanalysen wären dann durch periodische Homogenitätsanalysen zu ergänzen. Allerdings sollte für die biologischen Untersuchungen wegen der relativ großen Streubreite der Ergebnisse die untersuchte Probenanzahl nicht zu weit verringert werden, um Aufschluß über die Verfahrensgüte zu erhalten.
- Neben der Verringerung der Zahl der Mischproben (und damit der Zahl der Einzelproben) könnten z.B. auch mehrere Mischproben zu einer Laborprobe zusammengefaßt werden
- Handhabbar erscheint ein Probenahmeplan, der eine kleine (für biologische Untersuchungen), mittlere (für regelmäßige Analysen) und große Parameterzahl (für Homogenitätsanalysen) berücksichtigt, und der die Zahl der Einzel-, Misch- und Laborproben nach den oben genannten Überlegungen ausweist.

Die hier vorgeschlagene Verringerung der Probenzahl wird in der LAGA-Richtlinie PN 98, 2001 bereits für produktionsspezifische Abfälle und Recyclingprozesse, bei denen mit gleichbleibenden Qualitäten gerechnet werden kann, zugelassen, sofern die gleichbleibende Qualität des Prüfgutes durch dokumentierte Vergleichsuntersuchungen belegt ist. Eine Übernahme dieses Ansatzes auf die Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle sollte deshalb unproblematisch sein.

Hinsichtlich der Probenaufbereitung und der Untersuchungsmethoden können die Ergebnisse wie folgt zusammengefaßt werden:

- Die geforderten und angewendeten Methoden zur Probenaufbereitung und Untersuchung der mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfälle aus Hannover führten zu Analysenergebnissen mit akzeptablen bis nur geringen Variationskoeffizienten, was – zumindest bei einem relativ homogenen Ausgangsmaterial – die grundsätzliche Eignung der Methoden bestätigt.
- Die Anforderungen an die Anzahl der Mehrfachbestimmungen und die Behandlung von Ausreißern sollten für die Untersuchung von Abfällen methodenspezifisch vereinheitlicht bzw. generell geregelt werden.
- Ein Vorschlag für die Qualitätsanforderungen bei der Untersuchung von MBA-Material ist in Tabelle 17 in Anlehnung und Ergänzung vorliegender Regelwerke zusammengestellt.

- Anstelle des empfindlichen und aufwendigen Gärtestes (GB₂₁) sollte in der Praxis eher die Atmungsaktivität (AT₄) gemessen werden, die – bei gleicher Aussagekraft – schneller, einfacher und preisgünstiger zu ermitteln ist.
- Die Durchführung des Gärtestes nach den Anforderungen der Abfallablagerungsverordnung wurde im Labor für Abfallwirtschaft in mehreren Punkten modifiziert, um die Empfindlichkeit des Verfahrens zu steigern und die Auswertung zu verbessern.
- Die Messung der Atmungsaktivität mit dem System SENSOMAT hat sich im Labor für Abfallwirtschaft bewährt. Die Übernahme der Meßwerte in ein Tabellenkalkulationsprogramm erlaubt eine schnelle Auswertung.

Tabelle 17: Vorschlag für die Qualitätsanforderungen bei der Untersuchung von MBA-Material (in Anlehnung und Ergänzung vorliegender Regelwerke)

Parameter	Einheit	Anzahl der Mehrfachbestimmungen	zulässiger Variationskoeffizient	Umgang mit Ausreißern
Wassergehalt	% FS	1 ¹⁾	-	-
Glühverlust	% TS	2	10 %	Wiederholung
TOC _{Feststoff}	% TS	3	10 %	Wiederholung
TOC _{Eluat}	mg/l	2	10 %	Wiederholung ²⁾
Atmungsaktivität AT ₄	mg O ₂ /gTS	3	20 %	Verwerfen
Gasbildungsrate GB ₂₁	NL/kg TS	3	20 %	Verwerfen
oberer Heizwert H _o	kJ/kg	2	10 %	Wiederholung

¹⁾ bei entsprechend großem Probenvolumen

²⁾ neue Elution mit Doppelbestimmung

Richtlinien

- Abfallablagerungsverordnung (AbfAbIV), 2001: Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen
Artikel 1 der „Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische Abfallbehandlungsanlagen“ vom 20.03.2001
- BUNDESGÜTEGEMEINSCHAFT KOMPOST, 1998: Methodenbuch zur Analyse von Kompost
- DIN EN 13137, 1998: Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) im Abfall
- DIN 38114, Teil 3, 1985: Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (DEV S3)
- DIN 38414, Teil 4, 1984: Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (DEV S4)
- DIN 38114, Teil 8, 1985: Schlamm und Sedimente (Gruppe S)
Bestimmung des Faulverhaltens (DEV S8)
- DIN 51900, Teil 1, 1989: Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe
Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes
Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren
- LAGA-Richtlinie PN 98, 2000: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen
Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen Abfällen und abgelagerten Materialien
Entwurf, Stand Oktober 2000
- LAGA-Richtlinie PN 98, 2001: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen
Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien
Entwurf, Stand September 2001

Literatur

- BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT (BMU),
2000: Begründung zum Entwurf der Verordnung über die umweltverträgliche
Ablagerung von Siedlungsabfällen und über biologische
Behandlungsanlagen
Projektgruppe „Fortentwicklung der TA Siedlungsabfall“
Stand September 2000
- RAMKE, H.-G.; VOLLMERING, I., 2001: Untersuchung des Ablagerungsverhaltens und
der Durchlässigkeitseigenschaften mechanisch-biologisch vorbehandelter
Abfälle
in: Ramke, H.-G. (Hrsg.), 2001: Regionaltagung Abfallwirtschaft,
Deponietechnik und Altlastensanierung, Tagungsband
Höxteraner Berichte zu angewandten Umweltwissenschaften, Band 2
Fachhochschulabteilung Höxter
- ROBERTZ, M.; VON FELDE, D., 1999: Kosteneffiziente Methode zur Bestimmung der
biochemischen Atmungsaktivität AT4 von Rottegut aus mechanisch-
biologischen Vorbehandlungsanlagen (MBA)
Applikationsbericht, AQUALYTIC GmbH, Langen
- UMWELTBUNDESAMT, 1999: Verbundvorhaben Mechanisch-biologische Behandlung
von zu deponierenden Abfällen
Beiträge zur Ergebnispräsentation, 7.-8. September 1999, Potsdam
Projekträger Umweltbundesamt, Berlin