

# Abschlussbericht

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten Forschungsvorhaben

Nr. 241 ZBG

## Entwicklung eines Schnelltests zur Produktoptimierung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen

### Forschungsstellen:

- 1.) Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT  
Osterfelder Str. 3  
46047 Oberhausen
- 2.) TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Abfallwirtschaft  
Jebensstr. 1  
10623 Berlin
- 3.) TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten  
Pratzschwitzer Str. 15  
01796 Pirna

### Projektleitung:

Dr. Thomas Marzi (Fraunhofer UMSICHT)

### Wissenschaftliche Bearbeitung:

Prof. Dr.-Ing. Vera Susanne Rotter (TU-Berlin)  
Dipl.-Ing. Annekatriin Lehmann (TU-Berlin)  
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Bernd Bilitewski (TU-Dresden)  
Dipl.-Ing. Gaston Hoffmann (TU-Dresden)  
Dipl.-Ing. Daniel Schingnitz (TU-Dresden)  
Dr.-Ing. Edda Möhle (Fraunhofer UMSICHT)

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle

---

Ort, Datum

---

Unterschrift des Leiters und Stempelabdruck  
der Forschungsstelle

Forschungsstellen:

- 2.) Fraunhofer Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT  
Osterfelder Str. 3  
46047 Oberhausen
- 2.) TU Berlin, Institut für Technischen Umweltschutz, Fachgebiet Abfallwirtschaft  
Jebensstr. 1  
10623 Berlin
- 3.) TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten  
Pratzschwitzer Str. 15  
01796 Pirna

Projektleitung:

Dr. Thomas Marzi (Fraunhofer UMSICHT)

Wissenschaftliche Bearbeitung:

Prof. Dr.-Ing. Vera Susanne Rotter (TU-Berlin)

Dipl.-Ing. Annekatrin Lehmann (TU-Berlin)

Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Bernd Bilitewski (TU-Dresden)

Dipl.-Ing. Gaston Hoffmann (TU-Dresden)

Dipl.-Ing. Daniel Schingnitz (TU-Dresden)

Dr.-Ing. Edda Möhle (Fraunhofer UMSICHT)

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	6
Tabellenverzeichnis	9
Abbildungsverzeichnis	14
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>16</b>
<b>1</b> Zusammenfassung	<b>17</b>
<b>2</b> Forschungsthema	<b>18</b>
<b>3</b> Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	<b>18</b>
3.1 Ersatz- und Sekundärbrennstoffe - Hintergrund und Herstellung	18
3.2 Brennstoffeigenschaften und Brennstoffprüfung	20
3.3 Forschungsziel	24
3.3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse	24
3.3.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	25
<b>4</b> Projektaufbau und grundsätzliche Vorgehensweise	<b>25</b>
<b>5</b> Entwicklung eines Konzepts für Probenahme und Probenvorbereitung	<b>27</b>
5.1 Überblick zu existierenden Probenahme- und Probenaufbereitungsverfahren sowie Problemen in der Praxis	28
5.2 Entwicklung des Probenahmekonzepts – am Beispiel der Qualitätssicherung in einem EBS-Kraftwerk	30
5.2.1 Material und Methoden – Probenahmeverfahren	30
5.2.2 Ergebnisse	31
5.3 Einfluss der Probenaufbereitung auf das Analysenergebnis	34
5.3.1 Material und Methoden	35
5.3.2 Ergebnisse	36
5.4 Bereitstellung definierter EBS-Proben für die Schnelltestentwicklung	37
<b>6</b> Entwicklung eines EBS-Schnelltests	<b>37</b>
6.1 Herstellung der Modellsubstanzen	38
6.2 Experimentelle Bestimmung der relevanten Brennstoffparameter für Modellsubstanzen und Ersatzbrennstoffe mit genormten Methoden	38
6.2.1 Eingesetzte Methoden	38
6.2.1.1 Bestimmung von Chlorgehalten	39
6.2.1.2 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes	39
6.2.1.3 Bestimmung der Heizwerte	40
6.2.1.4 Bestimmung der Aschegehalte	40
6.2.2 Ergebnisse	41

6.2.2.1	Chlor	41
6.2.2.2	Kohlenstoff	43
6.2.2.3	Aschegehalt	44
6.2.2.4	Heizwert	45
6.3	Entwicklung und Optimierung der Messtechnik für die Schnelltestbestimmung (Einzelparameter und zur Simultanerfassung)	46
6.3.1	Konzeptionelle Vorgehensweise	46
6.3.2	Methoden	48
6.3.2.1	Konzeption der Aufschlusseinheit	48
6.3.2.2	Chlor	49
6.3.2.3	Kohlenstoff	51
6.3.2.4	Wassergehalt	52
6.3.3	Demonstrationsanlage	53
6.3.4	Ergebnisse	53
6.3.4.1	Chlor	53
6.3.4.2	Kohlenstoff	58
6.3.4.3	Wasser	60
6.3.4.4	Berechnung des Heizwertes	62
6.4	Erprobung der Demonstrationsanlage	64
6.4.1	Konzeption und Bau	64
6.4.2	Test der Demonstrationsanlage mit ausgewählten Brennstoffen	69
6.4.2.1	Bestimmung von Chlor	69
6.4.2.2	Heizwert	75
6.4.2.3	Bestimmung Aschegehalt	77
6.4.3	Statistische Datenauswertung – Vorbetrachtungen	78
6.4.3.1	Parameter zur statistischen Datenauswertung	78
6.4.3.2	Durchgeführte statistische Datenanalyse	80
6.4.3.3	Test auf Gleichwertigkeit von Analyseverfahren	81
6.4.4	Entwicklung einer statistischen Auswerteroutine	82
6.4.4.1	Genormte Methoden	83
6.4.4.2	Schnelltestmethode (Aufschlusseinheit und Demonstrator)	83
6.4.5	Vergleichbarkeit der Analyseverfahren	85
6.4.6	Entwicklung Auswertetool	87
<b>7</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>87</b>
<b>8</b>	<b>Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)</b>	<b>89</b>

8.1	Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse	89
8.2	Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU	90
<b>9</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>91</b>
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>11</b>	<b>Anhang</b>	<b>95</b>
11.1	Chemikalien	95
11.2	Geräte	95
11.3	Einfluss der Probenaufbereitung auf das Analysenergebnis	96
11.3.1	Zerkleinerung – Anteil Siebdurchgang und Siebüberläufe in getrockneten und feuchten Proben mit und ohne Versprödung	96
11.3.2	Wassergehalt	98
11.3.3	Aschegehalt	99
11.3.4	Heizwert	100
11.3.5	Chlorgehalt	105
11.4	Probenahme – Messwerte und statistische Datenanalyse	106
11.4.1	Wassergehalt	106
11.4.2	Aschegehalt	107
11.4.3	Heizwert	108
11.4.4	Chlorgehalt	112
11.5	Ersatzbrennstoffproben – Statistische Datenanalyse und Verfahrensvergleich: Standardanalytik –Schnelltest	116
11.5.1	Standardanalytik	116
11.5.1.1	Heizwert	116
11.5.1.2	Aschegehalt	118
11.5.1.3	Chlorgehalt	120
11.5.1.4	Schnelltest	122
11.5.2	Demonstrator	124
11.5.3	Nachweis der Gleichwertigkeit zweier Verfahren	130
11.5.3.1	Standardanalytik (Kalorimeternaufschluss und Ionenchromatographie) und Schnelltest (Entwicklung der Messtechnik) - Messungen UMSICHT	130
11.5.3.2	Standardanalytik und Schnelltest (Demonstrator) - Messungen TU Dresden	132



## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anforderungen an Ersatzbrennstoffe (Quelle: eigene Recherchen)	19
Tabelle 2:	Vergleich geläufiger Vorschriften zu Probenahme und Probenaufbereitung von Sekundärbrennstoffen [27], [28], [29], [30] und Abfällen [31] (aus [32])	29
Tabelle 3:	Verwendete EBS-Proben zur Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung	36
Tabelle 4:	EBS-Proben, die für die Untersuchungen in Abschnitt 6 verwendet wurden	37
Tabelle 5:	Zusammensetzung der Proben	38
Tabelle 6:	Verhältnisse der Konzentrationen Störion/Analyt bei denen ein 10%iger Fehler bei der Messung von Cl <sup>-</sup> , mit einer chloridselektiven Elektrode „Cl 500“ der Fa. WTW 5, auftritt	50
Tabelle 7:	Störungen für den Küvettenschnelltest LCK 311 auf Chlorid der Fa. Hach-Lange GmbH	51
Tabelle 8:	Wiederfindungsrate von Chlor in Abhängigkeit von der Bindungsform	53
Tabelle 9:	Näherungsformeln zur Heizwertberechnung [6], [45], [46]	63
Tabelle 10:	Untere Heizwerte der EBS-Proben, berechnet und nach Kalorimeteraufschluss	64
Tabelle 11:	Statistische Auswerteverfahren – Vor- und Nachteile [32], [51], [52]	79
Tabelle 12:	Test auf Normalverteilung und Auftreten von Ausreißern	80
Tabelle 13:	Statistischer Vergleich von Analyseverfahren (Vergleichverfahren und Referenzverfahren) (nach DIN 38402-71 [53]) – Vorgehen	82
Tabelle 14:	Ergebnisse des Tests auf Vergleichbarkeit von den Analysen nach genormten Verfahren und Schnelltestanalysen mit dem Demonstrator [53]	86
Tabelle 15:	<b>Zerkleinerung</b> von 4 EBS-Proben (getrocknet) von <30 mm bis auf Analysenkorngöße von <1 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) und der Siebüberläufe (unzerkleinertes Material), jeweils bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial (<30 mm); (Gew.%)	96
Tabelle 16:	<b>Zerkleinerung</b> von 4 EBS-Proben (feucht) von <30 mm bis auf Analysenkorngöße von <1 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) und der Siebüberläufe (unzerkleinertes Material), jeweils bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial (<30 mm), Gew.%	96
Tabelle 17:	<b>Zerkleinerung</b> der EBS-Probe Hochkalorik Fluff (getrocknet, feucht) von <30 mm bis auf Analysenkorngöße <1 mm mit Zwischenstufen <10 mm und <4mm bzw. <10 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) Gew.%, bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial, <30 mm)	97

Tabelle 18:	<b>Wassergehalt</b> (Gew.%) in EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> und <b>&lt;4 mm</b> (n=5)	98
Tabelle 19:	<b>Aschegehalt</b> (Gew.%, wf) in den EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> und <b>&lt;4 mm</b> (n=5)	99
Tabelle 20:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov und des <b>Ausreißertests</b> nach Grubbs der einzelnen Messwerte	100
Tabelle 21:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg, wf der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <b>&lt;4 mm</b> sowie Ergebnisse des Test auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov- Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs	102
Tabelle 22:	<b>Heizwert</b> H <sub>u</sub> , wf der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, <b>Siebüberläufe &lt;4 mm→1 mm</b> und <b>&lt;10 mm→4 mm</b> und <b>Siebdurchgänge: &lt;1 mm</b> und <b>&lt;4 mm</b>	104
Tabelle 23:	<b>Chlorgehalt</b> der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> und <b>&lt;4 mm</b> (n=3)	105
Tabelle 24:	<b>Wassergehalte</b> Gew.% der Einzel- und Mischproben (EP,MP) (n=2) sowie Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der 12 Einzel- und 5 Mischproben	106
Tabelle 25:	<b>Aschegehalt</b> Gew.%, wf der Einzel- und Mischproben (EP, MP) (n=3) sowie Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der 12 Einzel- und 5 Mischproben	107
Tabelle 26:	Heizwerte kJ/kg der Einzel- und Mischproben (EP, MP) sowie Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der einzelnen Messwerte der <b>Einzel- und Mischproben</b>	108
Tabelle 27:	Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der 12 Einzelproben und 5 Mischproben (Vergleich der jeweiligen Mittelwerte, n=5) - Heizwert (kJ/kg)	111
Tabelle 28:	<b>Chlorgehalte</b> Gew.%, wf der Einzel- und Mischproben (EP,MP) sowie Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der einzelnen Messwerte der <b>Einzel- und Mischproben</b>	112
Tabelle 29:	Ergebnisse des Tests auf <b>Normalverteilung</b> (nach Kolmogorov-Smirnov) und des <b>Ausreißertest</b> nach Grubbs der 12 Einzelproben und 5 Mischproben (Vergleich der jeweiligen Mittelwerte, n=5) – <b>Chlorgehalt</b> (Gew.%, wf)	115
Tabelle 30:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet	10

	MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	116
Tabelle 31:	Messwerte <b>Aschegehalt</b> , Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs	118
Tabelle 32:	Messwerte <b>Chlorgehalt</b> , Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs (Messwerte TU Dresden)	120
Tabelle 33:	Messwerte <b>Chlorgehalt</b> Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: UMSICHT, Dr. Lange Test, n=10)	122
Tabelle 34:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, <b>Korngröße &lt;1 mm</b> (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	124
Tabelle 35:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg, wf <b>unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84</b> der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	125
Tabelle 36:	Messwerte <b>Heizwert</b> kJ/kg, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;4 mm</b> (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	126
Tabelle 37:	Messwerte <b>Chlorgehalt</b> Gew.%, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	127
Tabelle 38:	Messwerte Chlorgehalt Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <b>&lt;4 mm</b> sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	128
Tabelle 39:	Messwerte <b>Chlorgehalt</b> Gew.%, wf der EBS Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS nach <b>Additivzugabe Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> , Korngröße <b>&lt;1 mm</b> sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)	129

Tabelle 40:	<b>Chloranalytik:</b> Vergleich der <b>Streuung der Messwerte</b> (Ergebnisse) mit <b>Präzisionstest</b> jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)	130
Tabelle 41:	<b>Chloranalytik:</b> Varianzen –f- Test - Test auf <b>Homogenität der Varianzen</b> ; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)	130
Tabelle 42:	<b>Chloranalytik:</b> Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) <b>Ausreißertest</b> und <b>Test auf Normalverteilung</b> Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)	131
Tabelle 43:	<b>Chloranalytik</b> - Vergleich der <b>Streuung der Messwerte</b> (Ergebnisse) mit <b>Präzisionstest</b> jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	132
Tabelle 44:	<b>Chloranalytik</b> - Varianzen –f- Test - Test auf <b>Homogenität der Varianzen</b> ; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	132
Tabelle 45:	<b>Chloranalytik</b> - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) <b>Ausreißertest</b> und <b>Test auf Normalverteilung</b> Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=4 Vergleichsverfahren: n=4)	133
Tabelle 46:	<b>Chloranalytik</b> - Vergleich der <b>Streuung der Messwerte</b> (Ergebnisse) mit <b>Präzisionstest</b> jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit <b>Additivzugabe Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> : n=4)	133
Tabelle 47:	<b>Chloranalytik</b> - Varianzen –f- Test - Test auf <b>Homogenität der Varianzen</b> ; jeweils für die 4 EBS-Referenzproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit <b>Additivzugabe Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> : n=4)	134
Tabelle 48:	<b>Chloranalytik</b> - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) <b>Ausreißertest</b> und <b>Test auf Normalverteilung</b> Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=4 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit <b>Additivzugabe Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b> : n=4)	134

Tabelle 49:	<b>Heizwertanalytik</b> - Vergleich der <b>Streuung der Messwerte</b> (Ergebnisse) mit <b>Präzisionstest</b> jeweils für die Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	135
Tabelle 50:	<b>Heizwertanalytik</b> - Varianzen –f- Test - Test auf <b>Homogenität der Varianzen</b> ; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	135
Tabelle 51:	<b>Heizwertanalytik</b> - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) <b>Ausreißertest</b> und <b>Test auf Normalverteilung</b> Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	136
Tabelle 52:	<b>Heizwertanalytik</b> - Vergleich der <b>Streuung der Messwerte</b> (Ergebnisse) mit <b>Präzisionstest</b> jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> unter Berücksichtigung des <b>Korrekturfaktors von 0,84</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	136
Tabelle 53:	<b>Heizwertanalytik</b> - Varianzen –f- Test - Test auf <b>Homogenität der Varianzen</b> ; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> unter Berücksichtigung des <b>Korrekturfaktors von 0,84</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	137
Tabelle 54	<b>Heizwertanalytik</b> - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) <b>Ausreißertest</b> und <b>Test auf Normalverteilung</b> Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS ( <b>&lt;1 mm</b> unter Berücksichtigung des <b>Korrekturfaktors von 0,84</b> ) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)	137

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Verfahrensschema der EBS-Aufbereitung	20
Abbildung 2:	Grundsätzliche Vorgehensweise bei der Entwicklung des Schnelltests	27
Abbildung 3:	Unterer Heizwert (kJ/kg wf) in den Einzelproben (EP) und Mischproben (MP) (Mittelwert/Median, n=5) und Schwankungsbreiten (Minimum, Maximum) sowie der Mittelwert und Median der 12 Einzelproben und der 5 Mischproben	33
Abbildung 4:	Chlorgehalt (Gew.% wf) in den Einzelproben (EP) und Mischproben (MP) (Mittelwert/Median, n=5) und Schwankungsbreiten (Minimum, Maximum) sowie Mittelwert und Median der 12 Einzelproben und der 5 Mischproben	33
Abbildung 5:	Ersatzbrennstoffe (v.l.n.r) –Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA und zwei Stabilate aus einer MPS in Pellet- und Fluffform	35
Abbildung 6:	Elementaranalysator der Fa. Analytik Jena	40
Abbildung 7:	Bestimmung der Chlorgehalte mittels IC	42
Abbildung 8:	Bestimmung der Chlorgehalte im Eluat mittels IC	43
Abbildung 9:	Bestimmung der Gesamtkohlenstoffgehalte mittels Elementaranalyse	44
Abbildung 10:	Bestimmung der Aschegehalte	45
Abbildung 11:	Bestimmung der unteren Heizwerte	46
Abbildung 12:	Aufschlusseinheit	49
Abbildung 13:	Prüfröhrchen für Gase	52
Abbildung 14:	Einfluss von Zusätzen auf die Wiederfindung von anorganischem Chlor	55
Abbildung 15:	EBS-Verbrennung unter Zusatz von $Al_2(SO_4)$	57
Abbildung 16:	Vergleich Messwerte Chlor, Aufschlusseinheit und Kalorimeter	58
Abbildung 17:	CO <sub>2</sub> -Zeit-Kurve	59
Abbildung 18:	CO <sub>2</sub> -Erfassung mit dem Schnelltest im Vergleich zu den Ergebnissen der Elementaranalyse	59
Abbildung 19:	Erfassung des gebundenen Wasserstoffs	61
Abbildung 20:	Dräger-Röhrchen zur Erfassung von Wasserdampf	62
Abbildung 21:	Prinzipieller Aufbau des Demonstrators [47]	65
Abbildung 22:	Steuereinheit (Vordergrund) sowie Ofeneinheit des Demonstrators (Hintergrund)	66
Abbildung 23:	Probeschiffchen für den Demonstrator	66
Abbildung 24:	Zuluftanschluss des Demonstrators	67
Abbildung 25:	Impingerflaschen der Ofenapparatur	68
Abbildung 26:	Abgasweg des Demonstrators mit Rauchgastrocknung, -volumenmessung sowie -analyse	68

Abbildung 27:	Bestimmung Chlorgehalte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm)	70
Abbildung 28:	Bestimmung der Chlorgehalte mittels Elektrode und IC (Korngröße <1 mm)	71
Abbildung 29:	Anzahl an benötigten Waschflaschen bei Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm, Sollkonzentration 1,53 Gew.-% Cl)	72
Abbildung 30:	Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator bei Additivzugabe (Korngröße <1 mm)	73
Abbildung 31:	Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator bei unterschiedlichen Korngrößen und Additivzugabe	74
Abbildung 32:	Bestimmung der unteren Heizwerte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm)	76
Abbildung 33:	Bestimmung der unteren Heizwerte mittels Demonstrator (Korngröße <4 mm)	77
Abbildung 34:	Bestimmung der Aschegehalte mittels Demonstrator	78

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
BGS	Bundsgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe
CEN	Comité Européen de Normalisation (Europäisches Komitee für Normung)
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EA	Elementaranalysator
EBS	Ersatzbrennstoffe
EP	Einzelprobe
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie
Gew. %	Gewichtsprozent
HK	Hochkalorik
Ho	Oberer Heizwert
Hu	Unterer Heizwert
IC	Ionenchromatographie
ICP	Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasma
KMU	Kleine und mittelständische Unternehmen
LAGA	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall
MBA	Mechanisch-Biologische Abfallbehandlung
MK	Mittelkalorik
MP	Mischprobe
MPS	Mechanisch-Physikalische Stabilisierungsanlage
MW $\bar{x}$	Mittelwert
n	Anzahl der Analysenergebnisse
NDIR	nichtdispersive Infrarotstrahlung
NIR	Nahinfrarotspektroskopie
NMP	Normenausschuss Materialprüfung
PG	Prüfgröße
PN	Probenahme
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V.
STABW	Standardabweichung
$S_V / S_R$	Standardabweichung (Vergleichsverfahren / Referenzverfahren)
TS	Trockensubstanz
V	Varianz
$V_V / V_R$	Variationskoeffizient (Vergleichsverfahren / Referenzverfahren)
wf	Wasserfrei



# 1 Zusammenfassung

Die Herstellung und Verwertung von Ersatzbrennstoffen (EBS) ist seit Jahren ein viel diskutiertes Thema in der Abfallwirtschaft. Ein Problem bei der Verwertung sind häufig die großen Qualitätsschwankungen der produzierten Ersatzbrennstoffe.

Eine verlässliche Qualitätssicherung der EBS trägt dazu bei, EBS gezielt einsetzen zu können, allerdings ist die Charakterisierung mit standardisierten Verfahren mit einem erheblichen personellen, technischen und finanziellen Aufwand verbunden. Schnelltests, die mit deutlich weniger Aufwand, schnell und vor Ort eine Analyse brennstofftechnisch relevanter Parameter ermöglichen, stellen deshalb ein wichtiges Instrument der Qualitätssicherung dar und tragen zu einer verbesserten Marktfähigkeit abfallstämmiger Brennstoffe bei.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines Schnelltestsystems für Ersatzbrennstoffe zur zeitnahen Prüfung der EBS-Qualität im Herstellungs- bzw. Produktionsprozess. Das Schnelltestsystem soll die Erfassung der wichtigsten Parameter wie, Heizwert, Wasser-, Asche und Chlorgehalt ermöglichen. Bei der Entwicklung galt es auch aufwendige Probenahmeverfahren zu vereinfachen und an die Anforderungen eines Schnelltestsystems anzupassen.

Als Ergebnis der Untersuchungen zur Probennahme ist festzuhalten dass die Analyse von ein bis drei ausreichend großen Einzelproben für die Analyse des Wassergehaltes, des Aschegehaltes und des Heizwertes bei einer Messwertstreuung  $<10\%$  ausreicht. Die Chloranalyse erfordert die Ziehung von Mischproben aus mehreren Einzelproben, was zu einem höheren Gesamtvolumen führt. Die Zerkleinerung des Probenmaterials auf  $<4\text{ mm}$  ist ausreichend und kann damit gegenüber der herkömmlichen Vorgehensweise wesentlich vereinfacht werden. Die Bestimmung der o.g. Parameter erfolgte nach einem thermischen Aufschluss mit verschiedenen Bestimmungsmethoden. Die Ergebnisse wurden mit den Ergebnissen genormter Methoden verglichen. Aus den Vorversuchen ergaben sich die Spezifikationen für die Konzeption des Demonstrators. Der Demonstrator ermöglicht die Untersuchung von Probenmengen bis zu fünf Gramm, was deutliche Vorteile bei heterogenen Ersatzbrennstoffen bietet. Die Erfassung, der bei der Verbrennung entstehenden Chloride erfolgt mit einer chlorensensitiven Elektrode und die Erfassung von  $\text{CO}_2$  mit einem IR-Sensor. Auf Grundlage der Brennwertberechnungsformel nach Nelles ist es möglich mit Hilfe dieser Daten den unteren und oberen Heizwert zu ermitteln. Der Aschegehalt ergibt sich aus dem Masseverlust der Proben beim Aufschluss. Somit konnte ein Schnelltestsystem entwickelt werden, bei dem der Wasser-, Chlor- und Aschgehalt und der Heizwert mit den Analyseergebnissen aus genormten Verfahren für Ersatzbrennstoffe vergleichbar sind.

Das Ziel des Vorhabens wurde somit erreicht.

## 2 Forschungsthema

Entwicklung eines kostengünstigen und einfach zu bedienenden Schnelltestsystems zur Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen. Das Schnelltestsystem soll als Instrument zur Qualitätssicherung bei der Brennstoffherstellung und als schnelle Eingangskontrolle beim Anwender eingesetzt werden.

## 3 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

### 3.1 Ersatz- und Sekundärbrennstoffe - Hintergrund und Herstellung

Knapper werdende Ressourcen fossiler Rohstoffe lassen Engpässe und Preisanstiege für konventionelle Energieträger erwarten, deren erste Anzeichen schon heute deutlich spürbar sind. Eine zentrale Aufgabe von Forschung und Entwicklung muss es somit sein, die effiziente Bereitstellung und Nutzung umweltgerechter und kostengünstiger Energie dauerhaft zu gewährleisten. Die Nutzung von Brennstoffen, die aus Biomassen oder Abfällen erzeugt werden, schont fossile Ressourcen und stellt einen bedeutsamen Schritt in Richtung einer nachhaltigen und tragfähigen Energiewirtschaft dar.

Von besonderer Bedeutung bei der energetischen Nutzung von Abfällen sind die so genannten Ersatz- oder Sekundärbrennstoffe [1] [2]. Sie werden aus vorbehandelten Abfällen oder sekundären Rohstoffen hergestellt und sollen fossile Brennstoffe in bestimmten Prozessen als Regelbrennstoff ersetzen. Ihre energetische Verwertung kann durch Mitverbrennung in Braun- und Steinkohlekraftwerken oder Zementwerken sowie direkt in Monoverbrennungsanlagen erfolgen.

Die Herstellung von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen wird durch gesetzliche Vorgaben begünstigt, da durch die Abfallablagerungsverordnung [3] in Deutschland seit dem 1. Juni 2005 Abfälle, die einen vorgegebenen organischen Kohlenstoffgehalt überschreiten, nicht mehr deponiert werden dürfen. Eine Reihe von Materialien, die bisher kostengünstig auf Deponien abgelagert wurden, stehen deshalb als potenzielle, wirtschaftlich interessante Brennstoffe zur Verfügung. Diese Rahmenbedingungen führen dazu, dass eine Vielzahl neuer, aus Abfällen oder Sekundärrohstoffen hergestellter Brennstoffe und Brennstoffmischungen auf den Markt gelangen. Ein Markt, der seit dem Inkrafttreten der Abfallablagerungsverordnung einer dynamischen Entwicklung unterworfen ist. Vor allem bei der Mitverbrennung in Kraftwerken gilt es jedoch, die Akzeptanz dieser Brennstoffe durch eine weitere Erhöhung der Produktqualität zu verbessern. Da der Markt für Ersatzbrennstoffe durch den erfolgten Ausbau von

Verbrennungskapazitäten zunehmend unter Druck kommt der Qualitätssicherung für EBS-Produzenten eine wachsende Bedeutung zu.

Ersatzbrennstoffe unterscheiden sich erheblich in Art und Umfang der Aufbereitung sowie in ihren physikalischen, chemischen und verbrennungstechnischen Eigenschaften. Diese Unterschiede müssen bei der Zuordnung der Brennstoffe zu einem thermischen Verwertungsverfahren berücksichtigt werden. So sind bei der Mitverbrennung von Ersatzbrennstoffen andere Ansprüche an den Brennstoff zu stellen als bei der Monoverbrennung (Tabelle 1).

Tabelle 1: Anforderungen an Ersatzbrennstoffe (Quelle: eigene Recherchen)

	Einheit	Zementwerk	Kraftwerk	EBS-Kraftwerk
Heizwert	kJ/kg	> 20.000	> 18.000	12.000-16.000
Wassergehalt	Gew.-%	< 15	< 15 - 25	< 30 - 40
Asche	Gew.-%	< 15	< 15 - 20	< 25 - 30
Chlor	Gew.-%	< 1	0,5-1,5	< 1 - 1,5
Schwermetalle	mg/kg <sub>TS</sub>	nach BGS [4]	nach BGS [4]	

Der technische Aufbereitungsaufwand hängt vom späteren Verwertungsweg für die Ersatzbrennstoffe und von den eingesetzten Abfällen ab. Bei relativ homogenen Produktionsabfällen, die für eine Mit- oder Monoverbrennung geeignet sind, besteht die Aufbereitung in der Regel aus Zerkleinerungsschritten. Je heterogener die Abfallströme sind, desto größer sind die Anforderungen an die Technik bei der Aufbereitung. Neben einer mehrstufigen Zerkleinerung sind verschiedene Sortier- und Klassierprozesse für die Herstellung eines qualitativ hochwertigen Brennstoffs notwendig. Aufgrund des verstärkten Sortieraufwands erhöht sich auch die Materialfracht, die nicht für den Brennstoffeinsatz geeignet ist. In Abbildung 1 ist ein Aufbereitungsprozess für gemischte Abfälle beispielhaft dargestellt.

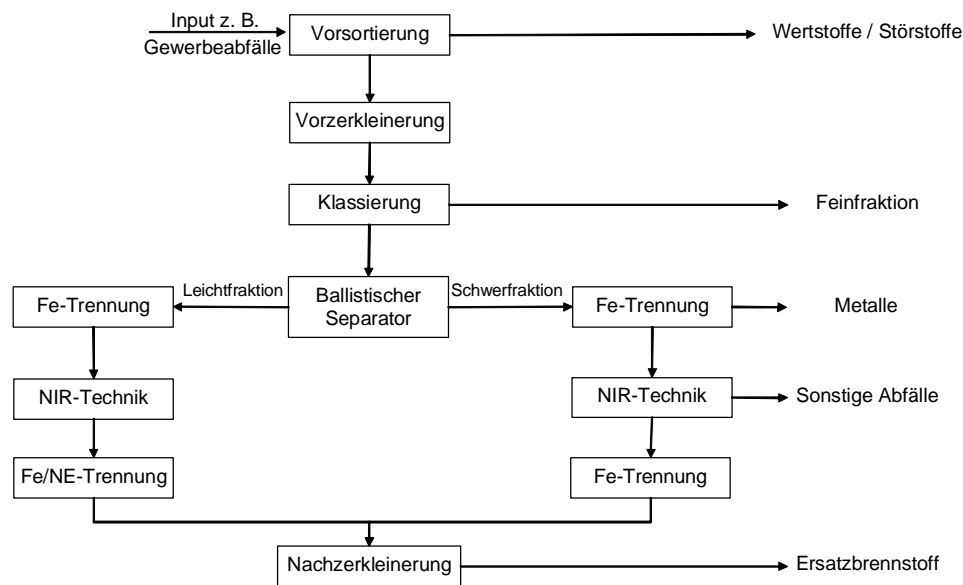


Abbildung 1: Verfahrensschema der EBS-Aufbereitung

In den EBS-Aufbereitungsanlagen werden die Abfälle in einer Vorsortierung von groben Störstoffen befreit und dann vorzerkleinert. Nach der Vorzerkleinerung erfolgt in der Regel zur Entlastung der nachfolgenden Anlagentechnik die Absiebung einer Feinfraktion (zwischen 15 und 50 mm). Diese Feinfraktion kann, abhängig vom Inputmaterial, schon eine erste Senke für Schadstoffe darstellen. Im Anschluss folgt die Aufteilung in eine heizwertreichere und eine heizwertärmere Fraktion. Hier werden neben Windsichtern auch ballistische Separatoren eingesetzt. Die Abreicherung von chlorhaltigen Materialien erfolgt über NIR-Technik. Dabei werden entweder Materialien erfasst, die als Brennstoff geeignet sind oder chlorhaltige Fraktionen aus dem Aufbereitungsprozess ausgeschleust. An mehreren Stellen des EBS-Aufbereitungsprozesses werden Eisen- und Nichteisenmetalle abgetrennt. Nach den Sortierprozessen werden die Ersatzbrennstoffe auf ihre Endkorngröße (ca. 15 bis 30 mm) zerkleinert. Bei der Aufbereitung von feuchten Abfallarten (z.B.: Siedlungsabfälle) ist der Einsatz einer Trocknung zur Reduzierung des Wassergehalts im Ersatzbrennstoff notwendig.

Zur Qualitätssicherung des erzeugten Brennstoffs ist es sinnvoll, den Produktstrom an ausgewählten Stellen zu beproben und auf relevante Qualitätsparameter zu untersuchen. Auf diese Weise können Teilchargen, die Stoffe enthalten, die zu einer Überschreitung von Qualitätsparametern führen, aussortiert und nach genauerer Untersuchung entsorgt oder separat aufgearbeitet werden. Hierzu ist eine schnelle Untersuchungsmethode erforderlich.

### 3.2 Brennstoffeigenschaften und Brennstoffprüfung

Im Vergleich zu fossilen Energieträgern ist die Qualität von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen größeren Schwankungen unterworfen. Problematisch ist vor allem die heterogene

Zusammensetzung der eingesetzten Abfälle und der produzierten Brennstoffe. Letzteres steht häufig den Anforderungen der Betreiber von Verbrennungsanlagen entgegen, die eine gleichmäßige Qualität ihrer Brennstoffe anstreben. Diese Problematik bildet den Hintergrund für Qualitätssicherungsmaßnahmen, wie sie von der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS) [4] vorgeschlagen werden. Im Rahmen der Gütesicherung [5] sind eine Erstprüfung, Eigen- und Fremdüberwachungen sowie Wiederholungsprüfungen vorgesehen. Die Probenahme hat nach einem festgelegten Probenahmeverfahren zu erfolgen. Im Rahmen der Fremd- und Eigenüberwachung werden Mischproben einer Vollanalyse unterzogen. Diese sieht die Bestimmung und Dokumentation von 16 Schwermetallen, der Feuchte, des Heizwertes, dem Chloranteil und des Aschegehalts (Elementoxide) vor. Zur Prozessoptimierung können Kurzanalysen durchgeführt werden, die lediglich die Bestimmung von zwei relevanten Schwermetallen, Heizwert, Feuchte und Chlorgehalt umfassen.

Im Folgenden wird das Prinzip der vorgeschriebenen Analysemethoden kurz beschrieben [5]:

Die Bestimmung der Schwermetalle erfolgt nach einem Mikrowellendruckaufschluss mit Königswasser. Analysenmethode ist die Atomemissionsspektroskopie mittels induktiv gekoppelten Plasma (ICP) oder die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS). Die Feuchte wird durch Trocknung gravimetrisch ermittelt.

Zur Bestimmung des (unteren) Heizwertes ( $H_u$ ) wird ein Verbrennungskalorimeter eingesetzt. In diesem wird die Probe unter Druck in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert und die dabei frei werdende Wärme messtechnisch erfasst. Bei der so erhaltenen Messgröße handelt es sich um den Brennwert oder oberen Heizwert ( $H_o$ ) der Probe. Zur Berechnung des unteren Heizwertes ( $H_u$ ) aus dem Brennwert ( $H_o$ ) ist bei dem getrockneten Material eine Korrektur erforderlich, die die Verdampfungsenthalpie des Wassers, das sich bei der Verbrennung aus dem in der Brennstoffprobe enthaltenen Wasserstoff bildet, berücksichtigt. Dies erfolgt normalerweise mit Hilfe einer Elementaranalyse des Brennstoffes (H-Gehalt). Im Rahmen der Qualitätssicherung von Sekundärbrennstoffen innerhalb des RAL-Gütezeichens wird auf eine Vorgabe zur Ermittlung des Wasserstoffgehaltes verzichtet. Vor dem Hintergrund von vorliegenden Elementaranalysen vorhandener Sekundärbrennstoffe wird mit einem festen Korrekturfaktor von  $f = 0,92$  zur Berechnung von  $H_u$  aus  $H_o$  gearbeitet [6].

Der Chlorgehalt ist eine der wichtigsten Größen bei der Herstellung von Ersatz-/ Sekundärbrennstoffen, da besonders Kraftwerke an diesen Parameter relativ hohe Anforderungen stellen. Ein zu hoher Chlorgehalt kann u.a. zu korrosiven Wirkungen in den Anlagen führen. Er darf, bei der in Kraftwerken üblichen Rauchgasreinigung, auch wegen der vorliegenden Grenzwerte für Chlorwasserstoff einen bestimmten Wert nicht überschreiten. Zur Bestimmung des Chlorgehalts können grundsätzlich verschiedene Methoden eingesetzt werden, die auch zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen führen können [7]. Von der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz wurde bei Projektbeginn noch die Methode nach

Wickbold [8] vorgegeben. Dabei wird die Probe in einer Sauerstoff-/ Wasserstoffflamme verbrannt und der dabei gebildete Chlorwasserstoff in einer alkalischen Lösung absorbiert. Anschließend erfolgt, beispielsweise mit Hilfe der Ionenchromatographie, die Analyse des in der Lösung absorbierten Chlorids. Inzwischen wird die Chlorbestimmung simultan mit der Ermittlung des Heizwertes vorgenommen [9]. Dabei wird eine Absorptionslösung im Kalorimeter vorgelegt und anschließend das darin absorbierte Chlorid mit Hilfe der Ionenchromatographie bestimmt. Bei dieser Methode werden meist höhere Werte gemessen als bei der Wickbold-Methode, da auch die Chlorverbindungen, die bei der Verbrennung nicht in die Gasphase gelangen, erfasst werden. Diese liegen entweder bereits im Brennstoff in Salzform vor oder werden von basischen Komponenten in den Verbrennungsrückständen gebunden. Für die Erfassung der insgesamt im Brennstoff enthaltenen Schwefelverbindungen können grundsätzlich die gleichen Prüfvorschriften wie für die Bestimmung der Chlorverbindungen verwendet werden.

Zur Bestimmung des Aschegehalts (Elementoxide) [10] wird die Probe bei 815°C unter oxidativen Bedingungen behandelt. Der Rückstand wird gravimetrisch ermittelt und entspricht dem Aschegehalt.

Als minimale Laborausrüstung zur Brennstoffcharakterisierung wird also, lässt man die besonders aufwendige Schwermetallbestimmung außer acht, mindestens eine Waage, ein Verbrennungskalorimeter, ein Ionenchromatograph und ein Muffelofen mit Abluftanlage sowie analytisch ausgebildetes Personal benötigt.

Die Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe werden durch den Normenausschuss Materialprüfung (NMP 583 „Sekundärbrennstoffe“) erarbeitet. Die Normung der Analysemethoden für Ersatz- und Sekundärbrennstoffe ist jedoch noch nicht abgeschlossen und für die einzelnen Prüfparameter unterschiedlich fortgeschritten. Die Methoden gehen auf Prüfvorschriften zurück, die ursprünglich für Kohlen entwickelt wurden. Eine Auswahl aus diesen Analysemethoden ist durch die Literaturstellen [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17] und [18] gegeben.

Problematisch bei der Qualitätssicherung von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen ist vor allem die heterogene Zusammensetzung der eingesetzten Abfälle und der produzierten Brennstoffe, so dass letztlich bei einem scheinbar genauen Analyseergebnis immer zu hinterfragen ist, ob die untersuchte Probe für die Gesamtheit eines Produktes repräsentativ ist. Entwicklungen zur Beprobung von Schüttgütern basieren in der Regel auf statistischen Modellen, mit denen Mindestprobenmengen abgeleitet werden. Sie sind oft nur auf relativ homogene Schüttgüter wie Kohle und Mineralstoffe anwendbar. Die Festlegung eines statistisch begründeten optimalen Stichprobenumfangs setzt ein a priori Wissen über den Untersuchungsgegenstand voraus, was in der Praxis meistens nicht gegeben ist. Ansatzweise wurden Probenahmemodelle in Regelwerke zur Abfallanalytik übernommen. Dabei sind die Vorschriften der LAGA [19],

Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz [20], der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. [21] und des Verbandes kommunaler Fuhrpark- und Stadtreinigungsbetriebe zu nennen [22]. Neben einer Steigerung der Probengröße kann letztendlich auch eine größere statistische Sicherheit durch eine Erhöhung der Anzahl von unabhängigen Wiederholungsmessungen erreicht werden. Hierfür ist eine schnelle analytische Charakterisierung erforderlich. Eine Anwendung der vorgesehenen genormten Prüfmethode ist für die beschriebene Zielrichtung zu zeitaufwendig. Hinzu kommt, dass die benötigte Messtechnik häufig vor Ort nicht verfügbar ist und dass ausreichend ausgebildetes Fachpersonal fehlt. Letzteres bedeutet zusätzlich zu den Personalkosten (Laborant) eine Investition in Höhe von etwa 100 000 Euro. Eine externe Vergabe der Messungen zur Produktüberwachung ist aus Zeit- und Kostengründen in der Regel notwendig, aber nur schwer in die Praxis umzusetzen. Hier sind nach Probenahme in der Regel mindestens vierundzwanzig Stunden bis zum Vorliegen der Analyseergebnisse erforderlich. Eine Abstimmung der Produktionsabläufe auf diese Analyseergebnisse ist so nur schwer möglich. Eine ähnliche Situation findet sich beim Nutzer der Brennstoffe, da auch hier das schnelle Vorliegen von direkten Informationen zu einzelnen Chargen nötig ist. Diese sind in der Regel aussagekräftiger und belastbarer als ein Analysezertifikat, das bei einem aus heterogenen Abfällen produzierten Material deutlich von der realen Zusammensetzung der angelieferten Chargen abweichen kann. Ein Schnelltest, der es ermöglicht, die wichtigsten Qualitätsparameter des Produktes Ersatz-/Sekundärbrennstoff schnell und einfach für eine große Probenzahl zu ermitteln, würde es erlauben, die benötigten Qualitätsdaten parallel zum Produktionsprozess bereitzustellen. Für den Betreiber einer Verbrennungsanlage bietet ein Schnelltest die Möglichkeit, das Brennstoffmenü zu optimieren.

Die Marktchancen von Ersatz/Sekundärbrennstoffen werden bei Anwendung eines geeigneten Schnelltests verbessert. Bislang ist ein geeigneter Schnelltest nicht verfügbar. Schnelltest finden bisher vor allem in der Wasseranalytik (Küvetten tests) und Luftanalytik (Prüfröhrchen) Verwendung. Prüfröhrchen werden beispielsweise von der Feuerwehr eingesetzt, um Schadstoffe bei Bränden zu detektieren. Weiterhin konnte in der Literatur ein Schnelltest identifiziert werden, der von der Eidgenössische Materialprüfungsanstalt (EMPA) in St. Gallen entwickelt wurde. Er dient der Untersuchung von Holzaschen. Hierzu wird ein Asche-Eluat auf die Konzentrationen der Elemente Chlor, Zink und Blei untersucht [23]. Bei Untersuchungen des Landesumweltamtes NRW [24] hat sich dieser Test als nicht geeignet erwiesen. Grund hierfür ist, dass die Elutionseigenschaften durch viele Faktoren beeinflusst werden und ein unmittelbarer Rückschluss von den Konzentrationen der aus der Asche eluierten Stoffe auf in die Verbrennung eingebrachte Stoffe nicht möglich ist. Der Test ist nicht zur direkten Untersuchung von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen geeignet. Zur Identifikation PVC-haltiger Fraktionen in Recyclingkunststoffen wurde an der Universität München ein Labortest entwickelt. Dabei wird

die Probe in einem Rohrofen verbrannt und der gebildete Chlorwasserstoff mit Hilfe eines FT-IR Gasanalysators bestimmt [25]. Hierdurch kann jedoch nur das in HCl umgewandelte Chlor, das bei der Verbrennung von PVC entsteht, detektiert werden. Anorganische Chlorverbindungen (Chloride) werden nicht erfasst.

Zu nennen sind in diesem Zusammenhang auch tragbare Handanalysatoren, die grundsätzlich zur Untersuchung von Ersatzbrennstoffen eingesetzt werden können [26]. Man erhält die Stoffinformation hierbei aus sehr kleinen Probensegmenten aus der Probenoberfläche. Diese Vorgehensweise führt jedoch nach Ansicht der Autoren nicht zu einem repräsentativen Ergebnis.

### 3.3 Forschungsziel

Ziel des Projektes ist die Entwicklung eines Gerätes, das als Schnelltestsystem für Brennstoffe eingesetzt werden kann. Das Schnelltestsystem soll die Erfassung der wichtigsten feuerungstechnisch relevanten Parameter wie Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert sowie den Chlorgehalt ermöglichen. Schwermetalle, wie Quecksilber, sind nicht Gegenstand der Untersuchungen, da sie feuerungstechnisch von untergeordneter Bedeutung sind. Weiterhin erfolgt ihre Bestimmung normalerweise mit Hilfe eines definierten Säuredruckaufschlusses, der sich kaum durch einen Schnellaufschluss ersetzen lässt.

Damit mittelständische Betriebe das Verfahren einsetzen können, muss es kostengünstig in Anschaffung und Betrieb sowie von angelerntem Personal zu bedienen sein. Das System muss die rasche Messung repräsentativer Probenmengen ermöglichen. Der Einsatz des Schnelltestsystems ermöglicht die Verbesserung von Produktqualität und Marktgängigkeit für neue innovative Brennstoffe.

#### 3.3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Das Ergebnis des Forschungsvorhabens ist eine Vorrichtung, mit der die feuerungstechnisch relevanten Parameter von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen schnell in kurzer Zeit bestimmt werden können. Die angestrebten wesentlichen Ergebnisse sind:

- Verfahrensentwicklung zur Schnellcharakterisierung von Brennstoffen
- Vergleich zur konventionellen DIN Analytik
- Demonstrationsanlage des Schnelltestsystems

Die Vorrichtung soll für die folgenden Fälle anwendbar sein:

- Prüfung von Stoffströmen bei der Ersatzbrennstoffherstellung
- Qualitätssicherung bei der Brennstoffherstellung
- Eingangskontrollen bei der Nutzung von Brennstoffen



Durch Anwendung des Messsystems lässt sich die Qualität der erzeugten Brennstoffe verbessern und schnell kontrollieren. Es trägt zur Optimierung von Stoffströmen bei und begünstigt die Verbreitung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen. Letzteres erhöht die Wirtschaftlichkeit von Energiewandlungsprozessen und erschließt neue Märkte für die Hersteller von Brennstoffen. Weitere Marktsegmente werden für die Anbieter geeigneter Analysetechnik erschlossen.

### 3.3.2 Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Das innovative Element besteht in der Entwicklung eines Verfahrens, das die Schnellbestimmung feuerungstechnisch wichtiger Parameter erlaubt. Mit Hilfe dieses Gerätes lässt sich die Qualität von Ersatzbrennstoffen sukzessive verbessern. Die Verbesserung besteht darin, dass mit einem Schnelltestsystem ein Messverfahren zur Verfügung steht, das den Herstellern von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen erlaubt, Eingangsstoffe, Zwischenchargen und Endprodukt schnell zu überwachen, ohne eine aufwändige und personalintensive Labormesstechnik vorzuhalten. Hierdurch wird die offizielle Güteüberwachung nicht ersetzt, jedoch durch die häufige Prüfung eine größere Sicherheit hinsichtlich der Brennstoffqualität erreicht. Aufgrund der großen Heterogenität der Materialien ist die Anwendung eines Schnelltests den DIN-Verfahren häufig vorzuziehen, da mit dem Schnelltest sehr viele Proben in relativ kurzer Zeit untersucht werden können. Hierdurch erhält man Information zur Zusammensetzung einzelner Stoffströme sowie deren Wechselwirkung. Die große Zahl an Messwerten bildet die Wirklichkeit in der Regel besser ab als scheinbar genauere DIN-Methoden, die jedoch nur wenige Proben berücksichtigen. Mit Hilfe dieser Informationen können Verfahrensschritte bei der Herstellung der Brennstoffe optimiert und die Ausgangsmaterialien für die Brennstoffherstellung gezielt ausgewählt werden, eine wichtige Voraussetzung zur Verbesserung des Aufwand/Nutzenverhältnisses.

Der Einsatz des Schnelltests führt zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit des Produktionsprozesses und zu einer Qualitätssteigerung, so dass die Bereitschaft, diese Brennstoffe einzusetzen, erhöht wird. Der Marktzugang für Ersatz-/Sekundärbrennstoffe wird somit erleichtert.

## 4 Projektaufbau und grundsätzliche Vorgehensweise

Das Prinzip für den Schnelltest ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Bestimmung der o.g. Parameter erfolgt mit Hilfe eines thermischen Aufschlusses. Im ersten Schritt wird das physikalisch im Brennstoff enthaltene Wasser thermisch freigesetzt und quantitativ erfasst. Aus diesem Messparameter kann mit Hilfe der Probenmasse der Wassergehalt des Brennstoffs berechnet

werden. Durch oxidative Zersetzung (Verbrennung) der Brennstoffprobe bei höheren Temperaturen wird enthaltener Kohlenstoff in Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Wasserstoff in Wasser (H<sub>2</sub>O) und organisch gebundenes Chlor in Chlorwasserstoff (HCl) umgesetzt und Salze teilweise verdampft. Durch die messtechnische Erfassung von HCl im Verbrennungsgas bzw. von Chloriden kann der Chlorgehalt des Brennstoffes ermittelt werden. Die Erfassung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O ermöglicht die Berechnung des Heizwertes. Zur Detektion der jeweiligen Komponenten im Verbrennungsgas sollen möglichst einfache, handelsübliche und preiswerte Systeme verwendet werden. Dabei kann es sich um elektrochemische Sensoren oder bereits etablierte Systeme für Schnelltests handeln, die bislang aber für andere Aufgabenstellungen verwendet wurden. Der Aschegehalt ergibt sich aus dem Masseverlust der Proben.

Die Entwicklungsarbeit gliedert sich in drei Aufgabenbereiche bzw. Entwicklungsschritte:

*a) Entwicklung eines Konzepts für Probenahme und Probenvorbereitung (TU Berlin)*

Der Arbeitsschritt diente der Ableitung von Handlungsanweisungen für Probenahme und Probenvorbereitung. Ziel war es, den Aufwand für Zerkleinerungsschritte möglichst gering zu halten und die für eine repräsentative Probe erforderliche Stichprobenzahl und Stichprobenmenge zu ermitteln. Hieraus ergaben sich apparative Rahmenbedingungen für das Demonstrationssystem.

*b) Methodenentwicklung Schnelltest (Fraunhofer UMSICHT)*

Zur Methodenentwicklung für den Schnelltest wurden zunächst geeignete Detektionsmöglichkeiten für Wasser, CO<sub>2</sub> und Chlorverbindungen ermittelt. Anschließend wurden Versuche mit Modellsubstanzen unter Bezugnahme auf unterschiedliche Versuchsbedingungen und Detektionsmöglichkeiten durchgeführt und die Messmethodik optimiert. Die Optimierung erfolgte zunächst für die Einzelparameter, anschließend sollten die Messungen im Hinblick auf eine simultane Erfassung optimiert werden. Die Methoden wurden schließlich auf reale Brennstoffmischungen angewandt und die Ergebnisse mit denen genormter Prüfmethode verglichen.

*c) Entwicklung einer Demonstrationsanlage für die Schnelltests (TU Dresden)*

Die Ergebnisse aus den Bereichen 1 und 2 wurden in die Entwicklung einer Demonstrationsanlage umgesetzt, die anschließend erprobt wurde.

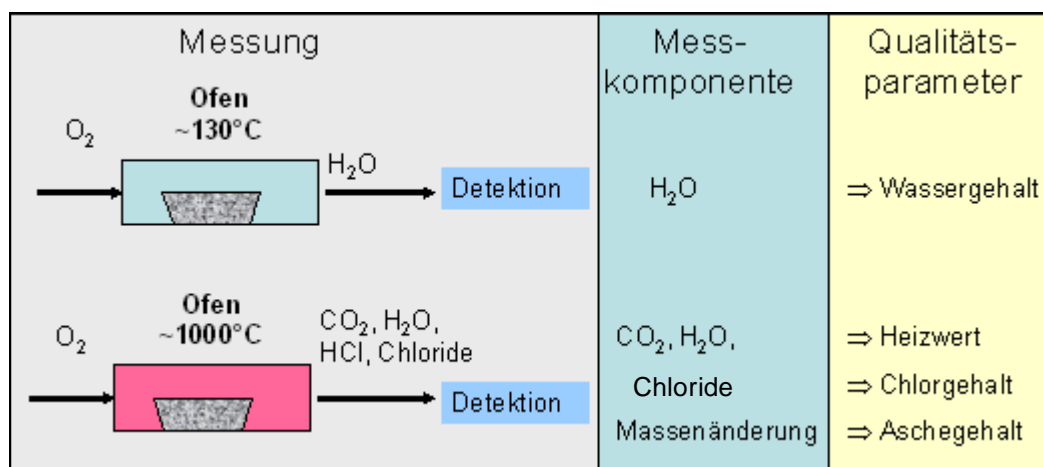


Abbildung 2: Grundsätzliche Vorgehensweise bei der Entwicklung des Schnelltests

## 5 Entwicklung eines Konzepts für Probenahme und Probenvorbereitung

Eine Charakterisierung von (Ersatz-/Sekundär)-Brennstoffen erfordert unabhängig von den jeweiligen Analysetechniken die Ziehung von Stichproben bzw. Einzelproben aus einer Grundgesamtheit. In der Regel werden mehrere Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt und diese anschließend aufbereitet und analysiert. Die Grundgesamtheit und damit auch der Umfang erforderlicher Einzel- und Mischproben, ist hierbei in Abhängigkeit der Fragestellungen und Prozesse (EBS-Herstellung/-Verwertung) variabel. Der Umfang der Grundgesamtheit kann beispielsweise wenige Gramm bis einige Tonnen umfassen und/oder das Korngrößenspektrum von <1mm bis mehreren Zentimeter (oder sogar Meter, z.B. bei Sperrmüll) reichen. Weiterhin kann der Brennstoff eine eher homogene oder heterogene Materialzusammensetzung aufweisen. Diese und weitere Parameter (z.B. für die Probenahme relevante Standortbedingungen) gilt es, bei der Entwicklung einer für den Schnelltest geeigneten Methode zur Probenahme und -aufbereitung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen zu berücksichtigen. Bei der Analyse und Charakterisierung von Materialien generell angestrebt – insbesondere aber in Hinblick auf die Anwendung eines Schnelltests von besonderer Bedeutung – ist:

- 1) eine schnelle, einfach zu realisierende und „abfallcharakterisierende“ Probenahme sowie
- 2) ein geringer Aufwand für die Probenvorbereitung (Trocknung, Zerkleinerung).

Ein Schnelltest erlaubt eine schnelle Ermittlung relevanter Qualitätsparameter. Bei entsprechend schneller Bereitstellung der Analysenprobe nach Probenahme und -aufbereitung kann somit prinzipiell eine große Probenzahl analysiert werden. Durch wiederholte Beprobung kann bei festgelegten (auch kleineren) Probenumfängen die Streuung bestimmt und die Heterogenität der Probe erfasst und beschrieben werden.

Im Rahmen des Projektes wurde untersucht, inwieweit existierende Probenahme- und Probenaufbereitungskonzepte unter Einbeziehung finanzieller, zeitlicher und technischer Rahmenbedingungen für einen Schnelltest modifiziert werden können.

Hierzu wurden verschiedene Probenahmeverfahren im Rahmen der Eingangskontrolle an einem EBS-Kraftwerk (exemplarisch für einen Ersatzbrennstoff) hinsichtlich Praxistauglichkeit und statistischer Sicherheit unter Anwendung bestehender Probenahmemodelle untersucht. Der Einfluss der Probenaufbereitung auf das Messergebnis wurde mit Ersatzbrennstoffproben unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung analysiert. Des Weiteren wurden vier unterschiedliche Ersatzbrennstoffproben für die Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung der Messtechnik für die Aufschlusseinheit sowie für die Untersuchungen mit dem Demonstratorsystem bereitgestellt (Abschnitt 5.1 - 5.4).

#### 5.1 Überblick zu existierenden Probenahme- und Probenaufbereitungsverfahren sowie Problemen in der Praxis

Bei der Charakterisierung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen können Fehler durch Probenahme, Probenaufbereitung und chemische Analyse entstehen. Für die Qualitätssicherung im Rahmen der Herstellung und Verwendung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen ist jedoch eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse erforderlich. Eine Vereinheitlichung von Verfahren zu Probenahme und -aufbereitung abfallstämmiger Brennstoffe ist auf europäischer Ebene gegenwärtig Gegenstand der Arbeitsgruppe „Feste Sekundärbrennstoffe“ des Europäischen Komitees für Normung (CEN). Auf nationaler Ebene vergibt die Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V., für Sekundärbrennstoffe das Gütekennzeichen RAL-GZ 724, sofern diese gewissen Anforderungen (z.B. Schwermetallgehalte) genügen und die Analysen aus, nach festgelegten Vorgaben zu Probenahme und -aufbereitung, gewonnenen Proben erfolgten.

Für die Charakterisierung von Abfällen (physikalische und chemische Untersuchung) ist weiterhin die Richtlinie PN98 der LAGA geläufig. Einen Überblick zu geläufigen Vorschriften zu Probenahme und Probenaufbereitung von Sekundärbrennstoffen gibt Tabelle 2.

Tabelle 2: Vergleich geläufiger Vorschriften zu Probenahme und Probenaufbereitung von Sekundärbrennstoffen [27], [28], [29], [30] und Abfällen [31] (aus [32])

CEN/TS 15442:2006/ CEN/TS 15443:2006	RAL-GZ 724	LAGA-PN 98
Anwendungsbereich		
Feste Sekundärbrennstoffe aus Produktionsanlagen, Lieferungen oder Lagervorräten	Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe	Feste und stichfeste Abfälle und abgelagerte Materialien im Rahmen der Prüfung zur stofflichen oder energetischen Verwertung
Voruntersuchungen – Informationsbedarf		
Menge, Herkunft, Zusammensetzung Korngröße, Teilchendichte Teilchengrößenverteilung	Anlagenkapazität Korngröße	Menge Korngröße
Probenahmeverfahren/-techniken		
Materialstrom, Förderband, Fahrzeug, Ruhende Partie (Lager)	Materialstrom (Output)	Materialstrom, Behälter, Fahrzeug, Ruhende Partie (Miete)
Probenahme – Umfang der Proben		
Berechnung des Proben-Mindestumfangs über Korngröße, Teilchenform/-dichte/-größenverteilung, Probenahmefehler, Anteil der Teilchen mit zu bestimmenden Parameter MP <sup>1</sup> aus (mind.) 24 EP <sup>2</sup> EP-Mindestgröße abhängig von Verfahren und Mindestumfang	Entnahme einer EP alle 10 t oder alle 20 t (je nach Korngröße/Anlagengröße MP aus 25 EP (alle 500 t bzw. alle 250 t) Mindestgröße der EP: 5 l	Abhängig von Menge, Durchmischungsgrad, geforderte Zuverlässigkeit der Aussage MP aus 4 EP MP-Anzahl steigt mit Menge Mindestgröße der EP abhängig von Korngröße
Probenaufbereitung		
Grobzerkleinerung <30 mm Aussortieren von Störstoffen Systematische Probeneinengung Analysekorngöße: <1 mm	Grobzerkleinerung <30 mm Aussortieren von Störstoffen Systematische Probeneinengung Analysekorngöße: <1 mm	Probenteilung / Herstellung einer Laboratoriumsprobe, keine nähere Ausführung zur Probenaufbereitung

Abkürzungen: EP – Einzelprobe; MP – Mischprobe

Die Anzahl und der Umfang von (Einzel-)Proben sind abhängig von der Beschaffenheit des zu untersuchenden Ersatzbrennstoffes (z.B. Korngröße) und der Verteilung des Analyten (z.B. Chlorträger) im Ausgangsmaterial. In bestehenden Vorschriften/Empfehlungen zur Probennahme von Sekundärbrennstoffen oder Abfällen wird dies in unterschiedlichem Maße berücksichtigt.

In einer vom Fachgebiet Abfallwirtschaft der TU Berlin und vom Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden initiierten Umfrage bei EBS-Verwertern (Ersatzbrennstoffkraftwerke, Zementwerke) geben diese an, bestehende Vorschriften, insbesondere die LAGA PN98 als

Orientierungshilfe zur Probennahme zu nutzen. Schwierigkeiten bei der Auswertung der Fragebögen bspw. aufgrund unvollständiger Antworten erlauben keine allgemeinen Aussagen zur gegenwärtigen Probennahme in der Praxis. Jedoch hat sich gezeigt, dass überwiegend sehr individuell beprobt wird und Umfang und Anzahl der Einzelproben z.T. erheblich schwanken.

## 5.2 Entwicklung des Probenahmekonzepts – am Beispiel der Qualitätssicherung in einem EBS-Kraftwerk

Unter Berücksichtigung bestehender Vorschriften wurden im Rahmen der Eingangskontrolle eines EBS-Kraftwerks verschiedene Verfahren zur praxisgerechten Beprobung eines Ersatzbrennstoffes untersucht.

### 5.2.1 Material und Methoden – Probenahmeverfahren

Das untersuchte Probenmaterial stammt aus einer Mechanisch-Biologischen Abfallbehandlungsanlage (MBA), in der aus Haushaltsabfällen und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen Ersatzbrennstoffe hergestellt werden. Die Korngröße liegt bei etwa 80 mm, der Heizwert nach Herstellerangaben bei 11-12 MJ/kg. Während des Betriebs des EBS-Kraftwerks wird der Brennstoff normalerweise mit LKW angeliefert und direkt in den Müllbunker gekippt. Eine Probenahme ist aufgrund der zeitlichen, technischen und finanziellen (Mitarbeiter) Gründen damit nur direkt während der Entladung möglich.

Unter Berücksichtigung bestehender Vorschriften wurden im Rahmen der Eingangskontrolle eines EBS-Kraftwerks verschiedene Verfahren zur Beprobung eines EBS (Korngröße <80 mm) untersucht. Die Beprobung erfolgte während der Entladung eines LKW (Fassungsvermögen ca. 90 m<sup>3</sup>) nach 2 verschiedenen Konzepten:

1) Ziehung von 12 Einzelproben à 20 l zur getrennten Aufarbeitung und Analyse. Die Einzelproben verfolgen das Ziel gegebenenfalls untergemischte Fehlchargen zu erkennen bzw. die Heterogenität der Ladung abzubilden.

2) Erstellung von 5 Mischproben aus unterschiedlich vielen (3, 4, 6, 8 und 12) Einzelproben à 20 l. Diese Probenahme orientiert sich an in der Praxis verbreiteten Verfahren, bei denen (z.B. während der Entladung des LKW) an verschiedenen Stellen Einzelproben entnommen und eine Mischprobe erstellt wird. Hintergrund des Konzeptes ist die gewünschte Verringerung der Anzahl erforderlicher Einzelproben für eine Mischprobe.

Der Umfang der Einzelproben wurde mit einer Größe von 20 l festgelegt. Geläufige Vorschriften gehen von einer Mindestgröße von nur 5-10 l aus, die jedoch in Hinblick auf Heterogenität des Materials und Korngrößen von zum >300 µm als deutlich zu gering einzustufen sind. In Hinblick auf eine, für repräsentative Probenahme erwünschte, möglichst große Probenmenge und unter Beachtung der praktischen Umsetzbarkeit hinsichtlich zeitlichem, personellen und damit finanziellen Aufwand wurde als Mindestgröße der Einzelprobe 20 l gewählt.

Alle Proben wurden getrocknet und auf eine Korngröße von <1 mm zerkleinert. Die Analysenproben werden auf folgende schnelltestrelevante Brennstoffparameter untersucht:

- Heizwert, Wassergehalt und Aschegehalt, als Vertreter für die relativ homogen über die Einzelpartikel des Untersuchungsmaterials verteilten Elemente und Parameter und
- Chlorgehalt, als Vertreter der nur zu einigen Prozent im Untersuchungsmaterial vertretenen Schadstoffträgerpartikel.
- Als Vertreter für nur vereinzelt (im Promillebereich) auftretende Schadstoffträgerpartikel wurden exemplarisch auch die Schwermetalle Kupfer und Mangan bestimmt.

Alle Analysen erfolgten entsprechend der DIN CEN-Vornormen zur Charakterisierung von festen Sekundärbrennstoffen bzw. den DIN-Normen zur Analyse von festen Brennstoffen oder Abfällen. Die Analyse erfolgte für die Parameter Wassergehalt im 2-fach-Ansatz, Aschegehalt im 3-fach-Ansatz und für Heizwert und Chlorgehalt im 5-fach-Ansatz. Alle Messwerte wurden mit Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung und mit dem Ausreißertest nach Grubbs auf Ausreißer untersucht.

Für die Auskunft über die Verteilung im LKW und damit der Grundgesamtheit, wurden die Mittelwerte der einzelnen Messwerte der Einzelproben und Mischprobenmesswerte auf Normalverteilung und Ausreißer untersucht.

## 5.2.2 Ergebnisse

Aufgrund der Heterogenität der Ersatzbrennstoffe und unterschiedlicher Standortbedingungen in der Praxis kann keine allgemeingültige, universell übertragbare Vorschrift für Probenahme und -aufbereitung gegeben werden. Vielmehr muss sich diese immer an den jeweilig zu untersuchenden Materialien und Anforderungen in der Praxis orientieren und entsprechend angepasst werden.

Im Rahmen des Projekts wurde exemplarisch ein an die Praxis angepasstes Konzept zur Beprobung eines MBA-Ersatzbrennstoffs der Korngröße <80 µm im Rahmen der Eingangskontrolle eines EBS-Kraftwerks direkt während der LKW-Entladung erprobt. Es handelt sich um einen wenig aufbereiteten Ersatzbrennstoff geringer Qualität.

Hierfür und ggf. für vergleichbare Brennstoffe und Standortbedingungen lassen sich folgende Ergebnisse ableiten (Anhang Tabelle 24 - Tabelle 29)

Streuung der Messwerte:

- Alle Messwerte der Einzelproben und Mischproben sind normalverteilt für die Parameter Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert und Chlorgehalt.
- Für den Parameter Schwermetalle Kupfer und Mangan sind große Schwankungen innerhalb der Messwerte zu verzeichnen. Da die Analyse nur anhand einer Doppelbestimmung erfolgte, kann keine Aussage hinsichtlich einer Normalverteilung der Messwerte getroffen werden.
- Beim Aschegehalt und Chlorgehalt tritt in jeweils einer Einzelprobe ein Ausreißer auf, beim Heizwert in 2 Einzelproben. In den 5 Mischproben treten keine Ausreißer aus.
- Die relative Standardabweichung (Variationskoeffizient) der einzelnen Messwerte liegt bei etwa <10 % für die Parameter Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert und für den Parameter Chlor bei <15 %.

Streuung der 12 Einzelproben und der 5 Mischproben:

- Die Mittelwerte der einzelnen Messwerte der Einzelproben und Mischprobenmesswerte wurden auf Normalverteilung und Ausreißer untersucht.
- Die Parameter Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert und Chlorgehalt sind in den 12 Einzelproben und 5 Mischproben jeweils normalverteilt, ohne Ausreißer.
- Die Werte der 12 untersuchten Einzelproben weisen hinsichtlich der Schwermetalle Kupfer und Mangan ebenfalls eine Normalverteilung auf sowie einen Ausreißer. Generell ist jedoch bei der Schwermetallanalyse mit starken Schwankungen in der Analyse zu rechnen, die zum einen aus der Entnahme zu weniger Proben bzw. zu geringer Probenmengen resultieren, jedoch auch auf die Aufbereitung zurückzuführen sind. So ist beispielsweise selbst bei Feinaufbereitung der Analysenprobe mit Schwankungen aufgrund von metallisch vorkommenden Schwermetallen zu rechnen.

Abbildung 3 und Abbildung 4 zeigen exemplarisch die Ergebnisse der Heizwertanalyse sowie der Chloranalyse in den 12 Einzelproben und 5 Mischproben.



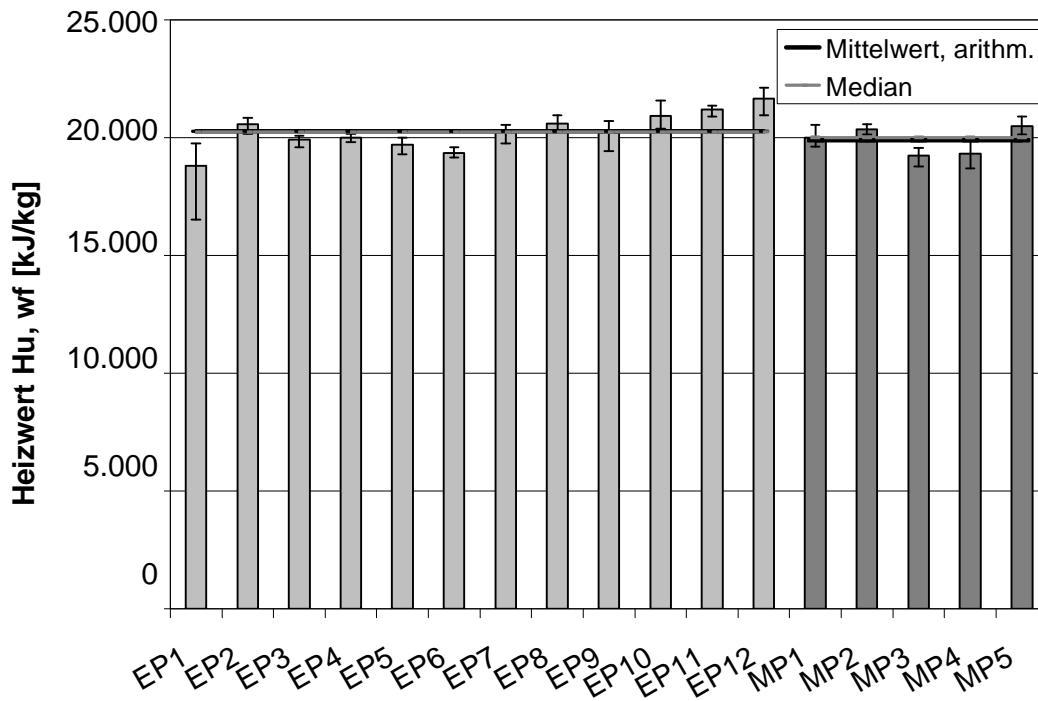


Abbildung 3: Unterer Heizwert (kJ/kg wf) in den Einzelproben (EP) und Mischproben (MP) (Mittelwert/Median, n=5) und Schwankungsbreiten (Minimum, Maximum) sowie der Mittelwert und Median der 12 Einzelproben und der 5 Mischproben

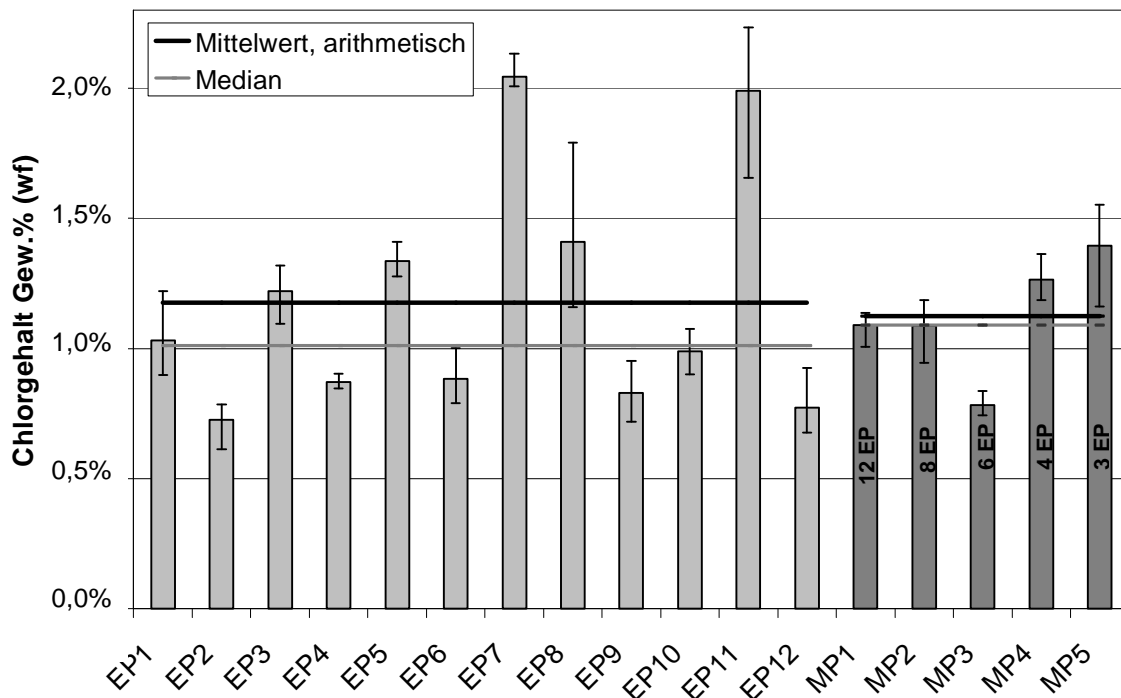


Abbildung 4: Chlorgehalt (Gew.% wf) in den Einzelproben (EP) und Mischproben (MP) (Mittelwert/Median, n=5) und Schwankungsbreiten (Minimum, Maximum) sowie Mittelwert und Median der 12 Einzelproben und der 5 Mischproben

Empfehlungen zur Probennahme zur Analyse der Parameter Wassergehalt, Aschegehalt, Heizwert und Chlorgehalt (und Schwermetalle):

(Annahmen: wenig aufbereiteter Ersatzbrennstoff, Korngröße: <80 mm, LKW-Beprobung)

- Nach Auswertung der Untersuchungen scheint die Analyse von wenigen (1-3) ausreichend großen Einzelproben (mindestens 20 l, 2-3fach-Messung) für Ergebnisse mit einer Messwertstreuung von <10 % für die Analyse des Wassergehalts, Aschegehalt, Heizwert ausreichend zu sein.
- Die Chloranalyse erfordert die Ziehung von Mischproben aus mindestens 8 Einzelproben, was ein Gesamtvolumen von 160 l ergibt.
- Die Analyse von Schwermetallen durch Beprobung von LKW-Ladungen stellt aufgrund ihres i.d.R. nur vereinzelt Vorkommens bei grobkörnigem Material eine besondere Herausforderung dar. Für eine verlässliche Analyse müsste theoretisch der gesamte Fahrzeuginhalt vorzerkleinert (<30 mm) und anschließend eine Mischprobe aus vielen Einzelproben erstellt werden.

### 5.3 Einfluss der Probenaufbereitung auf das Analysenergebnis

Die gewählte Technik der Probenaufbereitung hängt von den Eigenschaften der Probe wie dem Zerkleinerungsverhalten oder der Heterogenität ab. Die Konzepte der CEN, RAL oder LAGA sehen eine Zerkleinerung des Probenmaterials (mit ggf. vorheriger Versprödung mit Flüssigstickstoff/Trockeneis) auf eine Analysenkorngröße <1 mm vor. Bei der CEN ist die Probe zudem ggf. vorzutrocknen.

Zur „wahren“ Charakterisierung einer Grundgesamtheit muss neben einer repräsentativen Probennahme gewährleistet sein, dass durch die Probenaufbereitung ein vollständiger Transfer des Materials bis zur Analysenkorngröße ermöglicht und so eine homogene Analysenprobe hergestellt wird. In der Praxis ist dies aufgrund verschiedener Effekte (z.B. Verklumpungen, Staubeentwicklung, unterschiedliches Zerkleinerungsverhalten verschiedener Materialbestandteile) jedoch selten möglich. Hinzu kommt, dass die Aufbereitung der Probe auf Analysenkorngröße von <1 mm je nach Materialbeschaffenheit zum Teil sehr zeitintensiv ausfallen kann. Inwieweit Aufbereitungsschritte für den Schnelltest vereinfacht werden können (z.B. Verzicht auf Versprödung/Trocknung, Korngröße) wurde in umfangreichen Untersuchungen betrachtet.

Für den Schnelltest ist angedacht, den Aufwand für eine Zerkleinerung zu verringern und größere Korngrößen für die Analyse einzusetzen und die höhere Heterogenität in der Analysenprobe durch höhere Analysenprobenmassen „aufzufangen“. Vor diesem Hintergrund wurden für vier Ersatzbrennstoffproben unterschiedlicher Herkunft und Probenmatrix

(Kunststoff- und biogener Anteil) die schnelltestrelevanten Parameter in den Fraktionen <1 mm und <4 mm analysiert (mit genormten Methoden) und statistisch ausgewertet.

### 5.3.1 Material und Methoden

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung auf die Analyseergebnisse des Wassergehaltes, des Heizwertes sowie des Aschegehalts wurden vier Ersatzbrennstoffe verschiedener Materialstruktur und chemischer Zusammensetzung betrachtet. Aus einer Mechanisch-Biologischen Aufbereitungsanlage (MBA) stammen eine Hoch- und eine Mittelkalorik. Weiterhin wurden zwei nach dem Stabilatverfahren einer Mechanisch-Physikalischen Stabilisierungsanlage (MPS) aus Siedlungsabfall hergestellte EBS untersucht. Beide EBS haben dasselbe Ausgangsmaterial, sind jedoch unterschiedlich konfektioniert: Ein EBS war zu Pellets verdichtet, der andere wurde nur anpelletiert und lag in Form von Fluff vor.

Alle Proben wurden bei der Herstellung in der MBA bzw. MPS während des laufenden Betriebs direkt vom Band (Mittelkalorik MBA bzw. aus den jeweiligen Pressen (Hochkalorik MBA und MPS-Stabilate) genommen. Die gewonnenen Probenmengen der vier EBS umfassten jeweils den Inhalt eines 240 l Behälters. Abbildung 5 zeigt die beschriebenen Ausgangsmaterialien (vgl. auch Tabelle 4)



Abbildung 5: Ersatzbrennstoffe (v.l.n.r) –Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA und zwei Stabilate aus einer MPS in Pellet- und Fluffform

Diese vier Ersatzbrennstoffe wurden jeweils auf eine Analysenkorngroße von <4 mm und <1 mm zerkleinert. Untersucht wurde hier der Einfluss der Versprödung bzw. Trocknung auf das Zerkleinerungsverhalten.

Für die Siebdurchgänge und Siebüberstände wurden jeweils die schnelltestrelevanten Parameter Wassergehalt, Heizwert, Aschegehalt und Chlorgehalt in den Fraktionen <1 mm und <4 mm mit Standardanalytik analysiert und statistisch ausgewertet.

Tabelle 3: Verwendete EBS-Proben zur Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung

Probenbezeichnung	Herkunft	Analysenkorngröße
EBS-Proben (verwendet zur Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung auf das Analyseergebnis)		
Hochkalorik MBA (HK-MBA)	Mechanisch-Biologische Aufbereitungsanlage (Anlage 1)	<4mm, <1mm
Mittelkalorik MBA (MK-MK)	Mechanisch-Biologische Aufbereitungsanlage (Anlage 1)	<4mm, <1mm
Fluff MPS <sup>1</sup>	Mechanisch-Physikalische Stabilisierungsanlage	<4mm, <1mm
Pellets MPS <sup>1</sup>	Mechanisch-Physikalische Stabilisierungsanlage	<4mm, <1mm

### 5.3.2 Ergebnisse

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Materialzusammensetzung weisen die betrachteten Ersatzbrennstoffe ein unterschiedliches Verhalten bei der Zerkleinerung auf. Allgemeingültige, universell übertragbare Empfehlungen für Probenaufbereitung von Ersatzbrennstoffen können daher nicht getroffen werden. Zusammenfassend lassen sich jedoch folgende Aussagen treffen (Anhang Tabelle 15 - Tabelle 17) sowie [33]:

- Bei Verzicht auf Versprödung des Materials vor der Zerkleinerung war es bei den untersuchten Ersatzbrennstoffen nicht möglich, das gesamte Probenmaterial ins Feinkorn zu transferieren. Dieser Entmischungseffekt verstärkt sich mit zunehmender Zerkleinerungsstufe.
- Bei der Verwendung von feuchtem Material anstelle von getrocknetem verschlechtert sich i.d.R. der Zerkleinerungserfolg.
- Die Analyseergebnisse der Parameter Heizwert, Chlor- und Aschegehalt wiesen für Siebdurchgänge und die jeweiligen Siebüberläufe aufgrund unterschiedlicher Zusammensetzung erwartungsgemäß große Schwankungen auf (Anhang Tabelle 22).
- Signifikante Unterschiede in den Analyseergebnissen der Fraktionen <4 mm und <1 mm waren nicht zu verzeichnen.
- Beim Heizwert ist bspw. der Variationskoeffizient bei Erhöhung der Korngröße etwa doppelt so hoch, die Messunsicherheit (Variationskoeffizient) beträgt jedoch immer noch <10 %.

Folgende Empfehlung lässt sich hieraus für die Probenaufbereitung in Verbindung mit der Schnelltestanalyse ableiten:

- Für den Schnelltest scheint eine Zerkleinerung des Probenmaterials auf <4 mm ausreichend zu sein. Da bis zu diesem Zerkleinerungsschritt das Probenmaterial weitestgehend ins Feinkorn überführt wird, kann hier auf eine vorherige Versprödung des Materials verzichtet werden. Zur Erhöhung der Präzision der Messung ist eine Erhöhung der Probenmasse anzustreben.

#### 5.4 Bereitstellung definierter EBS-Proben für die Schnelltestentwicklung

Für die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Entwicklung des Schnelltests wurden vier verschiedene Brennstoffe unterschiedlicher Herkunft und Materialbeschaffenheit bereitgestellt. Zwei dieser Brennstoffe sind identisch mit Brennstoffen, die für die oben beschriebene Untersuchung zum Einfluss der Probenaufbereitung verwendet wurden: Hierzu gehörten drei unterschiedliche Fraktionen, die aus Hausmüll und hausmüllähnlichen Gewerbeabfällen hergestellt wurden, die Hochkalorik MBA, als Vertreter eines in einer MBA hergestellten hochkalorischen Ersatzbrennstoffes, Pellets MPS, ein Stabilat aus einer MPS-Anlage sowie ein mittelkalorischer Ersatzbrennstoff aus einer MBA. Als vierter Brennstoff wurde ein hochkalorischer Ersatzbrennstoff in Fluffform ausgewählt, der aus Gewerbeabfällen hergestellt wird. Er wird als Brennstoff in einem Zementwerk eingesetzt. Tabelle 4 fasst die im Rahmen der Untersuchung verwendeten Ersatzbrennstoffproben zusammen.

Tabelle 4: EBS-Proben, die für die Untersuchungen in Abschnitt 6 verwendet wurden

Probenbezeichnung	Herkunft	Analysenkorngröße
Hochkalorik MBA <sup>2</sup> (HK-MBA)	Mechanisch-Biologische Aufbereitungsanlage (Anlage 1)	<1 mm
Hochkalorik Fluff <sup>3</sup> (MK-MBA)	Aufbereitete Gewerbeabfälle	<1 mm
Mittelkalorik MBA	Mechanisch-Biologische Aufbereitungsanlage (Anlage 2)	<1 mm
Pellet MPS	Mechanisch-Physikalische Stabilisierungsanlage	<1 mm

<sup>1</sup> gleiches Material, andere Konfektionierung

<sup>2</sup> gleiches Material, wie Hochkalorik MBA (siehe EBS-Proben),

Analysenmaterial <1 mm stammt aus einer 2. Aufbereitung des vorzerkleinerten (<30 mm) Materials

<sup>3</sup> Verwertung in einem Zementwerk

## 6 Entwicklung eines EBS-Schnelltests

Um die Ergebnisse des zu entwickelnden Schnelltests mit den Ergebnissen konventioneller Verfahren vergleichen zu können, werden für Modellsubstanzen sowie für reale EBS-Proben Analysen mit genormten konventionellen Methoden durchgeführt. Anschließend wurden die gleichen Proben im Rahmen der Schnelltestentwicklung untersucht und mit den Ergebnissen, die durch die DIN-Analytik erhalten wurden verglichen.

## 6.1 Herstellung der Modellsubstanzen

Für die vergleichenden Versuche zwischen den Bestimmungen nach DIN und Schnelltest mussten einheitliche Modellsubstanzen in ausreichender Menge hergestellt werden, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

Diese wurden aus Cellulose, der anorganischen Chlorverbindung Natriumchlorid (NaCl) und der organischen Chlorkomponente Polyvinylchlorid (PVC) hergestellt. Cellulose diente als Kohlenstoffquelle und Matrixmaterial, NaCl und PVC als anorganische und organische Chlorträger. Die Konzentrationen an NaCl und PVC wurden in den einzelnen Modellsubstanzen variiert, da sich anorganische und organische Chlorverbindungen bei der Verbrennung unterschiedlich verhalten [34]. Zur Homogenisierung der Proben wurden diese in einer Kugelmühle für 20 min bei 260 U/min gemahlen. In Tabelle 5 sind die hergestellten Modellproben aufgelistet.

Der Gehalt der Proben an Chlorid orientierte sich an den Anforderungen für Ersatzbrennstoffe (Tabelle 1).

Tabelle 5: Zusammensetzung der Proben

Probenname	Chlorgehalt [Gew.-%]	Anteil aus PVC [%]	Anteil aus NaCl [%]
PVC 1,01 %	1,01	100	---
NaCl 1,01 %	1,01	---	100
PVC/NaCl 0,17 %	0,17	29	71
PVC/NaCl 1,02 %	1,02	49	51
PVC/NaCl 2,04 %	2,04	51	49

## 6.2 Experimentelle Bestimmung der relevanten Brennstoffparameter für Modellsubstanzen und Ersatzbrennstoffe mit genormten Methoden

### 6.2.1 Eingesetzte Methoden

Für die relevanten Brennstoffparameter (Chlorgehalt, Kohlenstoffgehalt, Heizwert sowie Asche- und Wassergehalt) wurden die am häufigsten eingesetzten genormten Verfahren durch einen Methodenvergleich beurteilt. Als Untersuchungsmethoden wurden verwendet.

- Chlor: Verbrennungsaufschluss im Kalorimeter mit anschließender Bestimmung mittels Ionenchromatographie (IC) [15]
- Kohlenstoff: Elementaranalysator (EA)
- Heizwert: Kalorimeter-Aufschluss [35]
- Aschegehalt: Muffelofen [36]
- Wassergehalt: Trockenschrank

#### 6.2.1.1 Bestimmung von Chlorgehalten

Die Bestimmung des Chlorgehalts war nach der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS) zu Projektbeginn noch durch eine Verbrennung nach Wickbold gemäß DIN EN 24260 [8] mit anschließender Chloridbestimmung durch Ionenchromatographie gemäß DIN EN ISO 10304 (DEV-D20) [37] durchzuführen. Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Gew.-% der Trockensubstanz (TS) auf eine Kommastelle genau. Analoge Verfahren, u.a. die Röntgenfluoreszenzanalyse nach DIN 51577-4 [38] oder die Verbrennung im Sauerstoffstrom DIN 51727 [15], konnten unter Einhaltung der Bestimmungsgrenze von 0,1 Gew.-% zugelassen werden, wenn in Ringversuchen der BGS die Gleichwertigkeit nachgewiesen wurde [30]. Inzwischen wird von der BGS empfohlen die Bestimmung des Chlorgehaltes simultan zu der Ermittlung des Brennwertes in einem Bombenkalorimeter vorzunehmen [15] [DIN 51727].

Beim Aufschluss mittels Kalorimeter sollen durch eine vollständige Verbrennung der Probe in der vorhandenen Sauerstoffatmosphäre möglichst alle Halogenverbindungen in Halogenide umgewandelt werden. Zur folgenden Analytik der Chlorkonzentrationen diene ein Ionenchromatograph, welcher den Gesamtchlorgehalt der Probe ermittelt. Zur Ermittlung der Streuung der analysierten Messwerte wurden 5- bis 10-fach Bestimmungen der Parameter durchgeführt.

Zur Ermittlung der Chlorbindungsform in den jeweiligen Proben wurde Elutionsversuche durchgeführt. Dabei wurde das Probenmaterial 24 Stunden unter Zugabe von destilliertem Wasser geschüttelt. Anorganische Chlorverbindungen (Chloride) werden dabei aus der Probenmatrix gelöst und reichern sich in der flüssigen Phase an. Die entstandene flüssige Phase wird nach einer notwendigen Aufbereitung wiederum mittels IC analysiert.

#### 6.2.1.2 Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes

Die Gesamtkohlenstoffkonzentrationen wurden mit Hilfe eines Elementaranalysators (EA) der Fa. Analytik Jena AG ermittelt. Der Gesamtkohlenstoff wird dabei als  $\text{CO}_2$  im Verbrennungsgas mit nichtdispersiver Infrarotstrahlung (NDIR-Detektion) ermittelt. Abbildung 6 zeigt den verwendeten Elementaranalysator am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden.



Abbildung 6: Elementaranalysator der Fa. Analytik Jena

#### 6.2.1.3 Bestimmung der Heizwerte

Die Heizwertbestimmung wurde mit einem Verbrennungskalorimeter durchgeführt. Bei den Messwerten handelt es sich um den Brennwert oder oberen Heizwert ( $H_o$ ) [DIN CEN/TS 15400]. Aus dem oberen Heizwert ( $H_o$ )<sup>1</sup> kann der untere Heizwert ( $H_u$ )<sup>2</sup> berechnet werden. Zur Berechnung des unteren Heizwertes ( $H_u$ ) wird der Wasserstoffgehalt benötigt, der im Regelfall durch eine Elementaranalyse ermittelt wird. Bei Qualitätssicherungsmaßnahmen innerhalb des RAL-Gütezeichens wird auf eine Wasserstoffbestimmung verzichtet [BGS e.V.] und die Umrechnung mit Hilfe eines auf Erfahrungswerten beruhenden Korrekturfaktors  $f = 0,92$  vorgenommen. Die Gültigkeit einer solchen Korrelation wurde von Kost [6] für verschiedene Abfälle aufgezeigt.

#### 6.2.1.4 Bestimmung der Aschegehalte

Die Bestimmung der Aschegehalte wurde nach Deutscher Industrie Norm DIN CEN/TS 15403 [36] durchgeführt. Dabei wurden die Proben in einem Muffelofen bei Temperaturen von 550 °C behandelt und mittels Differenzwägung der Aschegehalt der jeweiligen Proben bestimmt. In Prüfnormen für Kohlen wird mit 815°C eine höhere Veraschungstemperatur eingesetzt, die den Bedingungen in einer realen Verbrennungsanlage näher kommt als die oben genannten 550°C.

<sup>1</sup> Beim oberen Heizwert ( $H_o$ ) liegt Wasser (im Brennstoff enthaltenes und durch die Verbrennung gebildetes (aus im Brennstoff gebundenem Wasserstoff)) im flüssigen Zustand vor.

<sup>2</sup> Beim unteren Heizwert ( $H_u$ ) liegt Wasser (im Brennstoff enthaltenes und durch die Verbrennung gebildetes) im gasförmigen Zustand vor.  $H_u$  und  $H_o$  unterscheiden sich demnach im Wesentlichen durch die Verdampfungsenthalpie des enthaltenen und gebildeten Wassers.



## 6.2.2 Ergebnisse

### 6.2.2.1 Chlor

Die Chloranalytik wurde für Modellsubstanzen und Ersatzbrennstoffproben mit der Kalorimetermethode nach DIN CEN/TS 15408 [35] durchgeführt, die für feste Sekundärbrennstoffe empfohlen wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7 aufgeführt. Für die Messwerte geben die Balken jeweils den Mittelwert der 10-fach Bestimmung wieder, zusätzlich wurde die jeweilige Schwankungsbreite kenntlich gemacht. Die gemessenen Chlorkonzentrationen der Modellsubstanzen weichen teilweise erheblich von den Sollkonzentrationen ab. Bei allen wurden Minderbefunde festgestellt, welche sich bei höherem Anteil von anorganisch gebundenem Chlor (Chlorid) verstärkten.

Bei der Modellsubstanz mit der höchsten Chlorkonzentration wurden relative Minderbefunde von 40 % festgestellt. Ursache hierfür ist möglicherweise eine Verglasung der Aschen im Kalorimeter. Hierdurch werden Chloride in die Glasmatrix eingebunden und lassen sich nicht mehr oder nur unvollständig wieder aus der Asche herauslösen.

Die Schwankungsbreiten der Messwerte bei den Mehrfachbestimmungen sind leicht erhöht im Vergleich zu den Messwerten der Modellsubstanzen, was auf die Heterogenität des Materials zurückzuführen ist. Trotzdem kann die Messgenauigkeit als hoch eingestuft werden.

Bei den EBS-Proben wurden Chlorgehalte von 0,5 Gew.-% (Pellets MPS) bis 1,2 Gew.-% (HK Fluff) festgestellt. Aufgrund der Minderbefunde bei den Modellsubstanzen ist aber davon auszugehen, dass die realen Chlorgehalte der Ersatz-/Sekundärrohstoffe, verursacht durch anorganische Chlorverbindungen (Chloride), größer sind als die ermittelten Werte.

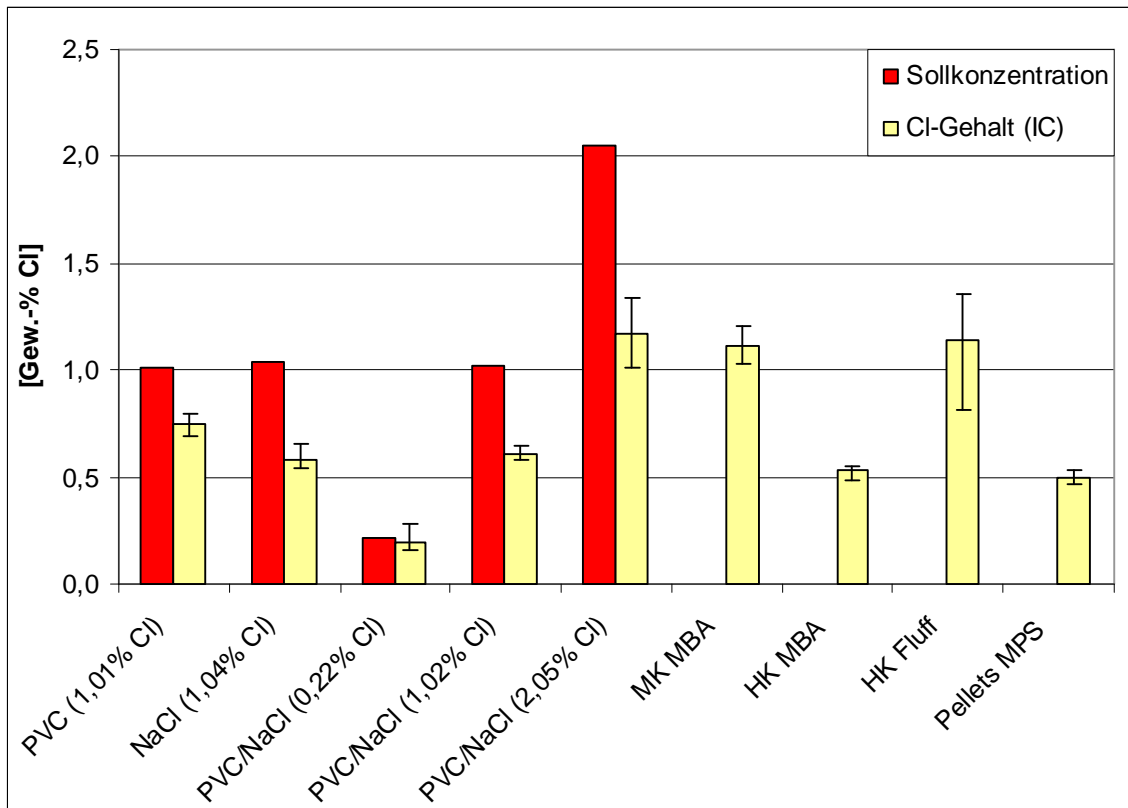


Abbildung 7: Bestimmung der Chlorgehalte mittels IC

Bei vorangegangenen Untersuchungen am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden [48] wurde eine verringerte Wiederfindungsrate anorganischer Chlorverbindungen (Chloride) im Kalorimeter durch parallel durchgeführten Elutionsversuche nachgewiesen. Dabei konnte festgestellt werden, dass neben der Chlorfracht, die durch PVC-Partikel in die Probe eingebracht wird, etwa 0,3 Gew.-% Chlor, bezogen auf die Trockensubstanz, in Ersatzbrennstoffen aus Siedlungsabfällen auf anorganische Chlorverbindungen (Chloride) zurückzuführen sind. Um den Gehalt anorganischer Chlorverbindungen (Chloride) in den untersuchten Ersatzbrennstoffen festzustellen, wurden ebenfalls Elutionsversuche durchgeführt. In Abbildung 8 ist der ermittelte Gehalt an Gesamtchlor im Vergleich mit dem Anteil der eluierbaren anorganischen Chlorverbindungen abgebildet. Nahezu alle Ersatz-/Sekundärbrennstoffe enthalten einen Anteil anorganischer Chlorverbindungen (Chloride) von ca. 0,2 Gew.-%. Ausnahme bildet hierbei die Fraktion der Pellets, die einen etwas höheren Anteil anorganisch gebundener Chlorverbindungen (0,3 Gew.-%) beinhaltet. Bei den Pellets der MPS liegen nahezu 50 % des vorhandenen Chlors anorganisch gebunden vor.

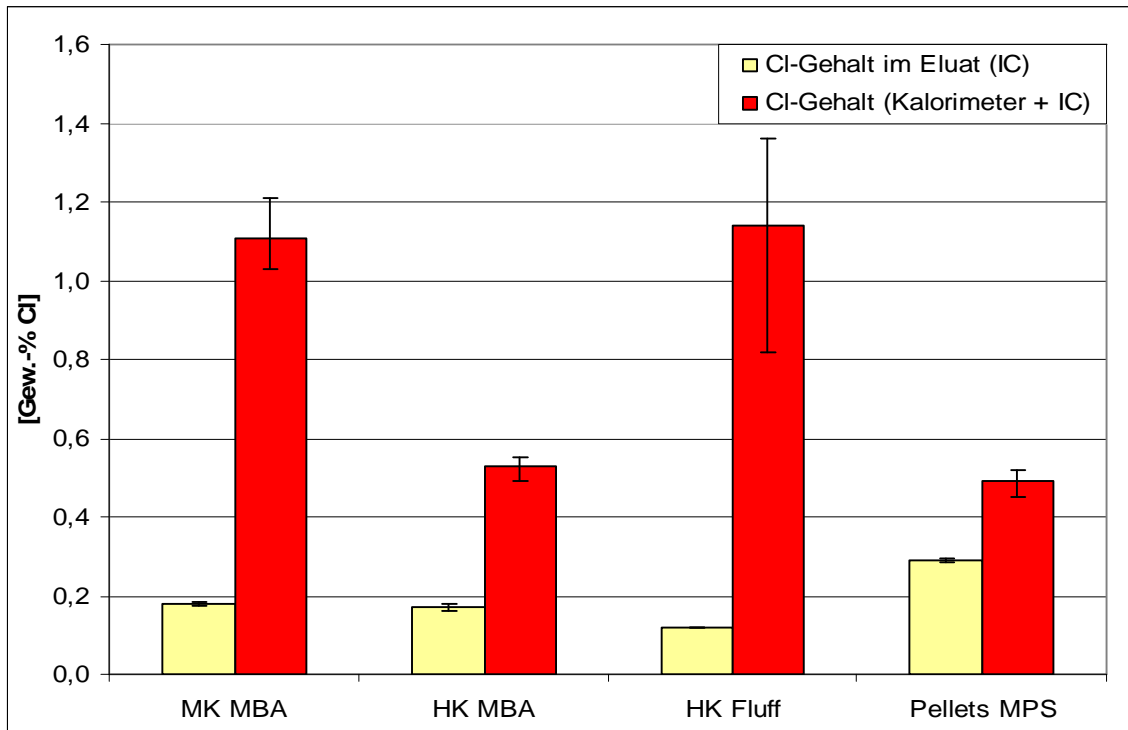


Abbildung 8: Bestimmung der Chlorgehalte im Eluat mittels IC

Bei weiterführenden Untersuchungen wurde festgestellt, dass eine Zugabe von Schwefel (z.B.: als Aluminiumsulfat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )) die Wiederfindung von Chlor maßgeblich verbessern kann. Die Relevanz der Additivzugabe wird in Abschnitt 6.3.4.1 ausführlich beschrieben.

#### 6.2.2.2 Kohlenstoff

Die konventionelle Bestimmung der Kohlenstoffkonzentrationen erfolgte durch die Verwendung eines Elementaranalysators bei 1000 und 1400 °C. Ziel der Untersuchungen waren die Analyse des Freisetzungsverhaltens des Kohlenstoffes in den Proben, die Wiederfindung des Kohlenstoffes sowie der Einfluss der Verbrennungstemperatur auf das Freisetzungverhalten. In Abbildung 9 ist der ermittelte Kohlenstoffgehalt für eine Verbrennungstemperatur von 1000 °C für die untersuchten Modellsubstanzen und Ersatzbrennstoffe dargestellt. Für die Modellsubstanzen ist zusätzlich die jeweilige Soll-Konzentration eingezeichnet. Bei allen Proben lag eine Korngröße von 1 mm vor.

Bei den Modellsubstanzen konnten Wiederfindungen des Gesamtkohlenstoffes von mindestens 90 % erreicht werden. Somit liegen die analysierten Kohlenstoffkonzentrationen im Vergleich zu den jeweiligen Sollkonzentrationen zwischen 9 und 12 % unter den Sollwerten.

Durch eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur auf 1400 °C konnte die Wiederfindung des Kohlenstoffes nur unwesentlich erhöht werden, so dass eine Verbrennungstemperatur von

1000 °C ausreichend ist. Diese Temperatur ist noch relativ schonend für das Quarzglasrohr des Ofens.

Es bleibt festzuhalten, dass die ermittelten Messwerte nur eine geringe Varianz von 3 bis 4 % bei den Mehrfachbestimmungen aufweisen.

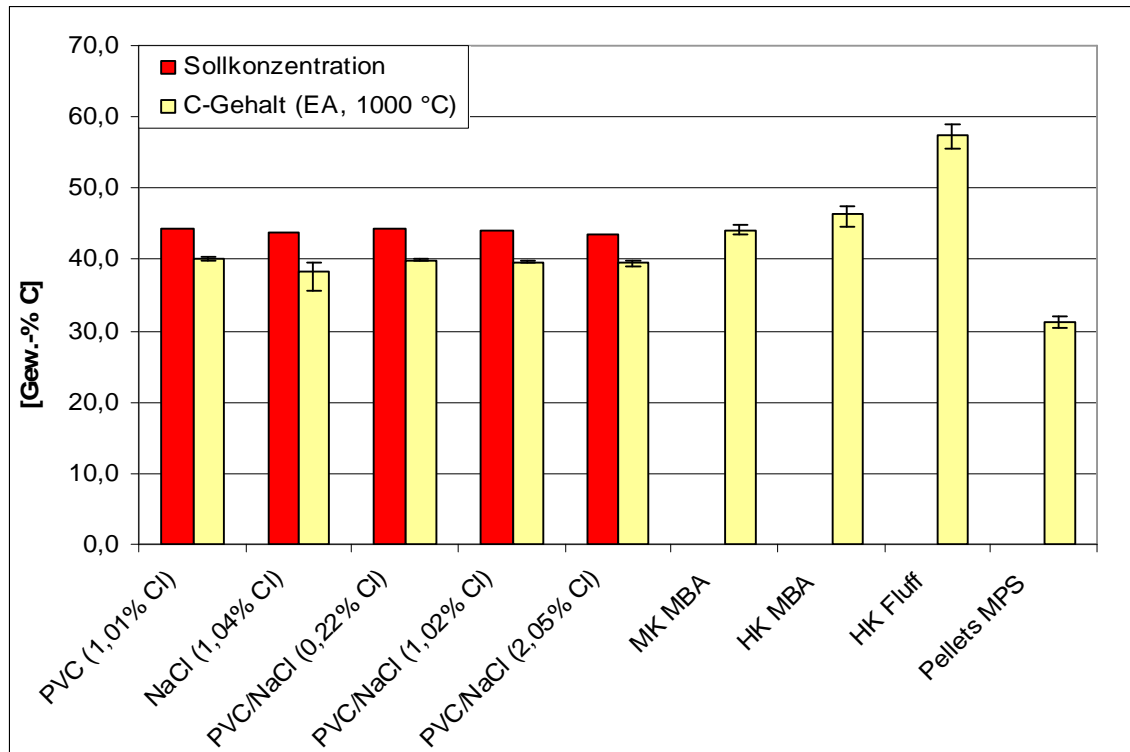


Abbildung 9: Bestimmung der Gesamtkohlenstoffgehalte mittels Elementaranalyse

### 6.2.2.3 Aschegehalt

In Abbildung 10 ist der ermittelte Aschegehalt für die untersuchten Ersatzbrennstoffe dargestellt. Die Ermittlung erfolgt nach DIN CEN/TS 15403:2006 [36] abweichend von den Vorgaben für Kohlen bei der für Sekundärbrennstoffe vorgeschriebenen Temperatur von 550 °C. Insgesamt weisen die Pellets den signifikant höchsten Aschegehalt (ca. 37 Gew.-%) auf. Die anderen Aschegehalte liegen zwischen 12 und 17 Gew.-%. Die Varianz der einzelnen Messwerte der 10-fach-Bestimmung beträgt bis zu 10 %. Bei einer an die oben beschriebene Kohlenstoffmessung gekoppelte Bestimmung des Aschegehalts, ist davon auszugehen, dass niedrigere Aschegehalte ermittelt werden, da die Verbrennungstemperatur mit 1000 °C deutlich höher ist und andere Freisetzungprozesse zum Masseverlust der Probe beitragen. Dieser spiegelt jedoch eher die realen Verhältnisse in einer EBS-Verbrennungsanlage wieder. Eine Bestimmung des Aschegehalts bei 550 °C ist möglich, würde jedoch durch einen zusätzlichen Aufheiz- und Abkühlschritt zuviel Analysezeit kosten.

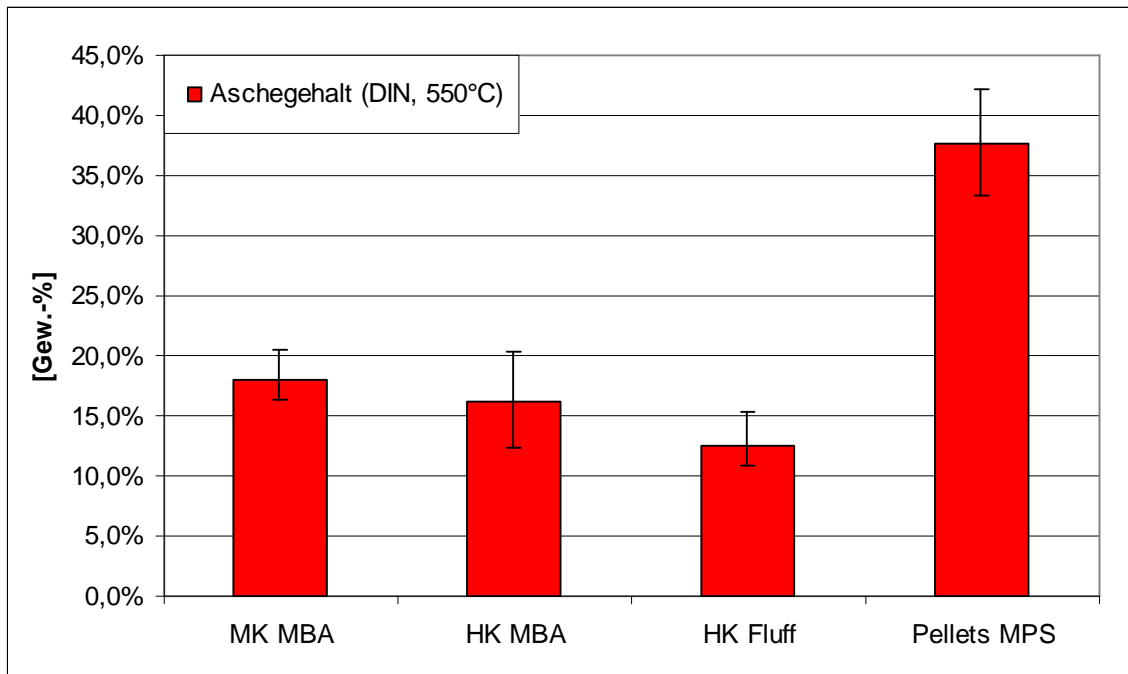


Abbildung 10: Bestimmung der Aschegehalte

#### 6.2.2.4 Heizwert

In Abbildung 11 sind die unteren Heizwerte für die untersuchten Ersatzbrennstoffe dargestellt. Die Bestimmung erfolgte im Verbrennungskalorimeter nach DIN CEN/TS 15400 [39]. Hierbei wird der obere Heizwert bzw. Brennwert der Proben bestimmt. Bei Ersatzbrennstoffen ist es üblich die Umrechnung in den unteren Heizwert mit Hilfe des empirisch ermittelten Faktors von  $f = 0,92$  [6] vorzunehmen. Die Messwertschwankungen sind gering.

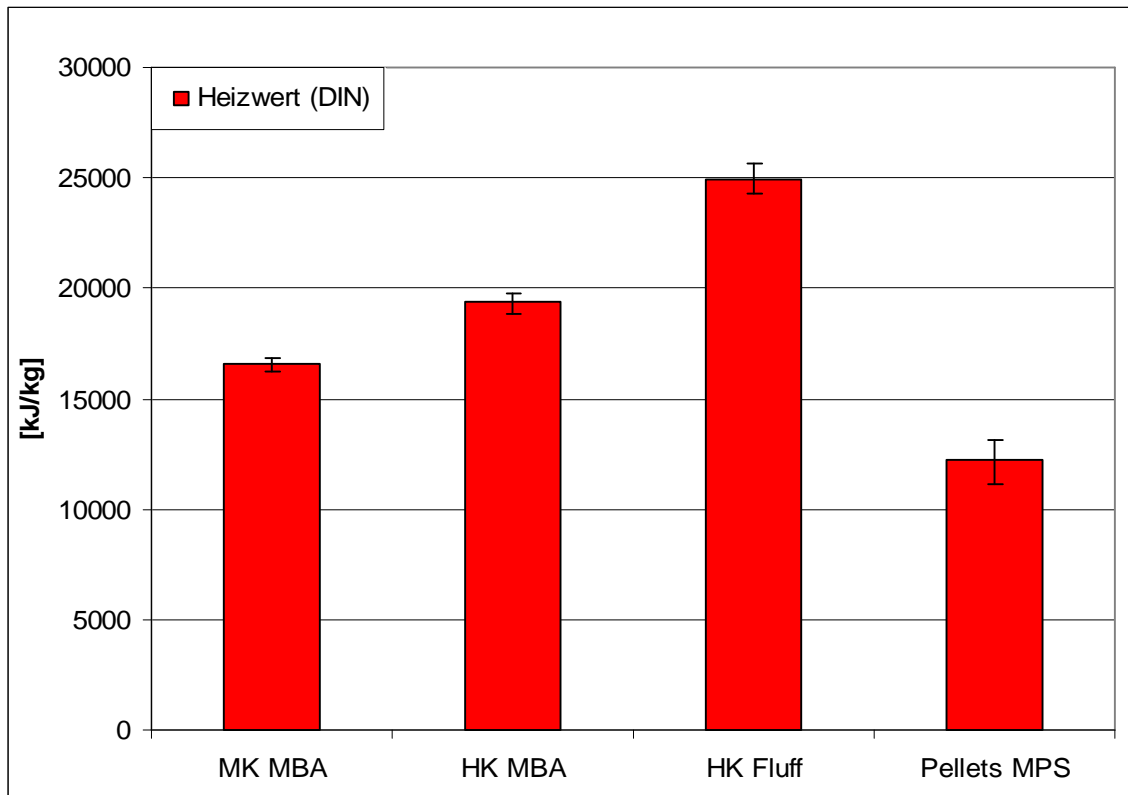


Abbildung 11: Bestimmung der unteren Heizwerte

### 6.3 Entwicklung und Optimierung der Messtechnik für die Schnelltestbestimmung (Einzelparameter und zur Simultanerfassung)

#### 6.3.1 Konzeptionelle Vorgehensweise

Die konzeptionelle Grundlage für die Schnelltestentwicklung ist in Abschnitt 4 beschrieben. Wie dort bereits erwähnt baut die Schnelltestentwicklung auf einen thermischen Aufschluss der Probe auf. Die brennstoffrelevanten Parameter sollen folgendermaßen ermittelt werden:

a) Feuchte:

Im Brennstoff enthaltenes Wasser wird thermisch freigesetzt und durch Wägung quantitativ erfasst.

b) Chlorgehalt:

Durch oxidative Zersetzung (Verbrennung) der Brennstoffprobe wird organisch gebundenes Chlor in Chlorwasserstoff (HCl) umgesetzt und Salze werden teilweise verdampft. Die Komponenten werden durch Absorption in eine Messlösung überführt und in der Lösung durch elektrochemische Sensoren oder bereits etablierte Systeme für Schnelltests bestimmt.

c) Heizwert:

Der Heizwert lässt sich durch verschiedene Berechnungsverfahren aus der Elementarzusammensetzung des Brennstoffs berechnen. Hierzu wird also der

Kohlenstoff- (C), Wasserstoff- (H) und Sauerstoffgehalt (O) der Probe benötigt. Es müssen CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (Wasser, das bei der Verbrennung aus dem im Brennstoff gebundenen Wasserstoff gebildet wird) im Verbrennungsgas bestimmt und über den Verbrennungsverlauf aufsummiert werden. Der Sauerstoffanteil kann bei den meisten Brennstoffen durch Differenzbildung aus dem Masseverlust bei der Verbrennung und dem C- und H-Gehalt berechnet werden. Zur Detektion der jeweiligen Komponenten im Verbrennungsgas sollen möglichst einfache, handelsübliche und preiswerte Systeme verwendet werden.

d) Aschegehalt:

Der Aschegehalt wird durch den Masseverlust der Probe nach der Verbrennung ermittelt. Da die Temperatur höher ist als bei Ersatzbrennstoffen zur Bestimmung des Aschegehalts vorgesehen (550 °C), ist damit zu rechnen, dass die Ergebnisse eher mit Aschegehalten vergleichbar sind, wie sie bei Prüfnormen für Kohlen (815 °C) erzielt werden. Den realen Verhältnissen in einer Verbrennungsanlage näher kommen die Untersuchungen bei einer höheren Verbrennungstemperatur.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass für den Schnelltest Messmethoden zur Erfassung folgender Parameter untersucht werden müssen:

- Probenmasse vor und nach Trocknung (Wasser, physikalisch vorliegend),
- Probenmasse vor und nach Zersetzung (Asche),
- Chlorverbindungen,
- CO<sub>2</sub> und
- Verbrennungswasser.

Die Messmethoden wurden zunächst grundsätzlich erarbeitet und für jeden Parameter optimiert. Die Untersuchungen erfolgten mit Hilfe des in Abschnitt 6.3.2 beschriebenen Ofensystems mit Modellsubstanzen und realen Brennstoffproben. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde anschließend ein Demonstrationssystem entwickelt, mit dem unterschiedliche Brennstoffe getestet wurden. Die für ein kommerzielles Gerät erforderliche Automatisierung ist nicht mehr Bestandteil des vorliegenden vorwettbewerblichen Projektes.

Im Antrag wurde zusätzlich die Bestimmung von Schwefelverbindungen und Flüchtigen angestrebt. Hierauf wurde aus folgenden Gründen im Verlauf des Projekts verzichtet:

- Schwefelgehalt und Flüchtige sind keine Prüfparameter, die von der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS) untersucht werden.

- Zur Verbesserung der Chlorwiederfindung musste mit schwefelhaltigen Additiven gearbeitet werden. Eine parallele Schwefelbestimmung ist dann nicht möglich.
- Für die Flüchtigkeitsbestimmung hätte der Demonstrator noch mit einem dritten Ofen ausgestattet werden müssen, der unter Schutzgas betrieben wird. Analysezeit und Aufwand hätten sich hierdurch unverhältnismäßig erhöht.

Die Vorteile des zu entwickelnden Schnelltests sollen in der Verkürzung der Messzeit liegen und in der Möglichkeit den Demonstrator vor Ort mit dort geschultem Personal betreiben zu können. Auf Grund der Möglichkeit eine höhere Probenanzahl zu vermessen im Vergleich zu einer externen Vergabe der Analytik, ist die Anforderung an die Präzision nicht so hoch wie bei der entsprechenden DIN-Analytik. Es wurde jedoch im Vorfeld erwartet, dass durch die höhere Anzahl der Proben der Mittelwert der Einzelmessungen in Bezug auf die Richtigkeit des Wertes präziser ist als die DIN-Analytik.

Schnelltests sind Methoden für die schnelle Analytik in verschiedenen Matrices. Beruhen sie auf nasschemischen Verfahren, so wird eine für den jeweiligen Analyten spezifische Reaktion für die Bestimmung ausgenutzt, die in manchen Fällen mit einer Farbänderung verknüpft ist. Die Nachweisreaktionen des Analyten müssen bei Raumtemperatur möglichst schnell und selektiv ablaufen, um aufwendige Probevorbehandlungen und lange Reaktionszeiten, wie sie meist bei der klassischen Analytik auftreten, zu vermeiden. Hieraus ergibt sich ein relativ großes Potenzial an möglichen Störungen, welche bedingen, dass Schnelltests nicht die Selektivität, Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der etablierten instrumentellen Analytik erreichen und die Anwendung auf einige Matrices erschweren oder sogar unmöglich machen. Die Vorteile solcher Systeme liegen in der Mobilität und der kurzen Analysenzeit sowie der einfachen Anwendung, für die weder speziell ausgebildetes Personal noch Laboratorien notwendig sind. Neben nasschemischen Verfahren, können auch Elektroden und Sensoren als schnelle Messsysteme eingesetzt werden. In Hinblick auf diese Vorgaben wurden mehrere Schnelltestsysteme zur Messung von Chlor, Kohlendioxid und Wasser auf ihre Anwendbarkeit hin bewertet und teilweise getestet.

## 6.3.2 Methoden

### 6.3.2.1 Konzeption der Aufschlusseinheit

Die Aufschlusseinheit für den Schnelltest wurde modular zusammengestellt und wird im Folgenden näher beschrieben.

Der thermische Aufschluss der Proben wurde mit dem in Abbildung 12 dargestellten Ofensystem durchgeführt. Die Versuchsanlage besteht aus einem Verbrennungsmodul und einer Absorptionsvorlage nach DIN 51727 [15], die durch einen Kugelschliff miteinander verbunden



sind. Der Röhrenofen in dem sich das Quarzrohr mit einer Länge von ca. 120 cm befindet ist stufenlos bis 1150 °C einstellbar. Die Probe (Einwaage ca. 0,5 g) wird in einem Keramikschißchen durch das Quarzrohr in die heiße Zone des Ofens gebracht. Über eine Gaszuführung wird der Ofen mit Sauerstoff, 60 l/h, gespült. Durch die oxidative Zersetzung (Verbrennung) der Probe bei 900 °C wird der enthaltene Kohlenstoff in Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Wasserstoff in Wasser (H<sub>2</sub>O) und gebundenes Chlor in Chlorwasserstoff (HCl) umgewandelt. Die Verbrennungsprodukte aus dem Ofen werden direkt über Messsysteme oder nach Absorption aus den Lösungen der nach geschalteten Waschflaschen bestimmt. Die eingesetzten Schnelltestmethoden werden in den nachfolgenden Kapiteln näher beschrieben.



Abbildung 12: Aufschlusseinheit

### 6.3.2.2 Chlor

Um das in Brennstoffen unterschiedlich gebundene Chlor für eine Messung verfügbar zu machen, ist ein Verbrennungsaufschluss erforderlich. Nach der Verbrennung wird das entstehende Chlor in Absorptionslösungen absorbiert und in der Probe mittels Schnelltest bestimmt. Als Schnelltest für die Chloranalytik grundsätzlich geeignet sind chlorensensitive Elektroden bzw. auf Farbreaktionen basierende Methoden (Küvettestests).

Chlorensensitive Elektrode: Ein Analysensystem, das mit einer ionenselektiven Elektrode arbeitet, besteht aus einer Bezugs- oder Referenzelektrode mit einem fest definierten, immer konstanten Potenzial, sowie einer Arbeitselektrode, die ein der jeweiligen Ionenkonzentration bzw. -aktivität abhängiges Potenzial aufweist. Durch Messung der Potenzialdifferenz zwischen den beiden

Elektroden kann die Analytkonzentration in der Probelösung bestimmt werden. Die verwendete chlorsensitive Elektrode hat die in Tabelle 6 aufgeführten Querempfindlichkeiten [40].

Tabelle 6: Verhältnisse der Konzentrationen Störion/Analyt bei denen ein 10%iger Fehler bei der Messung von  $\text{Cl}^-$ , mit einer chloridselektiven Elektrode „Cl 500“ der Fa. WTW 5, auftritt

Störion	$\text{OH}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{CN}^-$	$\text{NH}_4^+$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
$\frac{c_{\text{Störion}}}{c_{\text{Analyt}}}$	80	$3 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$	0,12	0,01

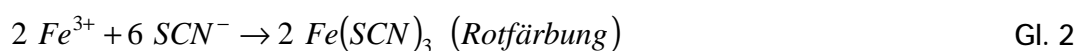
**Küvettestest:** Bei Küvettschnelltests handelt es sich um eine photometrische Bestimmung im UV/VIS-Bereich, bei der die Zeit für die Probenvorbereitung bzw. Kalibrierung stark verkürzt wurde. Dazu werden entweder die Reagenzien, die zur Herstellung von den entsprechenden selektiven Chromophoren benötigt werden, direkt in der Küvette vorgelegt und ein definiertes Volumen der Probelösung hinzugefügt oder es wird eine vorgefertigte Reagenzienmischung zu einem bestimmten Volumen der Probelösung in die Küvette gegeben. Da die komplette Probenlösung in der Regel ohne Aufbereitung eingesetzt wird, kann es zu größeren Abweichungen zwischen der gemessenen und der wahren Analytkonzentration kommen. Um sicherzustellen, dass der Messwert nahezu dem wahren Wert entspricht, ist insbesondere darauf zu achten, dass möglichst wenige spektrale Querempfindlichkeiten vorliegen. Deshalb ist es sinnvoll, eine farbige, im VIS-Bereich absorbierende, Verbindung herzustellen, die der Analytkonzentration proportional ist. Eine Absorption im UV-Bereich ist hier eher ein Nachteil, da in diesem Bereich sehr viele Verbindungen Absorptionen hervorrufen.

Da bei dem hier gewählten Verfahren die Absorptionslösung direkt in die Küvette gegeben werden kann, benötigt dieses Verfahren eine kurze Analysenzeit. Das Photometer der Firma Hach-Lange ist auf den Cl-Schnelltest konfiguriert, das bedeutet, dass eine Kalibrierung in dem Photometer schon hinterlegt ist. Zur exakten Messung ist lediglich ein Nullabgleich mit einer Blindwertküvette, die alle benötigten Reagenzien ohne Probe enthält, auszuführen [41].

Die Grundlage für den Cl-Schnelltest ist das Quecksilberrhodanitverfahren. Chloridionen werden nach Gl. 1 mit Quecksilberthiocyanat zum schwerlöslichen Quecksilber(II)-chlorid umgesetzt [42].



Dabei wird eine äquivalente Menge Thiocyanationen freigesetzt, die mit Eisen(III)-Salzen nach Gl. 2 zu Eisen(III)-thiocyanat reagieren, dessen Rotfärbung photometrisch erfasst wird [42].



Störungen werden durch die in Tabelle 7 dargestellten Ionen hervorgerufen, sofern sie die angegebene Konzentration übersteigen:

Tabelle 7: Störungen für den Küvettenschnelltest LCK 311 auf Chlorid der Fa. Hach-Lange GmbH

Konzentration [mg/L]	Ionen
1000	$\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$
50	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cr}^{6+}$
10	$\text{Cd}^{2+}$
0,4	$\text{CN}^-$ , $\text{S}^{2-}$

Es ist nicht zu erwarten, dass Störungen durch die Matrix in der Absorptionslösung hervorgerufen werden, da hierfür die Konzentrationen der entsprechenden Störionen zu gering ausfallen.

Die Bestimmungsgrenze der chlorensensitiven Elektrode liegt mit 0,4 Gew.-% Chlorgehalt in den Proben doppelt so hoch wie die Bestimmungsgrenze des Küvettenschnelltests mit 0,2 Gew.-% Chlorgehalt jeweils bezogen auf 0,25 g Probeneinwaage und 0,5 l Adsorptionslösung.

### 6.3.2.3 Kohlenstoff

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes standen Adsorptionsröhrchen (Kapitel 6.3.2.4) bzw. ein Abgas-Analysengerät aus dem Bereich Emissionsmesstechnik zur Verfügung. Das kompakte Gasanalysengerät TESTO 360 beinhaltet einen Infrarotgassensor zur Messung von  $\text{CO}_2$ . Die Verbrennungsgase der Probe können direkt in das Analysengerät überführt werden, wobei die Aufnahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration über die Zeit erfolgt. Der Messbereich liegt zwischen 0 bis 20 % und die Gaskonzentration wird intern auf trockenes Abgas umgerechnet. Die zulässige Abgastemperatur beträgt 20 bis 800 °C. Bei der später (nicht Projektbestandteil) zu erfolgenden Geräteweiterentwicklung soll ein Infrarotgassensor in das Gerät integriert werden. Aus pragmatischen Gründen wurde für die Voruntersuchungen in diesem Projekt auf ein komplettes Messsystem zurückgegriffen, in das ein solcher Infrarotsensor integriert ist.

Die Adsorptionsröhrchen zur  $\text{CO}_2$ -Erfassung wurden von der Firma Dräger zur Verfügung gestellt.

#### 6.3.2.4 Wassergehalt

Das Wasser, das als Feuchte in den Brennstoffen enthalten ist, wurde durch Differenzwägung nach Trocknung bei 105 °C ermittelt. Die Bestimmung der Feuchte erfolgt nach BGS e.V. gravimetrisch mittels Trocknung aus der Originalprobe nach DIN 38414-2 [43] ggf. nach der Vorzerkleinerung auf 30 mm [30]. Hierbei wird eine Trocknung bei 105 °C, bis zur Gewichtskonstanz, durchgeführt und der Feuchtegehalt mittels Differenzwägung bestimmt.

Das Verbrennungswasser wurde durch Adsorption an Adsorptionsröhrchen erfasst. Dabei wurden Trockenmittel wie Molsiebe, Kieselgel oder Calciumchlorid sowie Prüfröhrchen der Firma Dräger (Abbildung 13) auf ihre Eignung untersucht.

Die Röhrchen der Fa. Dräger, basieren auf der Adsorption des Analyten an der Festphase bzw. der chemischen Reaktion des Analyten mit dem enthaltenen Füllmaterial in Form einer Farbreaktion [44].

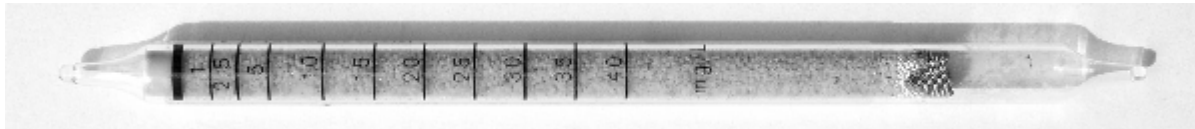


Abbildung 13: Prüfröhrchen für Gase

Die Messzeit beträgt ca. 10 sek. bis 15 min. Die Quantifizierung basiert auf der Farbreaktion, die an der Feststofffüllung innerhalb des Röhrchens stattfindet. Die Färbung des Füllmaterials kann direkt nach der Messung ausgewertet werden, so dass eine Kalibrierung der Prüfröhrchen durch den Anwender nicht erforderlich ist.

Bei Röhrchen mit Farblängenanzeige muss die Farbreaktion an bzw. in dem Füllmaterial vollständig ablaufen, um eine klare Erkennung der Grenzlinie zwischen Verfärbung und unbeladenem Füllmaterial zu ermöglichen. Wäre dies nicht der Fall, so würde sich die Färbung über die gesamte Länge des Füllmaterials verteilen und somit die Auswertung unmöglich machen. Ist nun die Geschwindigkeit des durchströmenden Gases konstant, ergibt sich eine Proportionalität zwischen der Länge des gefärbten Abschnittes und der Konzentration des Analyten.

Bezieht man die Länge der Färbung nun auf die Länge des gesamten Füllmaterials, so kann man eine Skala auf das Röhrchen aufdrucken, die es erlaubt die Konzentration direkt abzulesen. Nachteil der Adsorptionsröhrchen ist, dass der Nachweis bzw. die Quantifizierung des Analyten stark temperaturabhängig ist. Aus diesem Grund ist die Verwendung von Kurzzeitröhrchen lt. Hersteller nur bis zu einer Abgastemperatur von 40 °C möglich.

### 6.3.3 Demonstrationsanlage

Nachdem die Untersuchungen der brennstofftechnischer Parameter aller ausgewählten Modells-substanzen sowie der realen Ersatz-/Sekundärbrennstoffe mit den Normmethoden und der Aufschlusseinheit durchgeführt waren, wurde mittels der gewonnenen Analysedaten ein Konzept für eine Demonstrationsanlage, nachfolgend Demonstrator genannt, erarbeitet. Grundprinzip des Demonstrators ist der Verbrennungsaufschluss des Probematerials. Er erfolgt in einem Quarzrohr mit einer nachgeschalteten Analyse der Gaskomponenten. Zur Gewährleistung eines vollständigen Aufschlusses erfolgt die temperaturgesteuerte Beheizung des Quarzglasrohres extern.

Mit Hilfe der Fa. Reetz, Berlin<sup>3</sup> wurde ein Konzept des zu entwickelnden Demonstrators entwickelt. Der detaillierte Aufbau ist in Abschnitt 6.4.1 beschrieben.

### 6.3.4 Ergebnisse

#### 6.3.4.1 Chlor

##### Anorganisch und organisch gebundenes Chlor/Wirkung von Verbrennungsadditiven:

In den Ersatzbrennstoffen sind sowohl organische als auch anorganische Chlorverbindungen (Chloride) enthalten. Aus diesem Grund wurden wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben für die Methodenentwicklung Modells-substanzen mit anorganisch oder organisch gebundenem Chlor verwendet bzw. es kamen Mischstandards zum Einsatz. Das Verbrennungsverhalten von organischem und anorganischem Chlorverbindungen unterscheidet sich erheblich. Während Chlor aus den organischen Verbindungen schon bei 500 °C zu annähernd 100 % wiedergefunden wird, wurden für anorganisch gebundenes Chlor Minderbefunde bei Temperaturen von 1100 °C nachgewiesen (eigene vorausgehende Untersuchungen). Letzteres ist darauf zurückzuführen, dass freigesetzte Chloride in den kälteren Ofenzonen wieder kondensieren.

Tabelle 8: Wiederfindungsrate von Chlor in Abhängigkeit von der Bindungsform

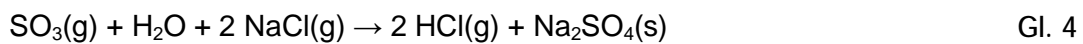
Probe	Chlorgehalt [Gew.-%]	Chlorverteilung Organisch/Anorganisch.	Wiederfindungsrate [%] bei 1100 °C
PVC	1,01	1:0	93
NaCl	1,01	0:1	49
PVC/NaCl	1,02	1:1	72
PVC/NaCl	2,04	1:1	73

<sup>3</sup> Die Fa. Reetz ist Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses

Auf Grund dieses unterschiedlichen Verhaltens wurde mit Hilfe von Zusätzen versucht, die Ablagerung des anorganisch gebundenen Chlors zu vermeiden, um so die Chlorfracht vollständig zu erfassen. Die Vermeidung von Chloridbelägen in Verbrennungsanlagen durch Brennstoffadditive bildet die Grundlage für Versuche der Fa. Vattenfall Europe AG in einer Müllverbrennungsanlage. Ziel war es, korrosionsrelevante Ablagerungen anorganischer Chlorverbindungen (Chloride) im Kessel zu vermeiden und die Chloride in das in diesem Fall unschädlichere HCl zu überführen. Hierzu wird in den Feuerraum eine Ammoniumsulfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)-Lösung injiziert, die bei 235 °C bis 280 °C nach Gl. 3 zerfällt.



Das entstandene gasförmige SO<sub>3</sub> soll nach Gl. 4 mit Alkalichloriden (hier NaCl) zu Alkalisulfaten (hier Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und flüchtigem HCl reagieren.



Im vorliegenden Projekt wurden Versuche mit festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> als Zusatz zu der eigentlichen Probe durchgeführt, um durch Umsetzung mit SO<sub>3</sub> anorganische Chlorverbindungen (Chloride) in HCl umzuwandeln und die Wiederfindungsrate von Chlor aus NaCl zu erhöhen.

Der Zusatzstoff Natriumhydrogensulfat (NaHSO<sub>4</sub>), wandelt sich beim Erhitzen zunächst unter Wasserabspaltung in Natriumdisulfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) um, welches sich dann bei 460 °C wiederum in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gasförmigen SO<sub>3</sub> zersetzt. Das entstandene SO<sub>3</sub> steht dann grundsätzlich für die Reaktion nach Gl. 4 mit dem in der Probe enthaltenen NaCl zur Verfügung.

Der Zusatzstoff Aluminumsulfat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), zersetzt sich bei 770 °C unter Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und gasförmigen SO<sub>3</sub>, welches wiederum nach Gl. 4 mit dem NaCl der Probe reagieren kann.

In Abbildung 14 sind die Verbrennungsversuche (10-fach Bestimmung), die mit den Zusatzstoffen durchgeführt wurden, dargestellt. Es wurde eine Cellulose-Modellsubstanz mit PVC/NaCl im Verhältnis 1:1 verbrannt. Die Einwaage musste auf Grund der Zugabe der Zusatzstoffe von 0,5 g auf 0,25 g reduziert werden. Die Probe wurde in dem Probenschiffchen mit 0,25 g Zusatzstoff überschichtet. Die Wiederfindung und die Reproduzierbarkeit sind unter Zusatz von Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> am Besten. Hier wurde eine vollständige Wiederfindung des anorganischen Chlors erreicht. Vermutlich ist der Mechanismus, der zu diesem Effekt führt ein anderer als oben beschrieben, da sonst auch die anderen Sulfate eine höhere Wirksamkeit zeigen sollten. Möglicherweise bildet sich ein kovalent gebundenes AlCl<sub>3</sub>, das bei 183 °C sublimiert und somit Chlor in eine flüchtige Form überführt. Wasserfreies, ionisch gebundenes AlCl<sub>3</sub> ist nicht existent. Versucht man aus AlCl<sub>3</sub> x 6 H<sub>2</sub>O das Wasser zu entfernen so spaltet sich zuletzt HCl ab und es verbleibt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Rückstand. Möglicherweise ist eine Überlagerung dieser Prozesse für die besseren Wiederfindungsraten für Chlor bei Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Zusatz verantwortlich, da in allen Fällen

eine flüchtige Chlorverbindung entsteht, die vollständig in die Absorptionsflüssigkeit überführt werden kann, ohne sich im Ofen wieder abzuscheiden.

Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die Probe mit  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  unterschichtet, durchmischt und überschichtet wurden. Bei der durchmischten und unterschichteten Probe zündete die eigentliche Probe teilweise vor Eintritt in die heiße Zone des Ofens, dies konnte durch die Überschichtung unterbunden werden.

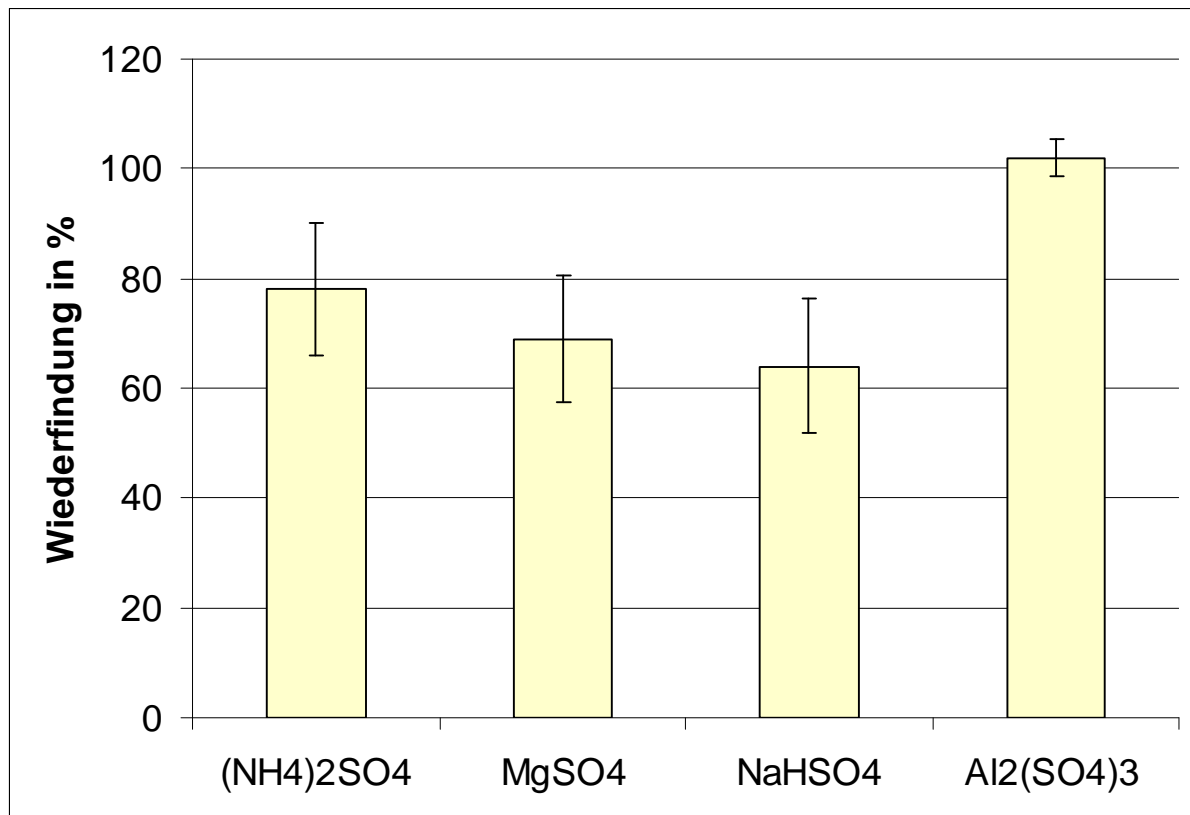


Abbildung 14: Einfluss von Zusätzen auf die Wiederfindung von anorganischem Chlor

#### Messung mit ionenselektiver Elektrode und Küvettenschnelltest:

Die Bestimmung von Chlorid erfolgt nach der Verbrennung in der Aufschlusseinheit und Absorption in einer Absorptionslösung. Hierzu wurde eine ionensensitive Elektrode und ein Küvettenschnelltest eingesetzt. Die Chloride wurden in der ersten Projektphase in einer Absorptionslösung aufgefangen, die in ihrer Zusammensetzung dem Eluenten der Ionenchromatographie entsprach. Es handelte sich um eine basische  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -Pufferlösung. Dies wurde so gewählt, da die Ionenchromatographie als Referenzverfahren zur Überprüfung der Schnelltestanalytik eingesetzt wurde und so Störungen des Messverfahrens vermieden werden sollten. Die Modellsubstanzen konnten reproduzierbar mit der ionensensitiven Elektrode vermessen werden, allerdings waren die Ergebnisse bei den EBS-Proben nicht zufriedenstellend. Grund hierfür ist wahrscheinlich die größere Störungsanfälligkeit

für Fremdionen, da im unteren Nachweisbereich der Elektrode gearbeitet wurde. Aus diesem Grund wurde nachfolgend bei der Methodenentwicklung der Küvettentest eingesetzt. Bei den Versuchen mit dem Demonstrator konnte die Elektrode jedoch eingesetzt werden, da hier die Probeneinwaage deutlich größer ist, so dass die Messungen nicht mehr im unteren Messbereich der Elektrode erfolgen mussten.

Bei der Absorptionsflüssigkeit konnte von einem basischen Eluenten auf deionisiertes Wasser umgestellt werden. Dies hat den Vorteil, dass vor Ort keine Lösungen angesetzt werden müssen. Des Weiteren ist so eine serielle Schaltung für die Erfassung von Chlorid und  $\text{CO}_2$  möglich. Bei Einsatz einer basischen Flüssigkeit müsste die Erfassung in parallel geschalteten Messsystemen erfolgen, was eine Splittung des Gasweges im Demonstrator erforderlich gemacht hätte. Grund hierfür ist, dass  $\text{CO}_2$  von einer basischen Lösung neben den Chlorverbindungen ebenfalls absorbiert wird, so dass eine nachgeschaltete Erfassung nicht mehr möglich wäre.

Bei den Versuchen wurden zunächst drei Waschflaschen mit destilliertem Wasser hintereinander geschaltet. In der dritten Waschflasche war bei den Versuchen kein Chlorid oberhalb der Bestimmungsgrenze des Schnelltestes mehr nachweisbar, somit konnte die Zahl der Waschflaschen auf zwei reduziert werden.

Nach den Vorversuchen mit den Standardsubstanzen wurden die EBS-Proben mit und ohne Zusatz von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  verbrannt. In Abbildung 15 sind die Messwerte aus der Aufschlusseinheit aufgetragen, die zum einen bei  $1100\text{ °C}$  ohne Zusatz verbrannt wurden im Vergleich zu den Messwerten unter Verwendung von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  bei  $900\text{ °C}$ . Die Chloridbestimmung erfolgte aus der Adsorptionslösung sowohl mittels Ionenchromatographie (IC) als auch mit dem Küvettenschnelltest nach Dr. Lange.



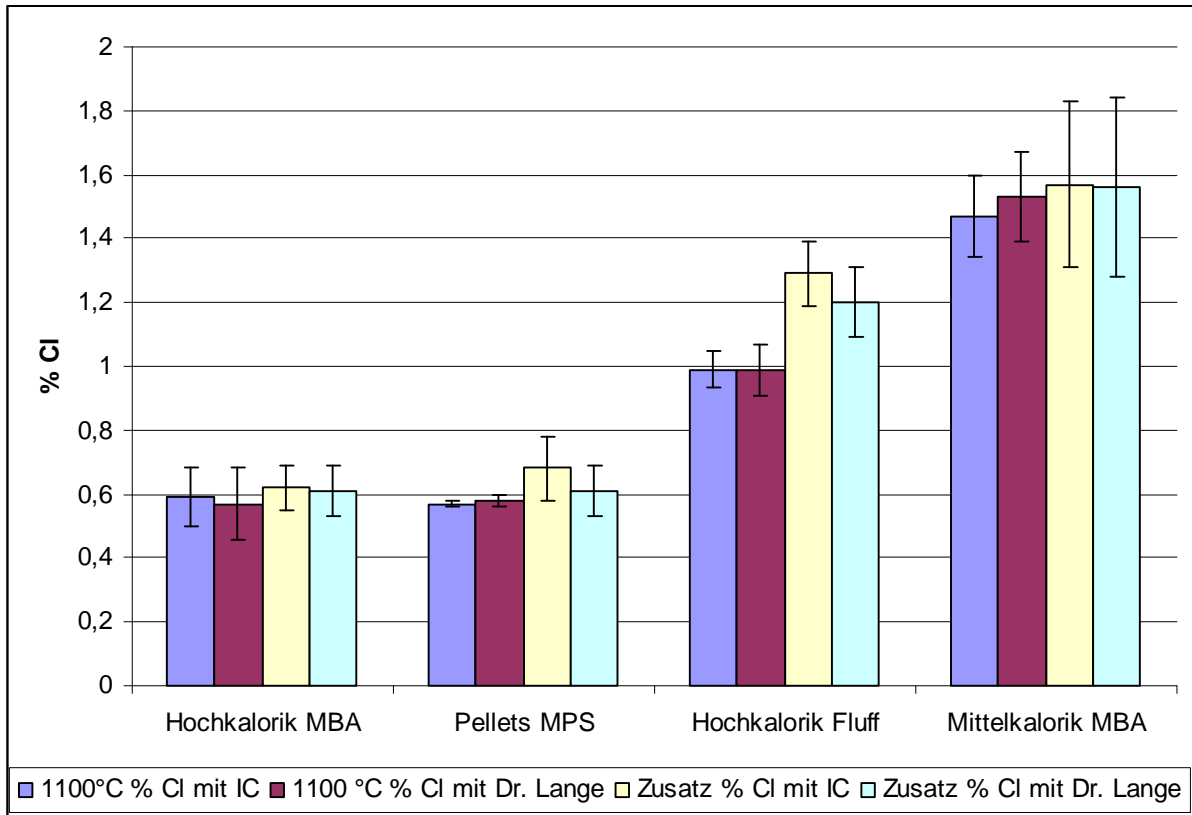


Abbildung 15: EBS-Verbrennung unter Zusatz von  $Al_2(SO_4)_3$

Die Ergebnisse in Abbildung 15 zeigen, dass unter dem Zusatz von  $Al_2(SO_4)_3$  die Messwerte annähernd gleich oder höher liegen im Vergleich zu den Versuchen ohne Zusatz.

Werden die Messwerte aus der Aufschlusseinheit unter Zusatz von  $Al_2(SO_4)_3$  den Messwerten aus dem Kalorimeternaufschluss entsprechend DIN CEN/TS 15408 gegenübergestellt (Abbildung 16), so zeigt sich dass die Messwerte aus der Aufschlusseinheit trotz Verwendung des Zusatzes etwas niedriger liegen im Vergleich zu den Kalorimetermesswerten. Bei der Darstellung der Werte ist die Streuung der Messwerte zu berücksichtigen. So beträgt die relative Standardabweichung ermittelt aus der 5-fach Messung des Kalorimeternaufschlusses mit anschließender Messung des Chlorids über Ionenchromatographie für die Mittelkalorikprobe MBA 20 %. Bezogen auf diesen Wert können die Messwerte, welche über die Aufschlusseinheit erzielt wurden, als identisch mit den Werten nach DIN bezeichnet werden.

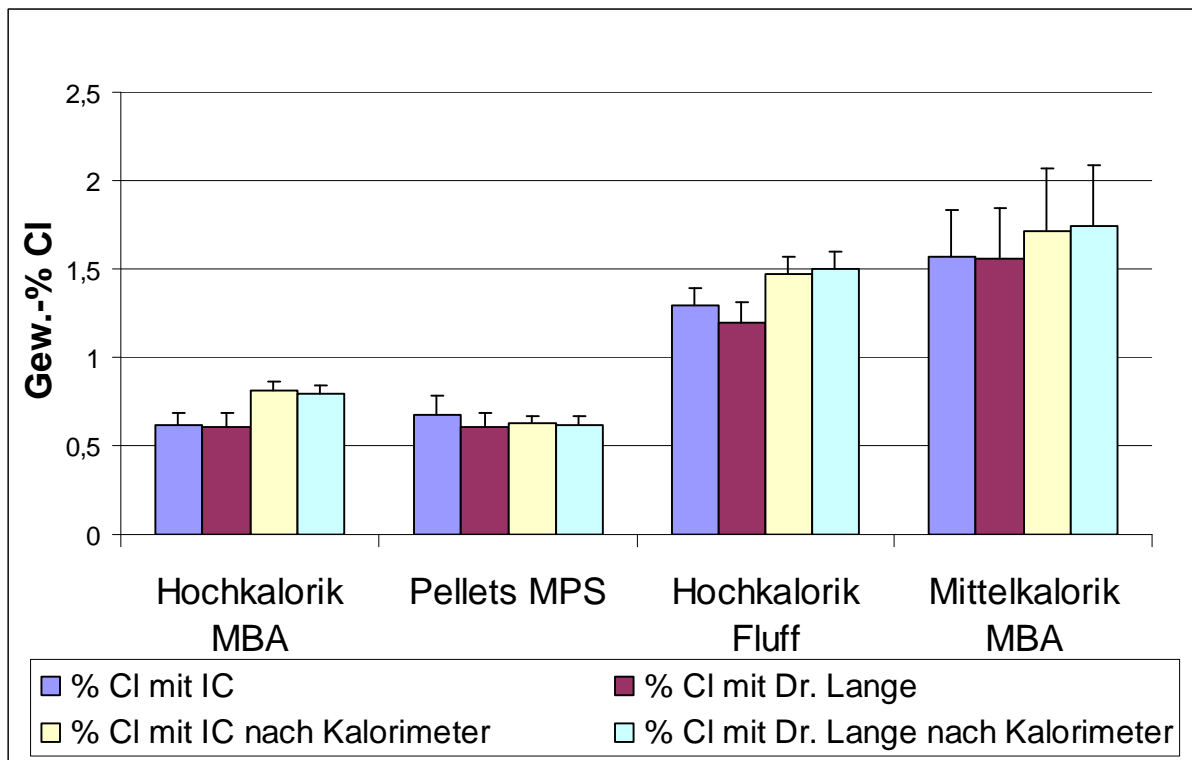


Abbildung 16: Vergleich Messwerte Chlor, Aufschlusseinheit und Kalorimeter

Ein Vorteil des Einsatzes von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ist, dass die Ofentemperatur bei der Verbrennung um  $200\text{ }^\circ\text{C}$  reduziert werden kann. Dies führt zu einer längeren Lebensdauer des Quarzglas im Verbrennungsofen, wodurch die laufenden Kosten des Systems deutlich gesenkt werden können.

#### 6.3.4.2 Kohlenstoff

Die Bestimmungen des bei der Probenverbrennung gebildeten  $\text{CO}_2$  erfolgte mit dem Gasanalytatorsystem TESTO 360. Ein Teilstrom der Verbrennungsgase konnte direkt in das Analysengerät überführt werden und somit die  $\text{CO}_2$ -Konzentration über die Zeit erfasst werden. Durch Integration der  $\text{CO}_2$ -Zeit-Kurven (Abbildung 17) und der Probenmasse wurde der C-Gehalt der Proben berechnet und den Ergebnissen der Elementaranalyse gegenüber gestellt (Abbildung 18). Die Zeit, die zur Erfassung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Probe benötigt wird, beträgt ca. 7 Minuten und erfüllt somit die Anforderungen an einen Schnelltest.

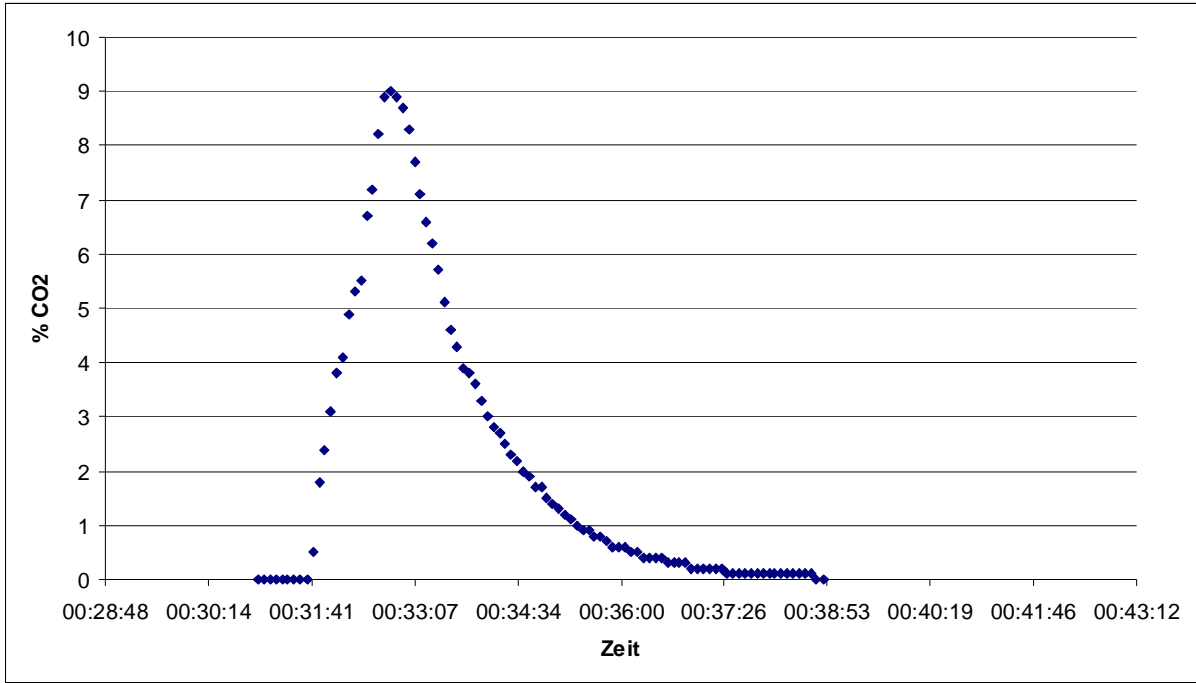


Abbildung 17: CO<sub>2</sub>-Zeit-Kurve

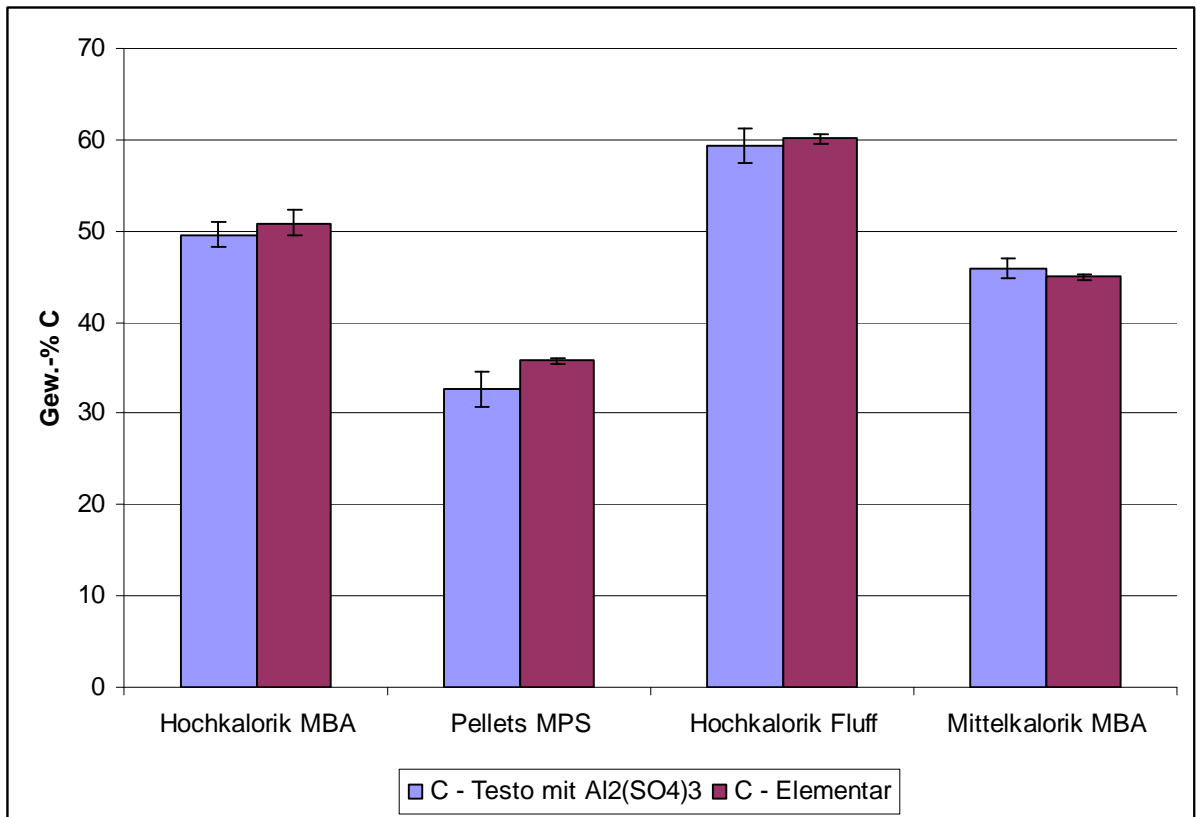


Abbildung 18: CO<sub>2</sub>-Erfassung mit dem Schnelltest im Vergleich zu den Ergebnissen der Elementaranalyse

Es wird deutlich, dass die Unterschiede zwischen den beiden Verfahren zur Erfassung des Kohlenstoffs im Vergleich zu den Messmethoden bei Chlor sehr gering sind (<5 % relative Standardabweichung). Die Ergebnisse der C-Analytik sind sowohl für die DIN als auch für die Schnelltestanalytik reproduzierbar.

Der Zusatz von  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  und eine damit verbundene Reduzierung der Ofentemperatur von 1100 °C auf 900 °C beeinflusst die Ergebnisse nicht. Dies wurde mit den 4 EBS-Proben überprüft. Die Abweichungen lagen im Mittel unter 3 % und somit im Rahmen der ermittelten Standardabweichung der C-Bestimmung.

#### 6.3.4.3 Wasser

Bei der Wasserbestimmung muss zwischen dem freien Wasser - der Feuchte - und dem Verbrennungswasser, das sich aus dem chemisch gebundenen Wasserstoff bildet, unterschieden werden.

Freies Wasser: Die Bestimmung des freien Wassers sollte nach Trocknung bei 130 °C im  $\text{N}_2$ -Fluss erfolgen. Da die Zeit für die Abkühlung des Ofens von 900 °C auf 130 °C zu lang ist, wurde das freie Wasser für die Methodenentwicklung über Differenzwägung im Trockenschrank ermittelt. Im Demonstrator werden zur Lösung dieser Problematik zwei Öfen parallel geschaltet. Zusätzlich ist eine Wägevorrichtung zur Erfassung der Feuchte integriert, so dass die Untersuchungen schnell aufeinanderfolgend an einer Probe durchgeführt werden können.

Verbrennungswasser: Für die Erfassung des chemisch gebundenen Wasserstoffs wurden Adsorptionsröhrchen verwendet, die mit unterschiedlichen Adsorptionsmaterialien gefüllt waren. Es wurden Versuche mit  $\text{CaCl}_2$ , Silicagel und Molsieb durchgeführt. Diese Röhrchen wurden im Labor gefüllt. Alle Materialien führen zu Minderbefunden bei der nachgeschalteten  $\text{CO}_2$ -Messung mittels IR-Sensor. Dies bedeutet, dass die Materialien nicht selektiv waren und nicht nur  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbieren.

Röhrchen zur Wasserdampfbestimmung der Firma Dräger zeigten die Minderbefunde bei der  $\text{CO}_2$ -Messung nicht. Allerdings sind die auf dem Markt erhältlichen Adsorptionsröhrchen nicht für die Konzentrationen ausgelegt, die für die EBS-Proben benötigt wurden. Für die Versuche wurden aus diesem Grund zwei Röhrchen hintereinander geschaltet.

In Abbildung 19 ist der Wasserstoffgehalt dargestellt, der für die einzelnen Ersatzbrennstoffe ermittelt wurde. Gegenübergestellt sind der Wasserstoffgehalt, der aus der Messung des Verbrennungswassers mit Drägerröhrchen erhalten wurde und der Wasserstoffgehalt, der mit einer klassischen Elementaranalyse bestimmt wurde. Die Werte stimmen in der Größenordnung überein. Die relative Abweichung beträgt jedoch bis zu 30 % (Mittelkalorik MBA). Ursache

hierfür ist die Reihenschaltung der Röhren (Abbildung 20). Das Ablesen auf der vorgegebenen Röhren-Skalierung wird hierdurch unpräzise.

Zu beachten ist, dass mit längerer Versuchsdauer durch Transportprozesse in den Röhren eine Verteilung des adsorbierten Wassers stattfindet, was scheinbar zu höheren Messwerten führt. Der Messwert wurde deshalb immer nach 10 Minuten Versuchszeit abgelesen.

Dräger-Röhren können grundsätzlich für die Wasserbestimmung verwendet werden. Für eine größere Probemenge, wie sie im Demonstrator untersucht werden soll, müssten jedoch von der Fa. Dräger Röhren konzipiert werden, die mindestens zehnmal so groß dimensioniert sind wie die handelsüblichen Röhren. Dies war im vorliegenden Projekt nicht möglich.

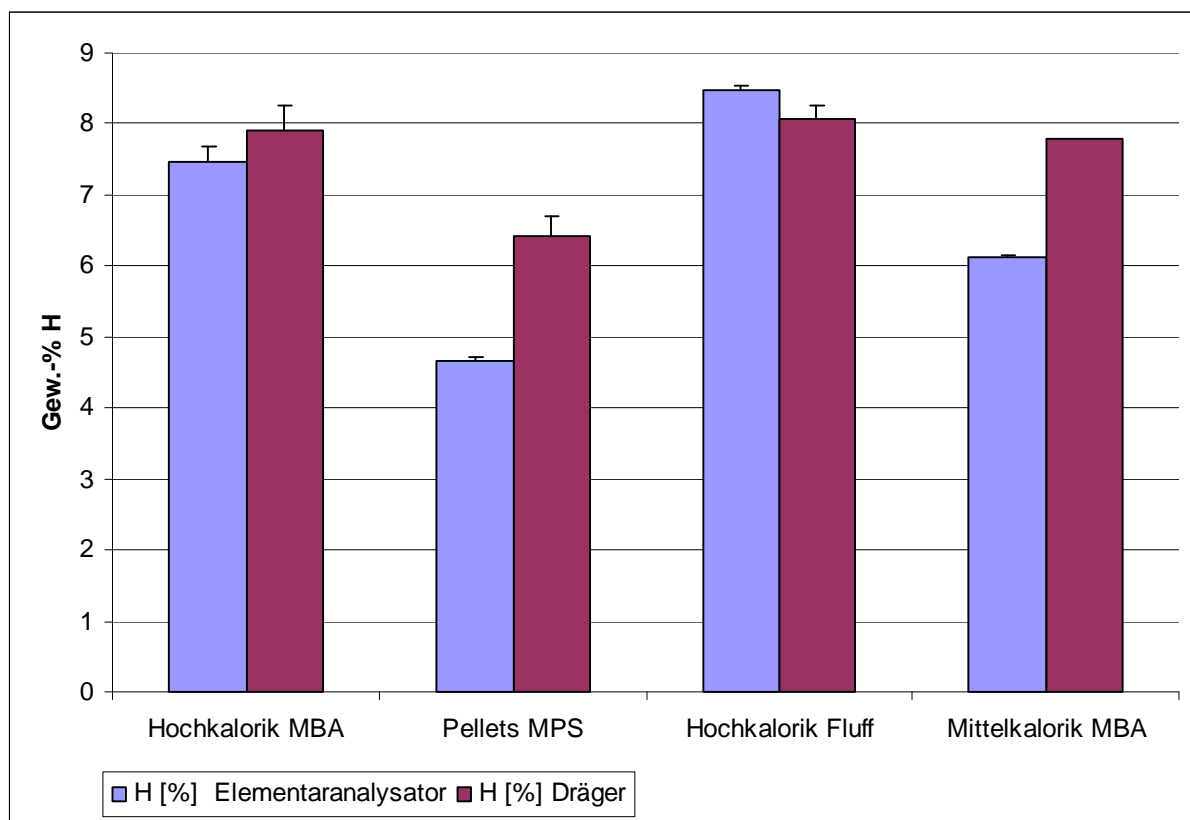


Abbildung 19: Erfassung des gebundenen Wasserstoffs

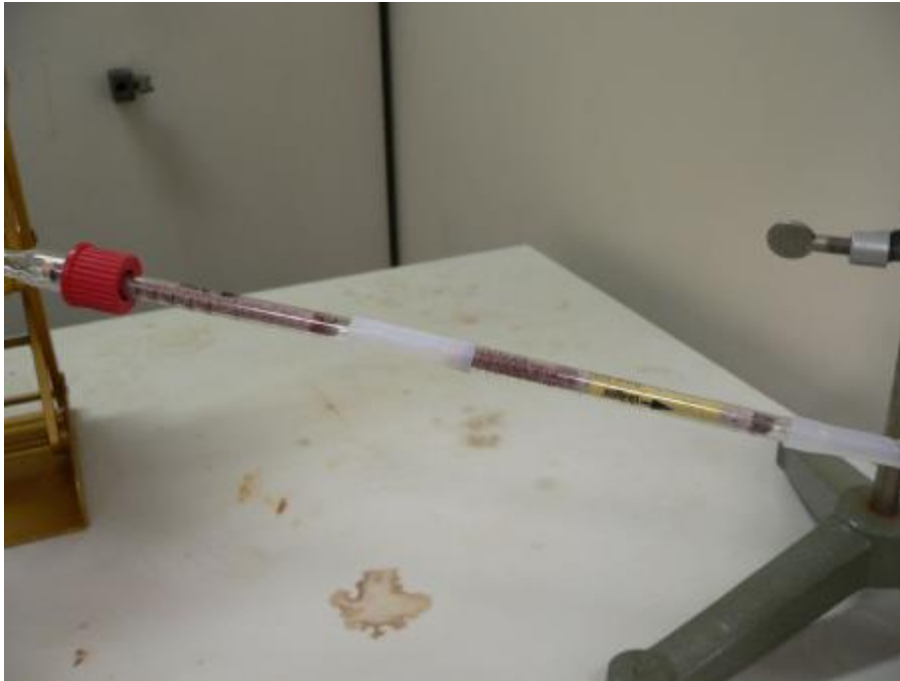


Abbildung 20: Dräger-Röhrchen zur Erfassung von Wasserdampf

#### 6.3.4.4 Berechnung des Heizwertes

Zur Bestimmung des (unteren) Heizwertes ( $H_u$ ) nach DIN wird ein Verbrennungskalorimeter eingesetzt. In diesem wird die Probe unter Druck in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert und die dabei frei werdende Wärme messtechnisch erfasst. Bei der so erhaltenen Messgröße handelt es sich um den Brennwert oder oberen Heizwert ( $H_o$ ) der Probe. Zur Berechnung des unteren Heizwertes ( $H_u$ ) aus dem Brennwert ( $H_o$ ) ist bei dem getrockneten Material eine Korrektur erforderlich, die die Verdampfungsenthalpie des Wassers, das sich bei der Verbrennung aus dem in der Brennstoffprobe enthaltenen Wasserstoff bildet, berücksichtigt. Dies erfolgt normalerweise mit Hilfe einer Elementaranalyse des Brennstoffes (H-Gehalt). Im Rahmen der Qualitätssicherung von Sekundärbrennstoffen innerhalb des RAL-Gütezeichens wird auf eine Vorgabe zur Ermittlung des Wasserstoffgehaltes verzichtet. Vor dem Hintergrund von vorliegenden Elementaranalysen vorhandener Sekundärbrennstoffe wird mit einem festen Korrekturfaktor von  $f = 0,92$  zur Berechnung von  $H_u$  aus  $H_o$  gearbeitet.

In dem Schnelltestverfahren wird der Heizwert nicht gemessen, sondern aus der Zusammensetzung der Probe berechnet. Die Messung mit dem Schnelltest liefert Werte über den Kohlenstoffgehalt der Probe, den Feuchte- und Aschegehalt, den Wasserstoffgehalt aus der Verbrennung und den Chlorgehalt.

Aus der Literatur liegen mehrere Verfahren vor (Tabelle 9), die zur Berechnung des Heizwertes herangezogen werden können. Entscheidende Parameter für die Berechnung sind der Massenanteil von Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Sauerstoff (O). Elemente mit im Regelfall

geringem Massenanteil z.B. Chlor können bei der Berechnung des Heizwertes vernachlässigt werden.

Der Massenanteil an Sauerstoff errechnet sich aus der Elementaranalyse unter Berücksichtigung des Aschegehaltes:

$$\text{Kohlenstoff (C)} + \text{Wasserstoff (H)} + \text{Sauerstoff (O)} + \text{Wasser (H}_2\text{O)} + \text{Asche (a)} = 1$$

Tabelle 9: Näherungsformeln zur Heizwertberechnung [6], [45], [46]

Literaturstelle	Näherungsformel
[Michel, 1938]	$H_o = 34.889 \cdot C + 124.348 \cdot H - 10.467 \cdot O + 6.280 \cdot N + 19.092 \cdot S$
[Dulong, zitiert nach Cooper et al., 1999]	$H_o = 33.827 \cdot C + 144.267 \cdot H - 18.033 \cdot O + 9.420 \cdot S$
[Boie, 1957]	$H_u = 34.834 \cdot C + 93.868 \cdot H - 10.802 \cdot O + 6.280 \cdot N + 10.467 \cdot S - 2.449 \cdot W$
[Verbandsformel, zitiert nach Brandt, 1981]	$H_u = 33.913 \cdot C + 121.417 \cdot H - 15.177 \cdot O + 10.467 \cdot S - 2.512 \cdot W$
[Dulong, zitiert nach Liu et al., 1996]	$H_u = 33.913 \cdot C + 120.789 \cdot H - 17.925 \cdot O + 9.420 \cdot S - 2.512 \cdot W$
[Regressionsmodell nach Liu et al., 1996]	$H_u = 8.357 \cdot C + 18.548 \cdot O - 281.278 \cdot S - 8.340 \cdot W - 6.526$
[Nelles, 1998]	$H_o = 49.646 \cdot C - 2.707,6$

Die Berechnungsgrundlage nach Nelles benötigt nur den Massenanteil von Kohlenstoff zur Berechnung des oberen Heizwertes. Der Ansatz geht von einem definierten Wasserstoffgehalt aus und kann bei Brennstoffen mit vergleichbarem Wasserstoffgehalt eingesetzt werden. Zur Umrechnung des oberen Heizwertes ( $H_o$ ) in den unteren Heizwert ( $H_u$ ) erfolgt bei Ersatzbrennstoffen die Multiplikation mit dem Korrekturfaktor von 0,92.

Mit den Kohlenstoffwerten und Wasserstoffwerten, die mit der Aufschlusseinheit gemessen wurden, wurden die Heizwerte nach Dulong, Boie und Nelles berechnet. Die berechneten Werte sind in der Tabelle 10 den Heizwerten nach DIN gegenübergestellt. In der Tabelle sind sowohl die Kalorimeterwerte aufgeführt, die am Fraunhofer Institut UMSICHT gemessen wurden als auch am Institut für Altlasten und Abfallwirtschaft der TU Dresden. Die Kalorimetermesswerte der TU-Dresden sind die Mittelwerte aus einer 10fach Messung mit einer relativen Standardabweichung <5 % (Anhang Tabelle 30). Des Weiteren stehen in der Tabelle die Heizwerte, die aus den Kohlenstoff und Wasserstoffwerten errechnet wurden, die mittels Elementaranalysator gemessen wurden.

Tabelle 10: Untere Heizwerte der EBS-Proben, berechnet und nach Kalorimeternaufschluss

	Heizwert							
	berechnet aus den Messwerten der Schnelltestmethode			Kalorimeternaufschluss		berechnet aus den Messwerten des Elementaranalyse		
	Dulong [MJ/kg]	Boie [MJ/kg]	Nelles [MJ/kg]	UMSICHT [MJ/kg]	Dresden [MJ/kg]	Dulong [MJ/kg]	Boie [MJ/kg]	Nelles [MJ/kg]
Hochkalorik MBA	22,3	21,9	20,2	20,5	19,4	21,9	21,7	20,7
Pellets MPS	14,9	14,6	12,4	12,8	12,2	14,4	14,5	13,9
Hochkalorik Fluff	26,3	25,7	24,6	26,0	24,9	27,5	26,7	25,0
Mittelkalorik MBA	20,3	20,0	18,4	17,3	16,6	17,6	17,9	18,1

Die Tabelle 10 zeigt, dass die Heizwerte, die aus den Messwerten der Aufschlusseinheit berechnet wurden, gut mit den Werten aus dem DIN-Verfahren übereinstimmen. Das Berechnungsverfahren nach Nelles, welches nur auf dem Kohlenstoffmesswert beruht, ist für die Umsetzung des Schnelltest besonders hervorzuheben. Bei der Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Berechnung des unteren Heizwertes kann auf die Erfassung des Verbrennungswassers verzichtet werden, wodurch die Schnelligkeit und Anwenderfreundlichkeit des Schnelltestes extrem gesteigert werden kann.

## 6.4 Erprobung der Demonstrationsanlage

### 6.4.1 Konzeption und Bau

Mit Hilfe der Fa. Reetz, Berlin<sup>4</sup> wurde ein Konzept des zu entwickelnden Demonstrators entwickelt. Der prinzipielle Aufbau des Ofensystems ist in Abbildung 21 dargestellt. Der Demonstrator besteht aus zwei parallelen Öfen. Im ersten Ofen wird die Probe bei 130 °C getrocknet, der zweite Ofen dient zum Aufschluss der Proben bei 1000 °C. Durch die parallele Anordnung der Öfen wird eine relativ kurze Analysezeit erreicht. Diese Zeit würde sich bei Einsatz von nur einem Ofen verlängern, da dann die Aufheiz- und Abkühlphasen zwischen Trocknung und Aufschluss zu berücksichtigen wären. Der Probenhalter, es handelt sich um eine Quarzplatte, die auf zwei Haltestangen aufliegt, befindet sich auf dem beweglichen Gegenstück eines Flanschrings. Eine der Haltestangen ist innen hohl und beinhaltet ein Thermoelement zur Messung der Proben temperatur. In der Position zwischen den Öfen befindet sich eine elektronische Waage zur Bestimmung der Probenmasse. Um eine ausreichenden Verweilzeit der entstehenden Gase im Ofen zu erreichen und zu einer vollständigen Verbrennung der Probe im

<sup>4</sup> Die Fa. Reetz ist Mitglied des Projektbegleitenden Ausschusses







Abbildung 22: Steuereinheit (Vordergrund) sowie Ofeneinheit des Demonstrators (Hintergrund)



Abbildung 23: Probeschiffchen für den Demonstrator

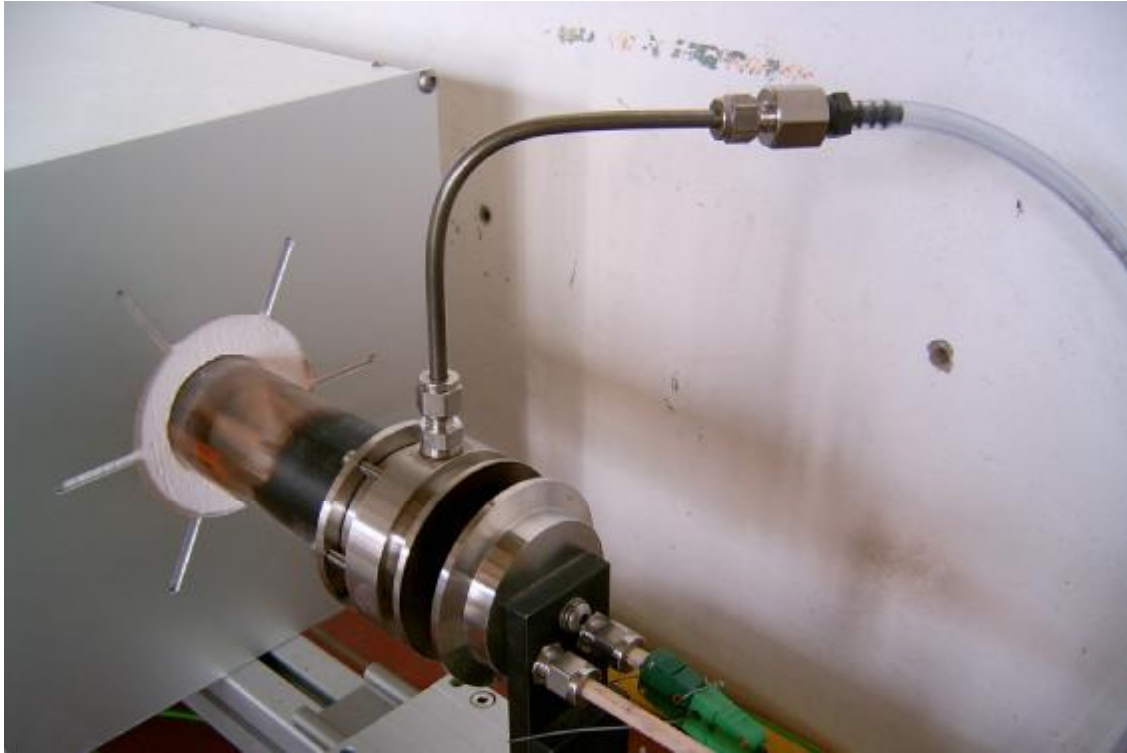


Abbildung 24: Zuluftanschluss des Demonstrators

In der Abbildung 25 ist eine Waschstrasse mit drei Waschflaschen abgebildet. Die Apparatur ermöglicht grundsätzlich den Anschluss von vier Waschstrassen. So können im Ofensystem vier Verbrennungen hintereinander durchgeführt werden, ohne dass die Waschflaschen ausgetauscht werden müssen. Zum Umschalten zwischen den jeweiligen Waschstrassen wurde ein Verteiler direkt an den Ofenausgang montiert.

Die Erfassung der trockenen Gasmenge erfolgte durch eine hinter die Waschflaschen geschaltete Rauchgastrocknung mit Gasuhr, die Messung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration mit einem Gasanalysator, der mit einer Infrarot-Messzelle für  $\text{CO}_2$  ausgestattet war (Abbildung 26).



Abbildung 25: Impingerflaschen der Ofenapparatur



Abbildung 26: Abgasweg des Demonstrators mit Rauchgastrocknung, -volumenmessung sowie -analyse

## 6.4.2 Test der Demonstrationsanlage mit ausgewählten Brennstoffen

Bei ersten Verbrennungsversuchen wurde mit Hilfe eigens hergestellter Altholz- und PVC-Proben untersucht, inwieweit eine vollständige Verbrennung des Probematerials im Demonstrator gewährleistet werden kann. Als Indikator für eine vollständige Verbrennung dient das CO/CO<sub>2</sub>-Verhältnis. Eine vollständige Verbrennung der Proben ließ sich aufgrund des großen Durchmessers des Verbrennungsrohres problemlos durchführen und war auch bei analytisch ungewöhnlich großen Probemengen bis 5 g möglich. Es wird eine Luftmenge von ca. 9 l/min benötigt, um eine ausreichende Sauerstoffkonzentration im Verbrennungsraum sicherzustellen. Darüber hinaus muss beachtet werden, dass die Brennstoffprobe nicht sofort in den heißen Bereich des Ofens geschoben werden kann, da sonst die Sauerstoffmenge im Ofen für die Verbrennung der gesamten Brennstoffmenge zu gering ist. Bei unvollständiger Verbrennung kommt es zu Kohlenstoffmonoxid- und Russbildung. Die Probe wird deshalb schrittweise in den Ofen eingebracht. Sie zündet zunächst in einem kühleren Ofenbereich, der eine Temperatur von 200-300 °C aufweist. Nachdem die Flamme weitgehend erloschen ist, wird die Probe in den Ofenbereich mit Temperatur bis über 1000 °C geschoben und dort vollständig umgesetzt.

### 6.4.2.1 Bestimmung von Chlor

Für die Bestimmung der entstehenden Chlorkonzentrationen im Rauchgas wurde das Rauchgas durch Impingerflaschen geleitet, die mit destilliertem Wasser gefüllt waren. Die Waschwassermenge wurde nach dem jeweiligen Verbrennungsversuch auf ein aliquotes Volumen überführt und anschließend mittels Elektrode und IC analysiert.

Untersucht wurde zunächst welche Waschflaschenanzahl benötigt wird, um nahezu die gesamte Chlorfracht aus dem Rauchgasstrom auszuwaschen. Weitere Untersuchungsziele waren, die Chlorwiederfindung sowie die Analysegenauigkeit der Chlormessung. Die Versuche wurden teilweise mit Zugabe von Aluminiumsulfat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) als Additiv durchgeführt und der Einfluss der Korngröße auf das Freisetzungverhalten von Chlor untersucht.

#### Bestimmung von Chlor – Korngröße <1 mm

In Abbildung 27 sind die Ergebnisse für die Modellsubstanzen und Ersatzbrennstoffproben für Materialkorngrößen <1 mm dargestellt. Die Verbrennung erfolgte ohne Additivzugabe. Als Vergleichsbasis dienen bei den Modellsubstanzen die Sollkonzentrationen an Chlor und bei den Ersatzbrennstoffen die mit Hilfe der Kalorimetermethode [35] ermittelten Chlorkonzentrationen. Es wird deutlich, dass die Messwerte, die mit dem Demonstrator erzielt wurden mit den Ergebnissen der Kalorimetermethode vergleichbar sind. Wie in Kapitel 6.3.2.2 bereits geschildert, erhält man bei der Verwendung der Standardanalytik für Chlor Minderbefunde sobald eine erhöhte Konzentration anorganisch gebundenen Chlors in der Probe vorliegt. Ursache ist sehr wahrscheinlich ein unvollständiger Probenaufschluss im Kalorimeter. Das gleiche

Bild ergibt sich bei der Verwendung des Demonstrators. Organisch gebundenes Chlor, wie in PVC, kann bei 1000 °C nahezu vollständig freigesetzt und anschließend aus dem Rauchgas ausgewaschen werden. Bei der Analytik von anorganisch gebundenen Chlorverbindungen erhält man Minderbefunde von bis zu 50 %. Die Verbrennungstemperatur im Demonstrator reicht nicht aus, um die anorganischen Chlorverbindungen vollständig in die Waschflaschen zu überführen. Freigesetzte Chloride kondensieren teilweise wieder aus und bilden einen dünnen weißen Niederschlag. Für eine exakte Messung der Chloride in den Brennstoffproben muss die Ofenapparatur nach jedem Verbrennungsprozess gereinigt werden. Dies wirkt natürlich dem Prinzip eines Schnelltestsystems entgegen. Anhand dieser Erkenntnisse kann davon ausgegangen werden, dass bei der Analyse der realen EBS-Proben ebenfalls Minderbefunde im Vergleich zu den „wahren“ Konzentrationen vorliegen. Dies gilt jedoch für das Kalorimeterverfahren nach DIN und die Versuche im Demonstrator.

Die Varianz der Messwerte liegt bei maximal  $\pm 12\%$  (Anhang Tabelle 37) und somit teilweise niedriger als die nach DIN-Verfahren erhaltenen Messwerte (Anhang Tabelle 32). Es kann also nach Darlegung der Messwerte ohne Zugabe eines Additivs festgehalten werden, dass der Demonstrator bei der Ermittlung der Chlorkonzentrationen gleichwertige Analysewerte wie die etablierte Standardanalytik ermittelt. Ohne Zugabe von einem Additiv treten bei Verwendung des Demonstrators aber ebenfalls Minderbefunde bei anorganisch gebundenen Chlorverbindungen auf.

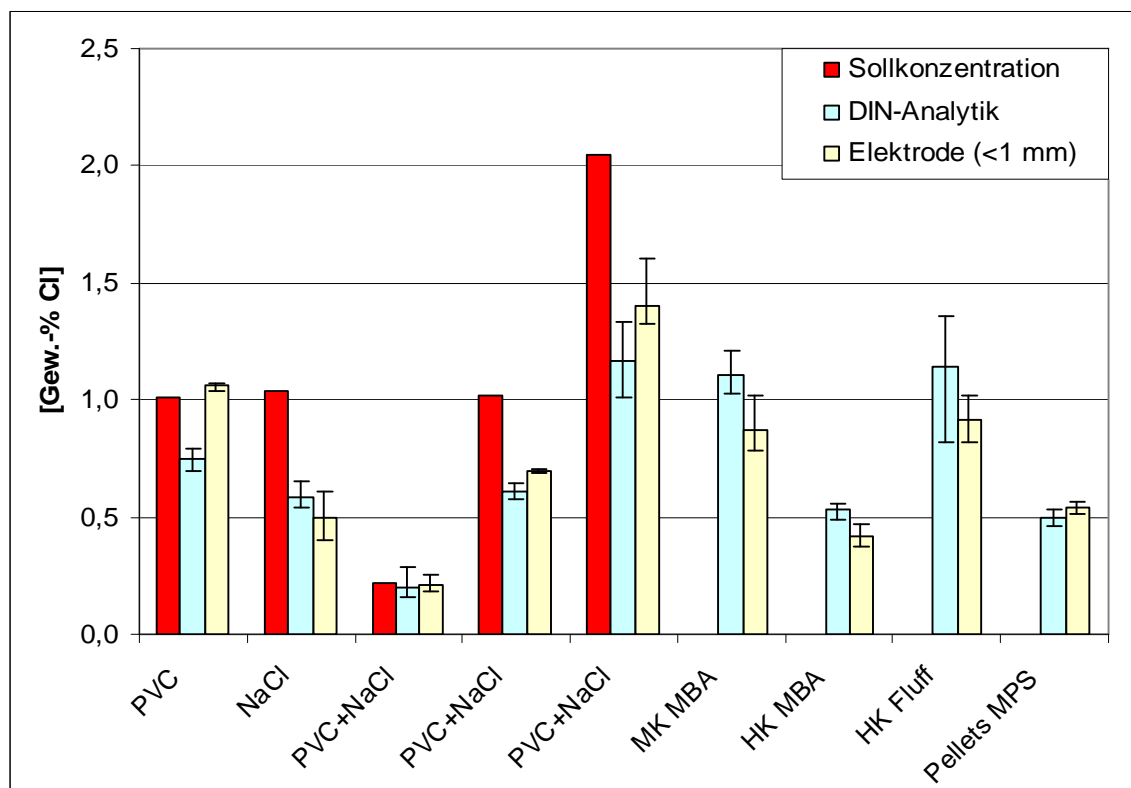


Abbildung 27: Bestimmung Chlorgehalte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm)

Die Bestimmung der Chlorkonzentrationen in der Waschlösung erfolgte mit einer Elektrode. Zur Sicherstellung der Analysengenauigkeit der Elektrode wurden die Ergebnisse mit Hilfe der Ionenchromatographie (IC) überprüft. Dafür mussten alle Waschlösungen filtriert werden (Porenweite 0,2 µm). Die Ergebnisse beider Bestimmungsmethoden sind in Abbildung 28 dargestellt. Die ermittelten Chlorgehalte und Varianzen sind bei beiden Methoden praktisch identisch.

Vorteil der Chloranalyse mit der Elektrode ist, dass auf eine Filtration der Waschflüssigkeit verzichtet werden kann und dies somit den Zeitaufwand verringert. Selbst bei unvollständiger Verbrennung des Probegutes und der damit verbundenen Russbildung und Verschmutzung der Waschflüssigkeit ist es möglich mit der Elektrode exakte Chlorkonzentrationen, entsprechend der vorgegebenen Sollkonzentrationen an Chlor, zu ermitteln. Des Weiteren sind der Anschaffungspreis sowie die Kosten für Betriebsmittel bei Verwendung der Elektrode wesentlich geringer als bei der Analytik mit Hilfe der IC. Bei einer später zu erfolgenden Automatisierung der Methode bietet der Einsatz der Elektrode Vorteile, da Sie ein der Chloridkonzentration proportionales elektrisches Signal liefert, dass grundsätzlich mit einer automatischen Auswirkung gekoppelt werden kann.

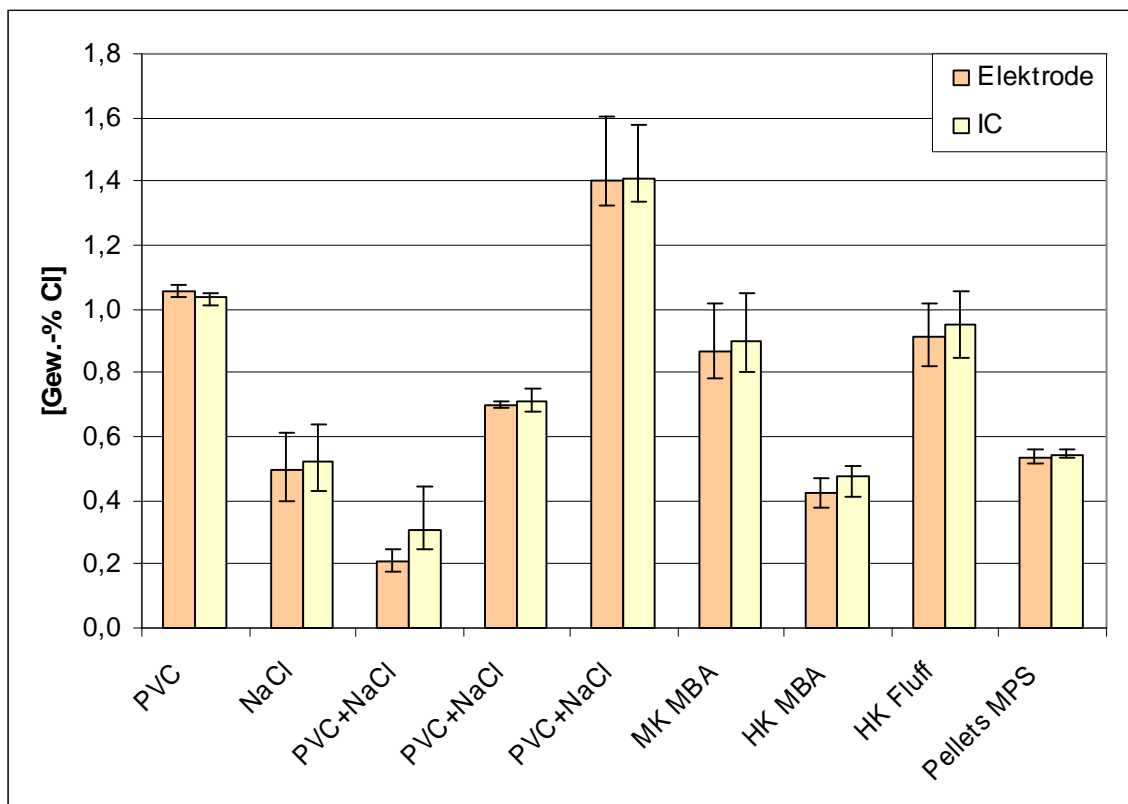


Abbildung 28: Bestimmung der Chlorgehalte mittels Elektrode und IC (Korngröße <1 mm)

In einem nächsten Schritt wurde untersucht, welche Anzahl an Waschflaschen notwendig ist, um die gesamte Chlormenge vollständig auszuwaschen. In Abbildung 29 ist die Chloridverteilung auf die einzelnen Waschflaschen dargestellt. Die untersuchte Modellsubstanz enthielt 1,53 Gew.-% Chlor und bestand aus einer Cellulose/PVC-Mischung. Die Lösungen der einzelnen Waschflaschen wurden mit der Elektrode sowie mit der IC analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass praktisch die komplette Chlorfracht bereits in der ersten Waschflasche abgeschieden wird (99-107 % der Sollkonzentration an Chlor). Die Chlorkonzentrationen in den Waschflaschen zwei und drei sind vernachlässigbar. Die Ursachen für Chlorwiederfindungsraten von mehr als 100 % sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen.

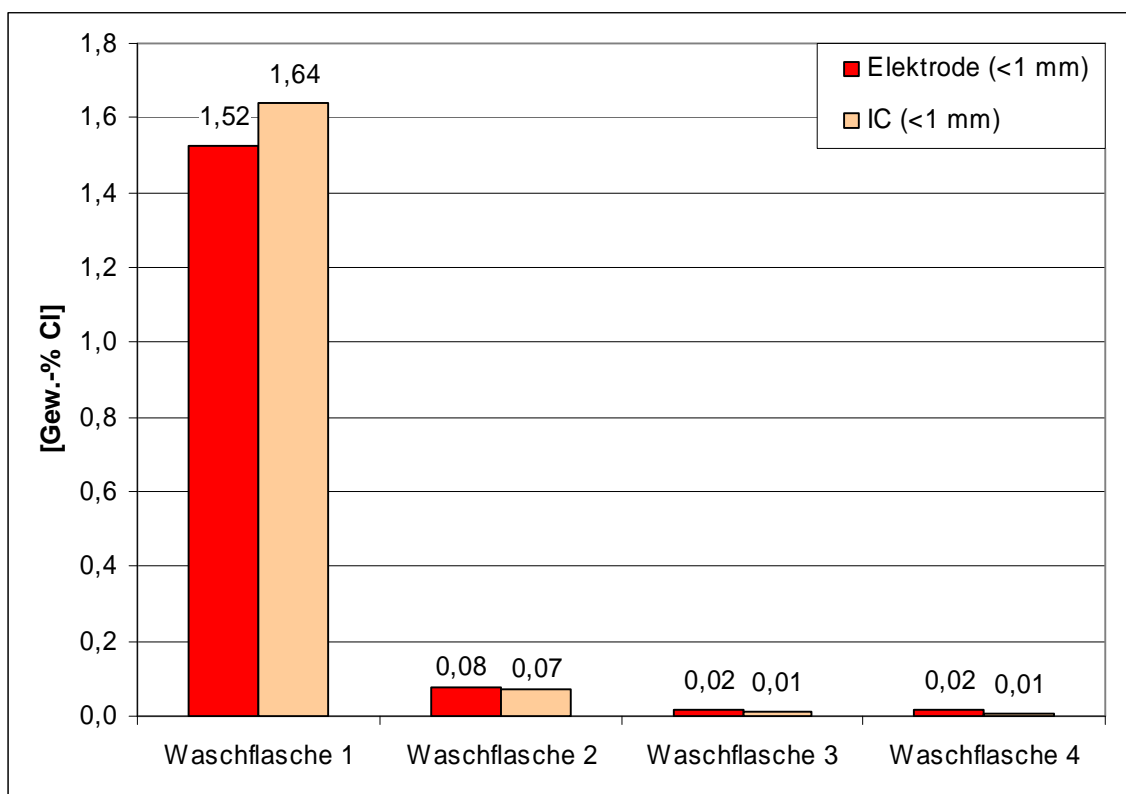


Abbildung 29: Anzahl an benötigten Waschflaschen bei Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm, Sollkonzentration 1,53 Gew.-% Cl)

#### Bestimmung von Chlor – Korngröße <1 mm und Additivzugabe

Im Folgenden wurde untersucht, ob die Zugabe von Aluminiumsulfat auch bei den Versuchen im Demonstrator zu einer höheren Chlorwiederfindung führt (Kapitel 6.3.4.1). Es wurden unterschiedliche Mengen an Aluminiumsulfat der Probe zugesetzt (bis zu 50 %).

Abbildung 30 veranschaulicht die Analyseergebnisse bei Verbrennung der Proben <1 mm mit Aluminiumsulfat. Verglichen werden die Chlorkonzentrationen, die mittels DIN Kalorimetermethode, die Sollkonzentrationen für die Modellsubstanzen und die Analyseergebnisse, die mit dem Demonstrator erzielt wurden. Es wird deutlich, dass sich die



Wiederfindung des Elementes Chlor durch die Zugabe von Aluminiumsulfat signifikant erhöht. Bei den Modellsubstanzen wird so ca. 90 % der enthaltenen Chlorfracht wiedergefunden. Das ist eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur Verbrennung der Proben ohne Additivzugabe. Die Zugabe von Aluminiumsulfat verhindert die Abscheidung von Chloriden im Ofensystem, die weißen Niederschläge, die bei den Versuchen ohne Additiv beschrieben wurden, treten nicht auf. Das aus der Probe freigesetzte Chlor wird nahezu vollständig in die Waschflaschen überführt.

Bei der Probe MK MBA liegt der gefundene Wert auch sehr deutlich über dem Wert aus der Kalorimeter-DIN-Methode der an der TU Dresden gemessen wurde. Der bei Fraunhofer Umsicht ermittelte Wert für diesen Brennstoff weist jedoch eine vergleichbare Größenordnung auf wie der mit Additivzugabe im Demonstrator ermittelte Wert. Eventuell sind die Unterschiede auf die Differenzen zurückzuführen, die bei der Messung gleicher Proben unterschiedlichen Laboratorien auftreten können. Der Einsatz von Aluminiumsulfat ist somit grundsätzlich geeignet, um die Chlorwiederfindungsrate zu erhöhen. Bei der Weiterentwicklung des Geräts ist jedoch durch Untersuchung einer größeren Zahl von Brennstoffproben die Korrelation zwischen Messwerten aus der DIN-Analytik und aus Bestimmungen nach der Schnelltestmethode näher zu untersuchen.

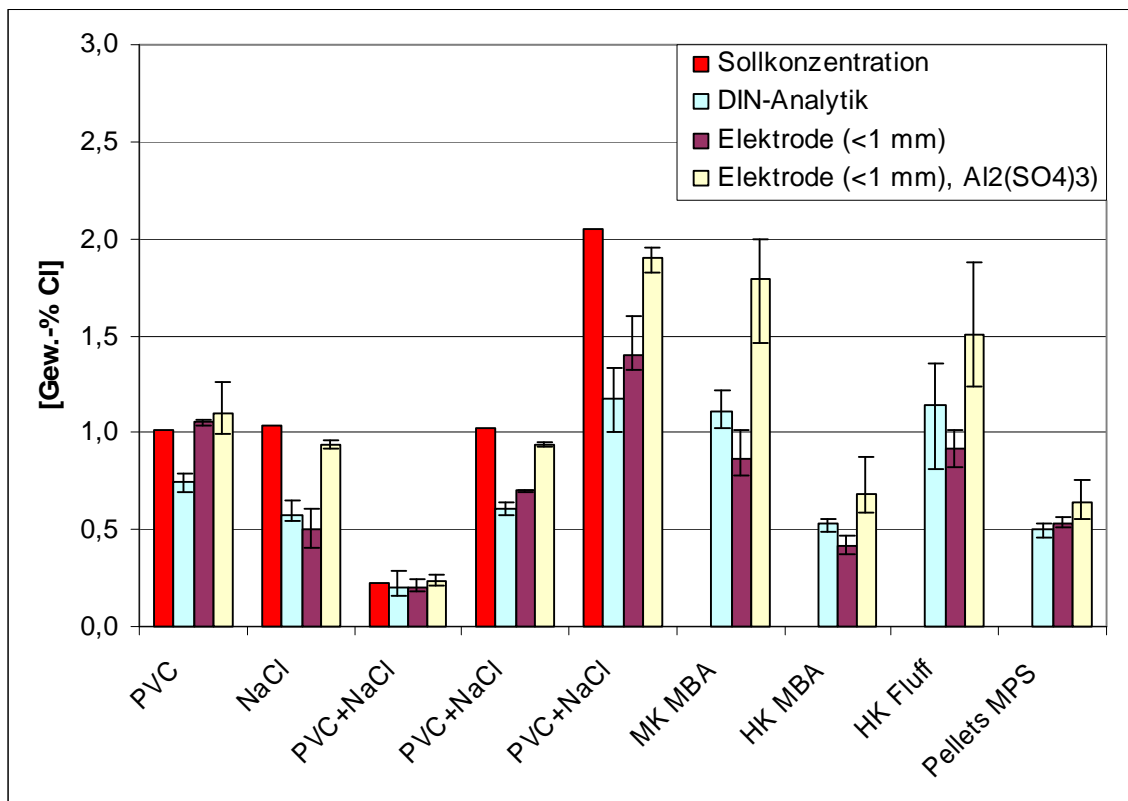


Abbildung 30: Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator bei Additivzugabe (Korngröße <1 mm)

### Bestimmung von Chlor – Korngröße <4 mm und Additivzugabe

Ein weiteres Ziel der Untersuchungen war es, die von Messwerten einer Probencharge zu verringern. Hauptursache für große Schwankungsbreiten ist die Heterogenität des Probematerials, die theoretisch durch eine Vergrößerung der Probenmenge kompensiert werden kann. Aus diesem Grund wurden Probeeinwaagen bis zu 5 g eingesetzt.

Um den Aufwand für die Probenvorbereitung zu begrenzen und um Entmischungseffekte zu vermeiden, wie sie teilweise bei der Zerkleinerung auf Korngrößen <1 mm vorkommen [48] wurden Proben untersucht die lediglich grob auf <4 mm Korngröße zerkleinert wurden. Die Versuche wurden mit und ohne Zugabe von Aluminiumsulfat durchgeführt. Zu berücksichtigen ist, dass bei der Fraktion MK MBA die Proben <1 mm und <4 mm der nicht aus derselben Grundprobe stammen, so dass die Ergebnisse für diese Fraktion nicht direkt miteinander verglichen werden können.

Bei der Fraktion MK MBA <1 mm wird bei der Zugabe von Aluminiumsulfat fast die doppelte Menge an Chlor detektiert. Dies legt nahe, dass ein Großteil des analysierten Chlors anorganisch gebunden im Probematerial vorliegt. Analog verhält sich die Fraktion MK MBA <4 mm bei der eine um 30 % höhere Chlorkonzentration bei Additivzugabe ermittelt wurde.

Die Schwankungsbreite der Messwerte bei Mehrfachbestimmungen nimmt bei Zugabe von Aluminiumsulfat zu. Die Varianz nimmt bei der Verwendung von Proben mit einer Korngröße von <4 mm im Vergleich zu Proben <1 mm ab.

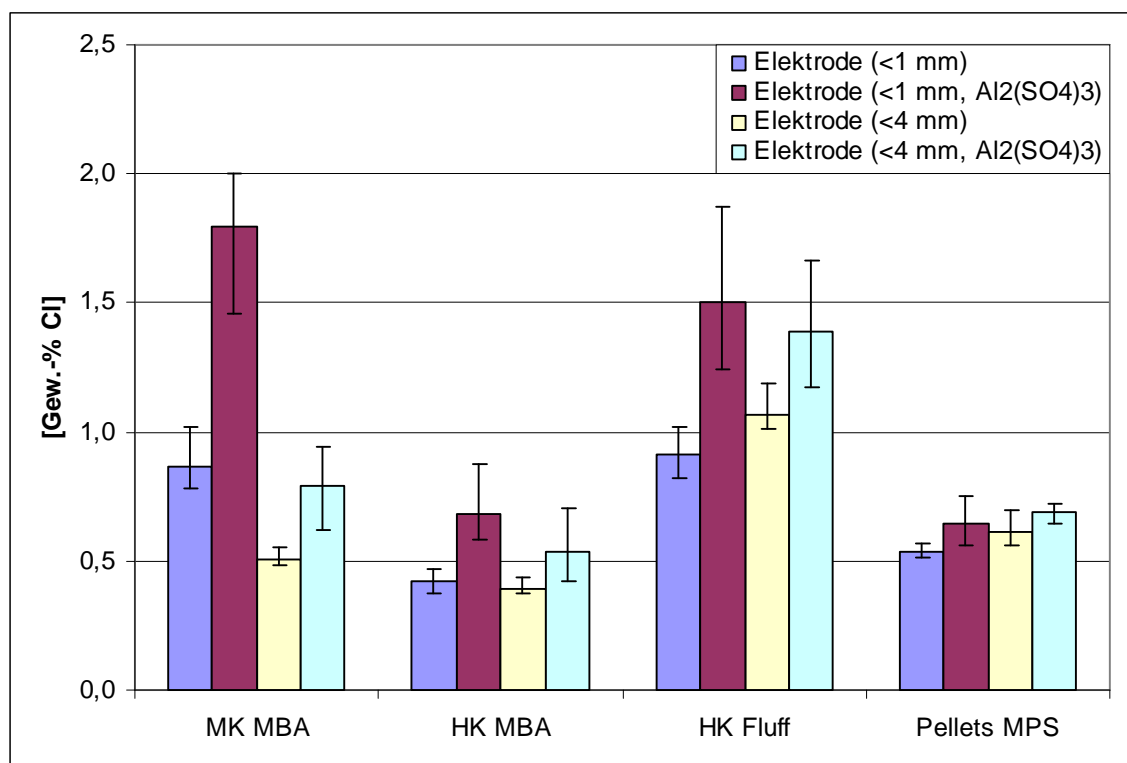


Abbildung 31: Bestimmung der Chlorgehalte mittels Demonstrator bei unterschiedlichen Korngrößen und Additivzugabe

Abschließend kann festgehalten werden, dass die untersuchte Methodik grundsätzlich geeignet zur Bestimmung von Chlor ist. Die Zugabe von Aluminiumsulfat wirkt sich günstig auf die Wiederfindungsrate von Chlor aus. Die Varianz der Messwerte ist mit der Varianz bei der DIN-Kalorimetermethode vergleichbar und kann durch die Möglichkeit einer schnellen Mehrfachbestimmung minimiert werden.

#### 6.4.2.2 Heizwert

Mit Hilfe eines Gasanalysegerätes wurden die Kohlendioxid-, Sauerstoff- sowie Kohlenmonoxidkonzentrationen bei der Verbrennung der Proben ermittelt. Hierbei wurde jeweils ein Messwert pro Sekunde aufgenommen. Anhand des gemessenen Rauchgasvolumenstromes, der Probenmasse und der über die Versuchszeit integrierten Kohlendioxidkonzentration kann der Kohlenstoffgehalt der Probe berechnet werden. Nach der Näherungsformel von Nelles (Tabelle 9) lässt sich der  $H_o$  für Brennstoffe anhand des an Kohlenstoffgehalts der Brennstoffprobe ermitteln und in den unteren Heizwert ( $H_u$ ) mit Hilfe des in Kapitel 6.2.2.4 beschriebenen Korrekturfaktors von  $f = 0,92$  umrechnen. Die Anwendung der Formel von Nelles setzt jedoch voraus, dass nur geringe Unterschiede bei den Brennstoffen in Bezug auf den Wasserstoffgehalt vorliegen.

In Abbildung 32 sind die ermittelten Werte für den  $H_u$  der Brennstoffproben mit Korngrößen  $<1$  mm angegeben. Ihnen gegenübergestellt sind die unteren Heizwerte, die mit Hilfe der Kalorimetermethode nach DIN CEN/TS 15357 [49] ermittelt wurden. Grundlegend kann festgehalten werden, dass die Mittelwerte bei Proben mit und ohne Aluminiumsulfat als Additivzusatz vergleichbar sind. Auffallend ist zunächst, dass die Heizwerte, die mit dem Demonstrator ermittelt wurden immer größer sind als die Werte nach DIN-Kalorimetermethode. Die Abweichung ist bei allen Proben gleich und lässt sich korrigieren, wenn die Demonstratorergebnisse mit einem Korrekturfaktor von  $0,84$  multipliziert werden. Die korrigierten Werte sind ebenfalls in Abbildung 32 dargestellt.

Diese systematische Abweichung hängt mit Ungenauigkeiten bei der Erfassung der Gasflüsse zusammen, die in die Umrechnung der  $CO_2$ -Konzentrationsmesswerte im Gas auf Kohlenstoffgehalte im Feststoff einfließen. Hierdurch liegt ein systematischer Fehler vor, der sich jedoch mit Hilfe des genannten Faktors korrigieren lässt. Für die Praxis ist hieraus abzuleiten, dass der Korrekturfaktor für die Messwerte in regelmäßigen Abständen mit einer Substanz, deren Kohlenstoffgehalt bekannt ist, zu ermitteln ist. Hierzu eignet sich z.B. Glukose.

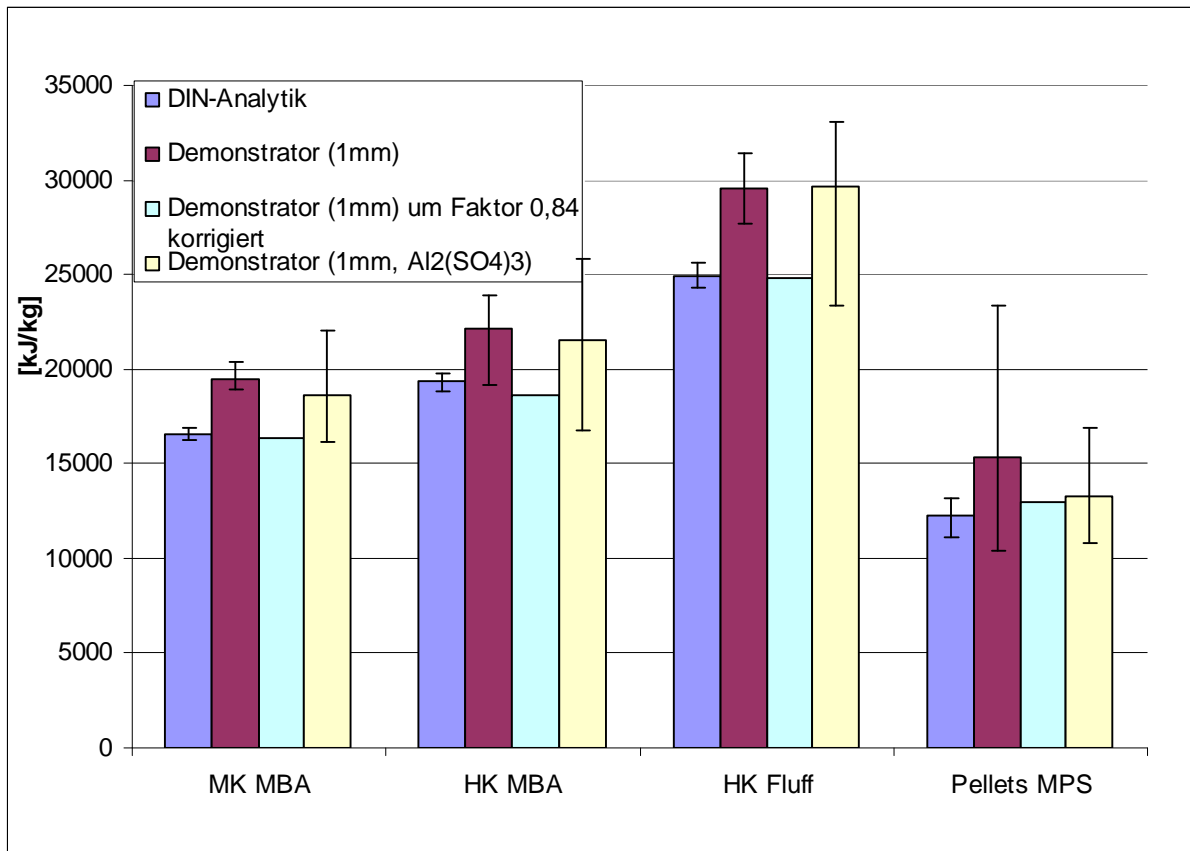


Abbildung 32: Bestimmung der unteren Heizwerte mittels Demonstrator (Korngröße <1 mm)

In Abbildung 33 sind die unteren Heizwerte ( $H_u$ ) der Ersatzbrennstoffproben bei einer Korngröße von <4 mm dargestellt. Die Varianz der Messwerte ist geringer als bei den Proben mit Korngrößen <1 mm. Auch hier sind höhere Heizwerte bei der Ermittlung mittels Demonstrator im Vergleich zur Kalorimetermethode festzustellen, die jedoch ebenfalls durch Anwendung des Faktors von 0,84 korrigiert werden können.

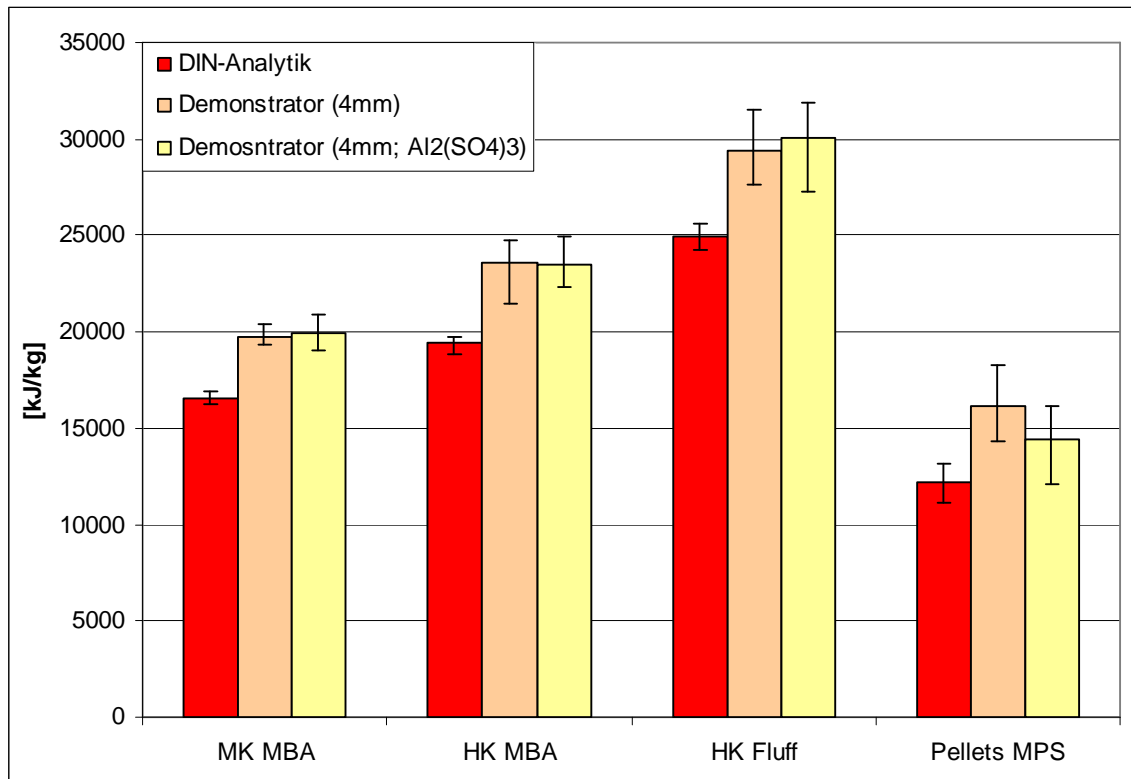


Abbildung 33: Bestimmung der unteren Heizwerte mittels Demonstrator (Korngröße <4 mm)

#### 6.4.2.3 Bestimmung Aschegehalt

Der Aschegehalt für die untersuchten Brennstoffe wurde durch Differenzbildung zwischen der Probenmasse vor und nach der Verbrennung ermittelt. Die Verbrennung im Demonstrator erfolgte bei 1000 °C. Dabei ist zu beachten, dass die Temperatur der Probeschiffchen nach der Verbrennung einen Einfluss auf das Messergebnis der in den Demonstrator integrierten Waage hat. Bei Zugabe von Aluminiumsulfat muss der Verbrennungsrückstand von Aluminiumsulfat separat bestimmt werden und der ermittelte Probenrückstand um diesen Betrag korrigiert werden.

In Abbildung 34 ist der Unterschied in den Aschegehalten nach DIN CEN/TS 15403 [36] sowie nach Verbrennung der Proben im Demonstrator dargestellt. Es wird deutlich, dass die Aschegehalte der Brennstoffproben unabhängig von der Korngröße der Proben sind. Zwischen den Ergebnissen am Demonstrator und den Ergebnissen der Standardanalytik bestehen jedoch signifikante Abweichungen. Ursache für die deutlich geringeren Aschegehalte, die mittels Demonstrator erreicht wurden, ist die höhere Aufschluss- bzw. Verbrennungstemperatur. Diese beträgt beim Demonstrator mindestens 1000 °C anstatt der für Ersatzbrennstoffe üblichen Bestimmungstemperatur von 550 °C. Somit ist der Masseverlust u.a. durch ausdampfende Salze und freigesetzte anorganische Verbindungen größer und der gemessene Aschegehalt sinkt. Die hohen Temperaturen sind jedoch für die Chlorbestimmung notwendig. Die für Kohlen eingesetzte DIN-Vorschrift [50] schreibt eine Temperatur von 815 °C für die Veraschung vor.

Diese Temperatur kommt näher an die Temperaturbedingungen im Demonstrator heran und entspricht auch eher den Bedingungen in einer realen Verbrennungsanlage.

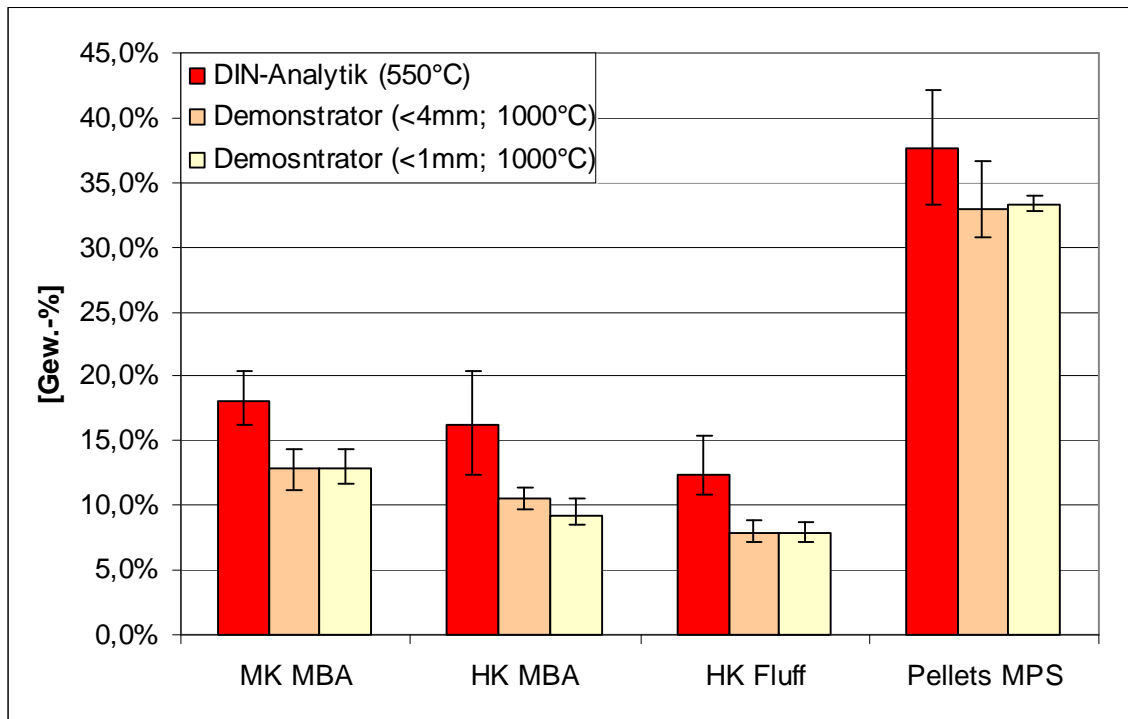


Abbildung 34: Bestimmung der Aschegehalte mittels Demonstrator

### 6.4.3 Statistische Datenauswertung – Vorbetrachtungen

#### 6.4.3.1 Parameter zur statistischen Datenauswertung

Bei der Charakterisierung von heterogenen Materialgemischen eignen sich verschiedene statistische Größen, zur Beschreibung von mittleren Konzentrationen und Messwertstreuungen. Einen Überblick über statistische Parameter mit denen Heterogenität von Proben beschrieben werden kann gibt Tabelle 11.

Tabelle 11: Statistische Auswerteverfahren – Vor- und Nachteile [32], [51], [52]

Median + Perzentile	Mittelwert + Konfidenzintervall				
+ einfache Berechnung + „robust“ gegen Ausreißer  - reiner Lageparameter, der die Verteilung nicht berücksichtigt - es werden nicht alle Informationen ausgeschöpft - frachtrelevante Ausreißer bleiben unberücksichtigt	Die Auswertung mit dem arithmetischen Mittel und Konfidenzbereichen legt die t-Verteilung zugrunde.  + Berücksichtigt alle Informationen aus den Messwerten + Berücksichtigt auch frachtrelevante „Ausreißer“ + Liefert Maß über die Heterogenität des Abfalls - Erfordert eine Mindestmenge unabhängiger Wiederholungsproben - Zur Berechnung sind statistische Kenntnisse notwendig				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>t-Verteilung</th> <th>log-Normalverteilung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>                             Geht von einer symmetrischen Streuung der Messwerte aus, die annähernd normalverteilt sind.                         </td> <td>                             Die Konzentrationswerte von inhomogenen Materialien in der Umwelt- und Abfallanalytik haben einen deutlichen Schwerpunkt im niedrigen Wertebereich und streuen einseitig in hohe Messwertbereiche.                         </td> </tr> </tbody> </table>	t-Verteilung	log-Normalverteilung	Geht von einer symmetrischen Streuung der Messwerte aus, die annähernd normalverteilt sind.	Die Konzentrationswerte von inhomogenen Materialien in der Umwelt- und Abfallanalytik haben einen deutlichen Schwerpunkt im niedrigen Wertebereich und streuen einseitig in hohe Messwertbereiche.
	t-Verteilung	log-Normalverteilung			
Geht von einer symmetrischen Streuung der Messwerte aus, die annähernd normalverteilt sind.	Die Konzentrationswerte von inhomogenen Materialien in der Umwelt- und Abfallanalytik haben einen deutlichen Schwerpunkt im niedrigen Wertebereich und streuen einseitig in hohe Messwertbereiche.				

Die Auswertung mit Median und Perzentilen ist „robust“ gegenüber Extremwerten, berücksichtigt aber keine Verteilung und frachtrelevante Ausreißer. Ausreißer und damit die Heterogenität der Probe ebenso wie die Verteilung der Messwerte werden bei einer Auswertung mit Mittelwert und Konfidenzintervall berücksichtigt.

Für die Analyse brennstofftechnisch relevanter Parameter mit Hilfe der Schnelltestmethode stellen sich in Hinblick auf die Entwicklung einer statistischen Auswerteroutine folgende Fragen:

- Liegt eine Normalverteilung der Proben – Analysenproben (und Einzelproben im Rahmen der Probennahme) vor? Gibt es Ausreißer? (vgl. Standardtest-Verfahren für die Prüfung auf Normalverteilung ist der Kolmogorov-Smirnov-Test und als Ausreißertest der Grubbs-Test angewendet worden Tabelle 12)
- Wie geht man mit Messwerten um? Wie unterschieden sich Mittelwert und Median?
- Gibt es signifikante relative Unterschiede zwischen den verschiedenen betrachteten Ersatzbrennstoffen?
- Gibt es signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Brennstoffparametern? Die untersuchten Messgrößen repräsentieren hierbei zum einen mit dem Heizwert, Wasser- und Aschegehalt Parameter die relativ homogen über die Einzelpartikel des Untersuchungsmaterials verteilt sind und zum anderem mit dem Chlorgehalt einen Parameter der auf nur zu einigen Prozent im Material vertretene Trägerpartikel zurückgeht.

- Welche Analysenkorngößen sind für eine möglichst geringe Messunsicherheit notwendig?
- Wie viele Messungen sind erforderlich, um die Streuung der Messwerte ausreichend zu erfassen?
- Führen die Analysenverfahren (genormte Verfahren und Schnelltest) zu vergleichbaren Ergebnissen?

Tabelle 12: Test auf Normalverteilung und Auftreten von Ausreißern

Test	Beschreibung	
Kolmogorov-Smirnov-Test (K/S Test)	<p>Test zur Untersuchung der Verteilung einer Grundgesamtheit</p> <p>Zufallsvariable X mit Messwerten <math>x_1 (1, \dots, n)</math></p> <p>Ermittlung der relativen Summenfunktion <math>S(x_i)</math> (empirische Verteilung) =&gt; Vergleich mit hypothetischer Verteilung (Wahrscheinlichkeitsverteilung <math>F_0(x_i)</math>)</p> <p>Wenn X dieser Verteilung folgt, sind <math>S(x_i)</math> und <math>F_0(x_i)</math> etwa gleich groß =&gt; Ermittlung der absolute Differenz <math>d_{\max}</math> aus allen Differenzen für i</p>	$d_{oi} =  S(x_i) - F(x_i) $ $d_{oi} =  S(x_{i-1}) - F(x_i) $ <p>Normalverteilung liegt vor, wenn:</p> $d_{\max} < PG$ <p>(PG: Prüfgröße, Tabellenwerte)</p>
Ausreißertest (nach Grubbs)	<p>Statistischer Test zur Entdeckung von Ausreißern in einer (normalverteilten) Messreihe</p> <p>Bestimmung der Teststatistik G</p> <p>Unter der Nullhypothese, dass keine Ausreißer vorhanden sind, hat G eine Verteilung, die der t-Verteilung entspricht</p> <p>Bestimmung von <math>z_\alpha</math> und Vergleich mit G (Prüfgröße PG)</p>	$G = \frac{\max  x_i - \bar{x} }{S_n}$ <p><math>\bar{x}</math>: Mittelwert</p> <p><math>S_n^2</math>: Varianz der Stichprobe</p> <p>Ausreißer vorhanden, wenn</p> $G > z_\alpha$ $z_\alpha = \frac{n-1}{\sqrt{n}} \sqrt{\frac{t_{\frac{\alpha}{2n}, n-2}^2}{n-2 + t_{\frac{\alpha}{2n}, n-2}^2}}$

#### 6.4.3.2 Durchgeführte statistische Datenanalyse

Eine statistische Datenanalyse wurde für die Analysenergebnisse, die mit genormten Methoden erzielt wurden (Abschnitt 6.4.4.1) sowie für die Ergebnisse aus der Schnelltest-Methodenentwicklung durchgeführt (Abschnitt 6.4.4.2). Eine Vergleichbarkeit dieser Messverfahren wurde mit dem Test auf Gleichwertigkeit untersucht (Abschnitt 6.4.3.3).

- 1) Für vier unterschiedliche Ersatzbrennstoffe, die im Anschluss auch für die Schnelltestanalysen genutzt wurden, (Korngröße <1 mm) wurden jeweils die Parameter



Aschegehalt, Heizwert und Chlorgehalt (Standardanalytik TUD, 10-fach-Messung, Analysenkorngröße: <1 mm) analysiert.

- 2) Für die Schnelltestmethode (Vorversuche mit der Aufschlusseinheit) wurden in den vier Ersatzbrennstoffen der Chlorgehalt sowie der C-Gehalt zur Heizwertbestimmung (10-fach-Analyse, Analysenkorngröße <1 mm) bestimmt.
- 3) Für die Schnelltestmethode (Demonstrator) wurde in den vier Ersatzbrennstoffen zusätzlich zum Chlorgehalt der Kohlenstoffgehalt und der Aschegehalt für die Analysenkorngrößen <1 mm und <4 mm analysiert (5-fach-Analyse).
- 4) In den vier Ersatzbrennstoffproben, die zur Untersuchung des Einflusses der Probenaufbereitung verwendet wurden (Tabelle 3) wurden der Wassergehalt (5-fach Analyse), Aschegehalt (5-fach-Analyse) und Heizwert (10-fach-Analyse) für Analysenkorngrößen <1 mm und <4 mm untersucht). Der Chlorgehalt wurde nur in der <1 mm-Fraktion analysiert (3-fach-Analyse).

Die einzelnen Messwerte aller Parameter wurden auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißer (Ausreißertest nach Grubbs) untersucht (Tabelle 12). Als Standardtestverfahren für die die Prüfung auf Normalverteilung ist der Kolmogorov-Smirnov-Test und als Ausreißertest der Grubbs-Test angewendet worden.

In Hinblick auf eine statistische Auswertungsroutine beim Schnelltest wurden als statistische Kenngrößen jeweils Mittelwert, Median, Standardabweichung und Variationskoeffizient bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.4.4.2 dargestellt.

#### 6.4.3.3 Test auf Gleichwertigkeit von Analyseverfahren

Zur statistischen Untersuchung der Vergleichbarkeit des standardisierten Analyseverfahrens mit dem Verfahren des Schnelltests (Labormaßstab, Demonstrator) wird der Test auf Gleichwertigkeit der Verfahren nach DIN 38402-71 [53] angewendet.

Bei den Ergebnissen der durchgeführten Messungen handelt es sich um Analyseergebnisse realer Proben einer Matrix. Nach DIN 38402-71 [53] werden zur Prüfung der Gleichwertigkeit folgende Tests durchgeführt (Tabelle 13). (a) der Ausreißer-Test nach Grubbs, (b) der Test auf Homogenität der Varianzen und (c) der Mittelwert-t-Test durchgeführt. Untersucht wurde die Gleichwertigkeit zum einen von genormten Verfahren und Schnelltest (Aufschlusseinheit) für den Parameter Chlorgehalt sowie die Gleichwertigkeit zwischen genormten Verfahren und Schnelltest (Demonstrator) für die Parameter Chlorgehalt und Heizwert. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 6.4.5 zusammengefasst.

Tabelle 13: Statistischer Vergleich von Analyseverfahren (Vergleichsverfahren und Referenzverfahren) (nach DIN 38402-71 [53]) – Vorgehen

Ausreißertest (nach Grubbs)	<p>Untersuchung der einzelnen Analyseergebnisse auf „Ausreißer“ (vgl. Tabelle 12).</p> <p>Analysenserie zum Vergleich geeignet bei maximal 1 Ausreißer (Vergleich ausreißerverdächtiger mit Prüfgröße PG, Ausreißer darf nicht in weitere Berechnungen einbezogen werden).</p>
Präzisionstest	<p>Vergleich der Analyseergebnisse der verschiedenen Messverfahren.</p> $PG = \frac{(V_V)^2}{(V_R)^2}$ <p>Verfahren sind gleichwertig, wenn Prüfgröße kleiner als entsprechender Tabellenwert ist.</p>
Test auf Homogenität der Varianzen (Varianzen f-Test)	<p>Vergleich der Standardabweichungen der beiden Verfahren und Vergleich mit Tabellenwert =&gt; Ist Prüfgröße kleiner oder gleich dem entsprechenden Tabellenwert ist, liegt kein signifikanter Unterschied vor und die Streuung der Ergebnisse ist gleichwertig.</p> $PG = \frac{(S_V)^2}{(S_R)^2}$ <p>Verfahren sind gleichwertig, wenn Prüfgröße kleiner als entsprechender Tabellenwert ist.</p>
Mittelwert-t-Test	<p>Vergleich der (ausreißerbereinigten) Mittelwerte der 2 Analyseverfahren</p> <p>Vergleich der Prüfgröße PG mit Tabellenwert</p> $PG = \frac{ \bar{x}_{\text{Verfahren1}} - \bar{x}_{\text{Verfahren2}} }{s_d} \cdot \sqrt{\frac{n_{\text{Verfahren1}} \cdot n_{\text{Verfahren2}}}{n_{\text{Verfahren1}} + n_{\text{Verfahren2}}}}$ <p>Gleichwertigkeit der Mittelwerte – und damit der Messverfahren – wenn Prüfgröße kleiner oder gleich dem entsprechenden Tabellenwert ist.</p>
PG	Prüfgröße (Vgl. mit Tabellenwerten)
n	Anzahl der Analyseergebnisse
$V_V / V_R$	Variationskoeffizient (Vergleichsverfahren / Referenzverfahren)
$S_V / S_R$	Standardabweichung (Vergleichsverfahren / Referenzverfahren)
$\bar{x}$	Mittelwert

#### 6.4.4 Entwicklung einer statistischen Auswerteroutine

Voraussetzung für die Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen mit Hilfe des Schnelltests ist eine repräsentative Probenahme und -aufbereitung. Beides ist abhängig vom untersuchten Material und muss ggf. an die jeweiligen Standortbedingungen angepasst werden. Exemplarisch wurden zwei denkbare Probenahmekonzepte in der Praxis bei einem EBS-Kraftwerks erprobt (Kapitel 5.2.1).

Welche statistischen Kenngrößen zur Charakterisierung der betrachteten EBS geeignet sein könnten, wird im Folgenden zuerst für die genormten Analysemethoden (Abschnitt 6.4.4.1) und anschließend für die Schnelltestmethode betrachtet (Abschnitt 6.4.4.2).

#### 6.4.4.1 Genormte Methoden

Folgende Ergebnisse lassen sich für die untersuchten Parameter Wassergehalt (Anhang Tabelle 1), Aschegehalt (Anhang Tabelle 19, Tabelle 31) und den Heizwert (Anhang Tabelle 20, Tabelle 21, Tabelle 30) festhalten:

- Die Messwerte sind bei den Ersatzbrennstoffproben nach dem K-S-Test normalverteilt.
- Der Grubbs-Test zeigte keine Ausreißer.
- Ausreißer in zwei Ersatzbrennstoffproben (Hochkalorik MBB und Pellet MPS) für den Parameter Chlor.
- Die Analysewerte bei den Parametern Wassergehalt, Aschegehalt und Heizwert streuten in den Analysenproben mit Variationskoeffizient  $<5\%$  für Heizwert und Aschegehalt bzw.  $10-15\%$  für Chlorgehalt (materialabhängig).
- Mittelwert und Median sind vergleichbar für alle Proben mit einer Abweichung  $<5\%$ .
- Vergleichbare Werte von Mittelwert und Median sind auch nach Verringerung der Anzahl der Messungen auf 3-5 zu verzeichnen.

Folgende Ergebnisse lassen sich für den Parameter Chlorgehalt festhalten (Anhang Tabelle 23, Tabelle 32):

- Die Messwerte der Ersatzbrennstoffproben sind nach dem K-S-Test normalverteilt.
- Der Grubbs-Test zeigte einen Ausreißer bei einer Ersatzbrennstoffproben (Pellet MPS).
- Die Analysenstreuung betrug  $10-15\%$  für den Chlorgehalt und ist materialabhängig.
- Mittelwert und Median aller Proben sind vergleichbar (Abweichung  $<5\%$ ,  $n=10$ ).
- Der Einfluss der Analysenkorngroße wurde nicht bestimmt aufgrund unzureichender Datengrundlage.

#### 6.4.4.2 Schnelltestmethode (Aufschlusseinheit und Demonstrator)

Folgende Ergebnisse lassen sich festhalten:

Für den Parameter Chlorgehalt (Schnelltestmethode- Vorversuche mit der Aufschlusseinheit) (Anhang Tabelle 33):

- Die Messwerte sind nach dem K-S-Test normalverteilt.
- In der EBS-Probe „Pellet MPS“ tritt ein Ausreißer auf (Grubbs-Test).
- Die Analysenstreuung betrug  $<10-19\%$  für den Chlorgehalt ( $n=10$ ,  $<1\text{ mm}$ , Labormaßstab).
- Mittelwert und Median aller Proben sind vergleichbar (Abweichung  $<2\%$ ,  $n=2$ ).

Für den Parameter Heizwert (Schnelltestmethode-Demonstrator) (Anhang Tabelle 34, Tabelle 36):

- Die Messwerte für den Parameter Heizwert sind sowohl bei der <1 mm als auch bei den <4 mm-Proben nach dem K-S-Test normalverteilt.
- Es trat ein Ausreißer in der <4 mm-Fraktion der Hochkalorik MBA auf.
- Die Analysenstreuung für den Heizwert beträgt <10 % (Ausnahme: Ersatzbrennstoffprobe Pellet MPS mit >30 %, Fraktion < 1mm).
- Mittelwert und Median aller Proben sind vergleichbar (Abweichung <3 % (Ausnahme: Pellet MPS mit <10 %), n=4).

Für den Parameter Chlorgehalt (Schnelltest-Demonstrator) (Anhang Tabelle 37, Tabelle 38, Tabelle 39):

- Die Messwerte für den Chlorgehalt sind nach K-S-Test sowohl bei <1 mm und <4 mm-Proben normal verteilt, unter Zusatz von Aluminiumsulfat liegt für die Probe Hochkalorik MBA keine Normalverteilung vor.
- Es traten keine Ausreißer bei <1 mm-Fraktion auf. Das Auftreten eines Ausreißers in der <4 mm Fraktion der Ersatzbrennstoffprobe Hochkalorik MBA konnte beobachtet werden, ebenso für diese Probe unter Zusatz von Aluminiumsulfat.
- Die Analysenstreuung lag zwischen 6,9 % (-Mittelkalorik MBA und 10 % (Hochkalorik MBA) für die Proben ohne Aluminiumsulfat. Für die Proben mit Aluminiumsulfat wurden bis zu 25% Analysenstreuung ermittelt (Pellet MPS).
- Mittelwert und Median sind vergleichbar in der <1 mm-Fraktion (Abweichung <3 %, n=4). In der <4 mm-Fraktion liegt die Abweichung zwischen 5 und 10 %.

Empfehlungen zur statistischen Auswertung von EBS-Analysen mit der Schnelltestmethode:

- Die Messwerte liegen für die relevanten Testparameter des Schnelltests größtenteils normalverteilt vor. Zur Auswertung der Messergebnisse des Schnelltests eignet sich damit der Mittelwert (eventuell ergänzt um Konfidenzintervalle).
- Ausreißer treten nur selten auf, Mittelwert und Median liefern damit entsprechend vergleichbare Werte (Abweichung <5 %). Eine Auswertung der Messergebnisse unter Nutzung des Medians ist damit ebenfalls denkbar, zur statischen Absicherung sollten immer beide Werte angegeben werden.
- Der Variationskoeffizient beträgt für die untersuchten Ersatzbrennstoffproben <5 % (Heizwert, Aschegehalt) bzw. 10-25 % (Chlorgehalt). Bei geeigneter Probenvorbereitung scheint damit eine Doppel- bis 3-Fachbestimmung aus den Analysenproben gerechtfertigt.

#### 6.4.5 Vergleichbarkeit der Analyseverfahren

Die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus den genormten Verfahren wurden mit den Ergebnissen der Schnelltestmethode (sowohl Vorversuche mit der Aufschlusseinheit, als auch die Demonstratorversuche) wurde nach dem DIN 38402-71 [53] untersucht (Abschnitt 6.4.3.3).

Entsprechend der DIN 38402 muss, sofern „zwei verschiedene Analyseverfahren wahlweise zur Anwendung kommen (sollen), sichergestellt sein, dass sie gleichwertige Analyseergebnisse liefern“. Gleichwertig heißt hierbei, dass sich die Ergebnisse im Rahmen der Eigenschaft zweier Analyseverfahren, Ergebnisse liefern, die sich „im Rahmen der gewählten statistischen Unsicherheit nicht unterscheiden“. Es ist eine Mindestanzahl von 6 Proben erforderlich (6-fach Bestimmung). Trotz der zum Teil geringerer Probenzahl (4-fach Bestimmung) wurden alle statistischen Tests auf Gleichwertigkeit für Parameter Chlorgehalt und Heizwert durchgeführt. Es lassen sich zumindest Trends erkennen.

- Entsprechend des Tests auf Gleichwertigkeit kann für den untersuchten Parameter Chlor bei drei der vier untersuchten Ersatzbrennstoffen (Ausnahme: Mittelkalorik MBA) das Schnelltestverfahren (Aufschlusseinheit) als gleichwertig bei einer statistischen Sicherheit von 95 % zum Verfahren der Chloranalyse mit Kalorimeternaufschluss und Ionenchromatographie angesehen werden (Anhang Tabelle 40, Tabelle 41, Tabelle 42).

Einen Überblick der Ergebnisse für den Vergleich der genormten Verfahren mit dem Schnelltestverfahren im Demonstrator für die betrachteten Ersatzbrennstoffproben gibt Tabelle 14. Entsprechend der Untersuchungen der Vergleichbarkeit des genormten Verfahrens nach DIN CEN und des Schnelltestverfahrens (Demonstrator) sind die Verfahren gleichwertig hinsichtlich der Parameter Chlorgehalt und Heizwert bei einer angenommenen statistischen Sicherheit von 95 %. Es lassen sich folgende weitere Aussagen ableiten:

- Entsprechend des Tests auf Gleichwertigkeit sind für den untersuchten Parameter Chlor (Korngröße der Analysenprobe: <1 mm, unter Zusatz von Aluminiumsulfat) das Schnelltestverfahren (Demonstrator und das genormte Verfahren mit Kalorimeternaufschluss und Ionenchromatographie) hinsichtlich Streuung und Varianz gleichwertig (mit Ausnahme der Varianz für Pellet MPS). Eine Gleichwertigkeit der Mittelwerte und damit der Messverfahren kann in allen der 4 untersuchten Ersatzbrennstoffproben nachgewiesen werden (Anhang Tabelle 46, Tabelle 47, Tabelle 48).
- Für den Parameter Heizwert (Korngröße der Analysenprobe: <1 mm) unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84 (Kapitel 6.4.2.2) sind entsprechend des Tests auf Gleichwertigkeit die Verfahren gleichwertig hinsichtlich des Mittelwertes für alle vier untersuchten Ersatzbrennstoffproben. Hinsichtlich Streuung liegt keine

Vergleichbarkeit vor, hinsichtlich Varianz nur für den untersuchten EBS Hochkalorik Fluff (Anhang Tabelle 52, Tabelle 53, Tabelle 54).

Tabelle 14: Ergebnisse des Tests auf Vergleichbarkeit von den Analysen nach genormten Verfahren und Schnelltestanalysen mit dem Demonstrator [53]

Ersatzbrennstoffproben	Vergleich der Streuung der Messwerte	Homogenität der Varianzen	Mittelwert-t-Test
Chlorgehalt			
Hochkalorik MBA	ja	ja	ja
Hochkalorik Fluff	ja	ja	ja
Mittelkalorik MBA	ja	ja	ja
Pellet MPS	ja	nein	ja
Heizwert			
Hochkalorik MBA	nein	nein	ja
Hochkalorik Fluff	nein	ja	ja
Mittelkalorik MBA	nein	nein	ja
Pellet MPS	nein	nein	ja

ja – Gleichwertigkeit gegeben

nein – Gleichwertigkeit nicht gegeben

Die Aussagekraft der Ergebnisse ist aufgrund zu weniger Datensätze für den Demonstrator eingeschränkt. Trotzdem kann der Trend erkannt werden, dass der Demonstrator zwar hinsichtlich der Variabilität vergleichbare Ergebnisse liefert, diese aber systematische Fehler aufweisen. Zur Klärung dieses Sachverhaltes und zur rechnerischen Anpassung an die Ergebnisse aus Normverfahren sind weitere Untersuchungen erforderlich.

In der DIN 38402-71 wird beschrieben, dass im „Falle des Nachweises der Nichtgleichwertigkeit für das getestete Vergleichsverfahren (zu prüfen ist), ob im Hinblick auf den vorgesehenen Einsatzzweck des Vergleichsverfahrens hierzu Regelungen bzw. Anforderungen zum Analysenverfahren vorliegen (...), die vom geprüften Verfahren (hier dem Schnelltest) erfüllt werden, und es für diesen Zweck somit geeignet ist.“

Empfehlungen hinsichtlich der Gleichwertigkeit der Demonstratorergebnisse mit genormten Analysen sind:

- Die vorliegenden Ergebnisse zeigen eine Gleichwertigkeit der Methoden bezüglich des Mittelwert-t-Testes. Für den Heizwert ist die Gleichwertigkeit erst nach Korrektur eines systematischen Fehlers gegeben.
- Hinsichtlich der Variabilität der Ergebnisse bestehen Unterschiede zwischen den genormten Methoden und der Schnelltestmethode (Demonstrator). Die Abweichungen sind bei der Heizwertbestimmung größer als bei der Chlorbestimmung.

#### 6.4.6 Entwicklung Auswertetool

Es wurde ein Auswertetool auf Basis von Microsoft Excel<sup>®</sup> entwickelt. Durch Eingabe von Versuchsdaten, wie die Probenmasse vor und nach Trocknung, Probenmasse vor und nach Verbrennung, Chlorgehalt in der Absorptionslösung sowie die vom Brennstoff freigesetzte CO<sub>2</sub>-Menge werden Chlorgehalt, Heizwert, Feuchte und Aschegehalt als Ergebnis erhalten.

## 7 Fazit und Ausblick

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines Schnelltestsystems für Ersatzbrennstoffe. Das Schnelltestsystem soll die Erfassung der wichtigsten feuerungstechnisch relevanten Parameter wie Heizwert, Wasser-, Asche- und Chlorgehalt ermöglichen. Als Projektergebnis kann festgehalten werden:

1. Es wurde eine Methodik entwickelt, mit der der Heizwert, Wasser-, Asche- und Chlorgehalt von Ersatzbrennstoffen in nur einer Messanordnung bestimmt werden kann. Die Methodik wurde mit einem Demonstrator apparativ umgesetzt, der die Grundlage für eine Weiterentwicklung in Richtung eines automatisierten, marktgängigen Messgeräts bilden soll. Hierzu befinden sich Folgeprojekte in der Vorbereitung.
2. Es wurden Empfehlungen zur Probennahme der Parameter Heizwert, Wasser-, Asche- und Chlorgehalt erarbeitet. Empfohlen wird die Analyse von 1-3 Einzelproben von jeweils mindestens 20 l (LKW-Beprobung, Korngrößen <80 mm). Für die Chloranalyse sollten mindestens 8 Einzelproben a 20 l zu einer Mischprobe vereinigt werden.
3. Für den Schnelltest wird bei einer Probenmenge von mehreren Gramm eine Zerkleinerung des Probenmaterials auf <4 mm empfohlen. Die sonst übliche weitere Zerkleinerung kann entfallen.
4. Die entwickelte Methode für den Chlorgehalt basiert auf einem Verbrennungsaufschluss, mit nachfolgender Absorption und Detektion der absorbierten Chloride. Als Detektionssystem können handelsübliche photometrische Schnelltests (Beispielsweise von Hach Lange) oder bei großen Probenmengen (1-5 g) chlorsensitive Elektroden verwendet werden. Letzteres hat Vorteile bei der Automatisierung der Methode. Die Ergebnisse der Schnelltestmethode sind entsprechend des statistischen Methodenvergleiches mit den Ergebnissen der Kalorimetermethode nach DIN größtenteils vergleichbar. Durch den Zusatz von Aluminiumsulfat lässt sich die Wiederfindungsrate verbessern.

5. Die entwickelte Methode für den Heizwert basiert ebenfalls auf dem Verbrennungsaufschluss und der Detektion von CO<sub>2</sub> und Verbrennungswasser. Durch die Detektion des CO<sub>2</sub> kann auf den Kohlenstoffgehalt der Probe zurückgeschlossen werden, durch die Detektion des Verbrennungswassers auf den Wasserstoffgehalt. Durch gleichzeitige Erfassung des Massenverlustes bei der Verbrennung kann der Sauerstoffanteil im Brennstoff berechnet werden. Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt ermöglichen die Berechnung von unterem und oberem Heizwert. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration kann mit Hilfe eines Infrarotsensors bestimmt werden. Das System sollte dabei an jedem Versuchstag mit einer Substanz bekannten Kohlenstoffgehalts kalibriert werden. Das Verbrennungswasser kann grundsätzlich mit Prüfröhrchen der Fa. Dräger detektiert werden, allerdings lassen sich die handelsüblichen Systeme aufgrund ihrer zu kleinen Kapazität nicht bei den angestrebten Probengrößen von 1-5 g anwenden. Die Heizwertberechnung erfolgte deshalb bei den Demonstratorversuchen mit Hilfe der empirischen Gleichung von Nelles, die allein den Kohlenstoffgehalt der Brennstoffe berücksichtigt. Die so berechneten Heizwerte waren nach Korrektur eines systematischen Fehlers mit den Ergebnissen identisch, die mit der Kalorimetermethode nach DIN erzielt wurden. Hier ist in Folgeprojekten zu prüfen, ob auch andere Brennstoffe (weitere EBS und Biomassen) mit beiden Versuchsanordnungen vergleichbare Ergebnisse liefern.
6. Die ermittelten Aschegehalte weichen von den Ergebnissen der konventionellen Methode signifikant ab. Ursache hierfür ist die gegenüber der Standardmethode höhere Aufschluss- bzw. Verbrennungstemperatur. Diese beträgt beim Demonstrator mindestens 1000 °C anstatt der für Ersatzbrennstoffe üblichen Bestimmungstemperatur von 550 °C. Somit ist der Masseverlust u.a. durch ausdampfende Salze und freigesetzte anorganische Verbindungen größer und der gemessene Aschegehalt sinkt. Die für Kohlen eingesetzte DIN-Vorschrift schreibt eine Temperatur von 815 °C für die Veraschung vor, was näher an die Temperaturbedingungen im Demonstrator herankommt und auch eher den Bedingungen in einer realen Verbrennungsanlage entspricht.
7. Der Wassergehalt der Brennstoffe kann durch Trocknung im Parallellofen des Demonstrators ermittelt werden. Die Bestimmung des Masseverlustes erfolgt durch die integrierte Waage. Anschließend wird mit derselben Probe im zweiten Ofensystem der Verbrennungsaufschluss durchgeführt.

Das entwickelte Schnelltestsystem ermöglicht es abhängig von Probemenge und Verbrennungseigenschaften innerhalb von 10-15 Minuten aufzuschließen und das Chlor in die Waschlösungen zu überführen. Eine sich anschließende Analyse der Chlorkonzentrationen mittels Elektrode bedarf weitere 10 Minuten. Somit erfüllt das entwickelte Aufschluss- und



Analysesystem die angestrebten Eigenschaften eines Schnelltests und ermöglicht es eine Probe innerhalb von ca. 30 Minuten zu charakterisieren. Vorteil der Methode ist die für analytische Systeme ungewöhnlich große Probenmenge. Diese bietet vor allem bei der Untersuchung abfallstämmiger, heterogener Materialien Vorteile. Die Ergebnisse des Projekts bilden eine vielversprechende Basis, um in einem Folgeprojekt, an dem ein Hersteller für Analysegeräte beteiligt werden soll, eine Automatisierung und Verfeinerung der Methode vorzunehmen. Hierbei ist die Gültigkeit der festgestellten Ergebnisse mit anderen Brennstoffen weiter zu validieren.

## 8 Wirtschaftliche Bedeutung des Forschungsthemas für kleine und mittlere Unternehmen (kmU)

### 8.1 Voraussichtliche Nutzung der Forschungsergebnisse

In dem hier abgeschlossenen Forschungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, die Untersuchung von Ersatzbrennstoffen im Hinblick auf die wichtigen Qualitätsparameter Heizwert, Chlor und Feuchte zu beschleunigen, zu vereinfachen und auf größere Probenmengen auszudehnen. Gerade kleinen und mittelständischen Brennstoffproduzenten, die nicht über ein eigenes Labor verfügen, wird durch die Entwicklung der Messmethodik grundsätzlich die Möglichkeit eröffnet, die Qualität ihrer Produkte im Herstellungsprozess laufend und zeitnah zu überprüfen. Letzteres ist eine wichtige Voraussetzung für die Überwachung des Produktionsprozesses und eröffnet der Qualitätssicherung bei Brennstoffherstellern neue Möglichkeiten. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Produktsicherheit und den Preis, den der Brennstoffproduzent an den Betreiber einer Verbrennungsanlage zahlen muss. Grund hierfür ist, dass die genannten Parameter in Lieferverträgen als Garantiewerte vorgegeben sind und eine Nichteinhaltung zur Nichtannahme der Brennstoffe oder zu einer veränderten Preisgestaltung führen kann. Auch wenn die entwickelte Messmethode die genormten Standardmessverfahren nicht ersetzt, so kann doch die Zahl extern zu vergebender Analysen für Brennstoffhersteller deutlich reduziert und Kosten verringert werden.

Neben den o.g. Aspekten bietet die Methode interessante Perspektiven für die Hersteller von Analysengeräten. Ein Analysegerät mit dem bis zu 5 g Probe orientierend auf die Parameter Chlor, Heizwert und Feuchte untersucht werden können, würde interessante Marktperspektiven bieten.

Die in diesem Projekt gewonnenen Erkenntnisse sollen durch Zusammenarbeit mit einem Messgerätehersteller ihre weitere Umsetzung finden. Zum Zeitpunkt der Erstellung des

vorliegenden Berichtes finden gerade Gespräche mit einem mittelständischen Hersteller für Analysetechnik statt. Die Chancen stehen hier gut, in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner die Methodik zur Marktreife zu bringen. Ziel ist es bis zum Jahr 2012 ein marktgängiges System zu entwickeln.

Die Nutzung der Forschungsergebnisse erfolgt in den Fachgebieten Verfahrenstechnik Mess-, Regel-, und Umwelttechnik, Chemie (Analytik) und Produktion (Zuordnung gemäß Vordruck 4.1.23).

Die Nutzung der Forschungsergebnisse erfolgt hauptsächlich in dem Wirtschaftszweig Energie- und Wasserversorgung. Sie können partiell in den Wirtschaftszweigen Holzgewerbe, Papier-, Verlags- und Druckgewerbe, Kohlenbergbau und Torfgewinnung sowie Herstellung von Gummi- und Kunststoffwaren genutzt werden, wenn Reststoffe aus diesen Wirtschaftszweigen als Ersatz-/Sekundärbrennstoffe Verwendung finden (Zuordnung gemäß Vordruck 4.1.24).

## 8.2 Möglicher Beitrag zur Steigerung der Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit der kmU

Zurzeit gibt es kein Messsystem auf dem Markt, das es erlaubt die wichtigsten Qualitätsparameter für Ersatzbrennstoffe für Probemengen von etwa 5 g zu bestimmen. Zwar gibt es scannerartige Handgeräte mit denen über Röntgenfluoreszenz eine Stoffinformation aus einem millimetergroßen Partikelausschnitt erhalten wird, hierdurch werden jedoch lediglich willkürliche Ergebnisse erhalten, die nicht repräsentativ sind. Die entwickelte Methode erlaubt es Messgeräteherstellern diese Marktlücke zu schließen.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens tragen dazu bei, die wirtschaftliche Situation von KMU zu verbessern und können unmittelbar durch KMU genutzt werden. So wird der Markt für Ofenhersteller sowie für Messgerätehersteller erweitert. Voraussichtliche Nutzer des Systems sind die Erzeuger von Ersatz-/Sekundärbrennstoffen sowie Betreiber von Monoverbrennungsanlagen, Zementwerken und Mitverbrennungsanlagen. Durch die Ergebnisse des Forschungsvorhabens wird die Qualität von Ersatz-/ Sekundärbrennstoffen kostengünstig verbessert. Der Marktzugang für diese Brennstoffe erleichtert sich hierdurch, was sich günstig auf die wirtschaftliche Situation der meist mittelständischen Brennstoffhersteller auswirkt.

In anderen Ländern, beispielsweise Großbritannien aber auch in Südamerika wird die Nutzung von Ersatzbrennstoffen inzwischen intensiv diskutiert. Mit der Etablierung der entwickelten Methode auf dem deutschen Markt steht anschließend grundsätzlich auch das Marktvolumen anderer Staaten zur Verfügung.

## 9 Veröffentlichungen

### Artikel:

- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Lehmann, A.; Rotter, V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: EBS- Analyse im Schnellverfahren. In: Umweltmagazin. Springer-VDI-Verlag GmbH und Co. KG, Düsseldorf, Deutschland, 03/2008, S. 19

### Vorträge:

- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Lehmann, A.; Rotter, V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: Entwicklung eines Schnelltests für Ersatzbrennstoffe. In: Bilitewski, B.; Werner, P.; Rotter, V.S.; Hoffmann G. (Hrsg.): EBS-Analytik – Anforderungen, Probleme, Lösungen. Schriftreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, Band 54, Technische Universität Dresden, Tagungsband „Workshop EBS-Analytik“, Dresden, Deutschland, 29.01.2008, S. 137-146
- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Wunsch, Ch.; Bilitewski, B.: Analytik von Abfällen und Ersatzbrennstoffen – Potentiale des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten. Posterpräsentation, 13. Fachtagung: „Thermische Abfallbehandlung“, München, Deutschland, 11.-12.03.2008
- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Lehmann, A.; Rotter, V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: Bedeutung eines Schnelltests für Ersatzbrennstoffe. In: Thomé-Kozmiensky, K.J.; Beckmann, M. (Hrsg.): Energie aus Abfall. Band 5, Tagungsband „Berliner Abfallwirtschafts- und Energiekonferenz – Ersatzbrennstoffe, Biomassen und Biogas“, TK Verlag, Neuruppin, Deutschland, 25.-26.09.2008, S. 121-139
- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Lehmann, A.; Rotter, V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: Entwicklung eines Schnelltests für Ersatzbrennstoffe – weitere Ergebnisse. In: Bilitewski, B.; Werner, P.; Rotter, V.S.; Hoffmann, G. (Hrsg.): EBS-Analytik 2 – Qualitätssicherung und Inputkontrolle. Schriftreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, Band 60, Technische Universität Dresden, Tagungsband „Workshop EBS-Analytik 2“, Dresden, Deutschland, 03.-04.03.2009, S. 97-112
- Hoffmann, G.; Schingnitz, D., Lehmann, A.; Rotter; V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: EBS-Schnelltests: Eine Ergänzung zur konventionellen Qualitätssicherung? In: Faulstich, M., Bilitewski, B., Urban, A.I. (Hrsg.): 14. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung. München, Deutschland, 10.-11.03.2009, S. 199-210
- Rotter, V.S.; Lehmann, A.; Marzi, Th.; Möhle, E.; Hoffmann, G.; Schingnitz, D.: Characterisation of RDF- parameters, problems, new strategies. Proceedings SARDINIA 2009 Symposium: “XII International Waste Management and Landfill Symposium“, S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinien, Italien, 05.-09.10.2009, S. 341-342

### Poster:

- Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Lehmann, A.; Rotter, V.S.; Marzi, Th.; Möhle, E.: Rohstoffquelle Abfall: Schnelltestverfahren zur Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen. Posterpräsentation, Rohstoffkongress 2008: „Von der Abfall- zur Rohstoffwirtschaft“, Berlin, Deutschland, 27.11.2008

## 10 Literaturverzeichnis

1. Eckardt, S.; Schirmer, M.; Bilitewski, B.; Albers, H.: Energetische Verwertung von Ersatzbrennstoffen in Industrieanlagen – Einflussfaktoren, Kosten und Entsorgungssicherheit. In: Hösel/Schenkel/Bilitewski/Schnurer: Müllhandbuch, KZ 7554, Erich Schmidt Verlag, 2004
2. Schirmer, M.; Reichenbach, J.; Bilitewski, B.: Gütekriterien für Ersatzbrennstoffe in Europa. In Bilitewski/Faulstich/Urban: "Thermische Abfallbehandlung", Tagungsband der 7. Fachtagung vom 05.-07. März 2002 in Berlin, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, 2002, S. 186-194
3. AbfAbIV - Abfallablagerungsverordnung (Verordnung über die umweltverträgliche Ablagerung von Siedlungsabfällen) Vom 20. Februar 2001 (BGBl. I, Seite 305); geändert durch Artikel 2 V vom 24. Juli 2002 (BGBl. I, Seite 2807)
4. Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe, <http://www.bgs-ev.de>
5. Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe, Güte- und Prüfbestimmungen für Sekundärbrennstoffe, Berlin, 2001
6. Kost, T.: Brennstofftechnische Charakterisierung von Haushaltsabfällen. In: Bilitewski/Weltin/Werner: Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 16, Dissertation, Eigenverlag des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., Pirna, 2001
7. Schirmer, M.; Janz, A.; Bilitewski, B.; Rotter, S.: Sources of Chlorine in MSW and RDF - Species, Analytical Methods and Requirements on Improved Separation Method. In: Proceedigs SARDINIA 2005 - Tenth International Waste Management and Landfill Symposium 3.-7. Oktober S. Margherita di Pula (Cagliari), Sardinia, Italy, 2005
8. DIN EN 24260, Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe; Bestimmung des Schwefelgehaltes; Verbrennung nach Wickbold (ISO 4260:1987), Deutsche Fassung EN 24260:1994
9. DIN EN 15482 (Entwurf), Charakterisierung von Abfällen, Halogen- und Schwefelgehalt-Sauerstoffverbrennung in geschlossenen Systemen und Bestimmungsmethoden, 2002
10. DIN 51719, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehalts
11. DIN 51720, Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen
12. DIN 51718, Feste Brennstoffe Bestimmung des Wassergehaltes
13. DIN 51732, Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff - Instrumentelle Methoden
14. DIN 51724-1, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Schwefelgehalts - Gesamtschwefel
15. DIN 51727, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Chlorgehalts
16. DIN 51900-1, Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren
17. DIN 51900-2, Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes – Verfahren mit isothermen Wassermantel

18. DIN 51900-3, Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes – Verfahren mit adiabatischem Material
19. LAGA (PN2/78), Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen (PN2/78). Dezember 1983
20. EAWAG, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz: Methoden zur Untersuchung von Abfall. Dubendorf, 1977
21. Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V.: Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe. Köln, 2001
22. Verband kommunaler Fuhrpark- und Stadtreinigungsbetriebe: Merkblatt M 4 – Müllanalysen vom Oktober 1963. In: Hösel, G. et al.: Müllhandbuch, Kennziffer 1720; Lieferung 3/88, Berlin, 1988
23. Noger, D.; Pletscher, E.: Der EMPA Schnelltest. Schornsteinfegerhandwerk, 3, 2000
24. Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen, Jahresbericht 2001
25. Kettrup, A.; Schnelle, J.: Weich-PVC-Recycling Analyseverfahren zur Produkt- und Prozessbewertung. Bayforrest-Forschungsvorhaben F160
26. Rusch, S.; Böhme, D.: Einsatz der Röntgen-Fluoreszenz-Spektroskopie als Screeningmethode für Chlor- und Schwermetalle in der Abfallwirtschaft am Beispiel von Ersatzbrennstoffen. In: Bilitewski/Werner/Rotter/Hoffmann: EBS-Analytik – Anforderungen-Probleme-Lösungen, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, Band 54, Technische Universität Dresden, Tagungsband „Workshop EBS-Analytik 2“, Dresden, Deutschland, 2008, S. 14ff.
27. DIN CEN/TS15442, Vornorm - Feste Sekundärbrennstoffe - Verfahren zur Probenahme, Berlin, Beuth Verlag, 2006a
28. DIN CEN/TS15443, Vornorm - Feste Sekundärbrennstoffe - Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben, Berlin, Beuth Verlag, 2006b
29. Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung e.V. (RAL): Sekundärbrennstoffe – Gütesicherung RAL GZ 721. 2001, Sankt Augustin
30. Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe e.V. (BGS): Probenahme-, Probeaufbereitungs- und Analysenvorschrift für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe, Köln, 2003,
31. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA): Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Beseitigung von Abfällen, Mainz, 1998
32. Rotter, S.; Lehmann, A.: Bedeutung einheitlicher Güterkriterien und Analyseverfahren für EBS. In: Lober/Kreindle/Manapace/Müller/Wruss: Abfallwirtschaft, Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten, Großburgwedel, VGE Verlag, 2008, S. 221-225
33. Hoffmann, G.; Lehmann, A.; Rotter, V.; Bilitewski, B.: Die Relevanz der Probenaufbereitung auf das Messergebnis bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen. In: Bilitewski/Werner/Rotter/Hoffmann: EBS - Analytik; Anforderungen - Probleme - Lösungen. Tagungsband, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der Technischen Universität Dresden, 2008
34. Schirmer, M.: Analytik und Freisetungsverhalten von Chlor in abfallstämmigen Brennstoffen. In: Bilitewski/Werner: Beiträge zu Abfallwirtschaft/Altlasten. Schriftenreihe

- des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 47, Dissertation, Eigenverlag des Forums für Abfallwirtschaft und Altlasten e.V., Pirna, 2007
35. DIN CEN/TS 15408, Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefel (S), Chlor (Cl), Fluor (F) und Brom (Br), 2006
  36. DIN CEN/TS 15403, Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Aschegehaltes, 2006
  37. DIN EN ISO 10304 (DEV-D20), Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie (ISO 10304:2007), 2007
  38. DIN 51577-4, Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und ähnlichen Erzeugnissen; Bestimmung des Chlor- und Bromgehaltes; Energiedispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse mit Kleinspektrometern, 1994-02
  39. DIN CEN/TS 15400, Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes, 2006
  40. Bedienungsanleitung für chloridselektive Elektrode „Cl 500“, WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH
  41. Bedienungsanleitung für Dr. Lange LCK 311 Chlorid, AD\_311\_G\_Chlorid-Test.pdf, [www.hach-lange.de](http://www.hach-lange.de)
  42. Lahmann, E.: Luftverunreinigung – Luftreinhaltung – eine Einführung in ein interdisziplinäres Wissensgebiet. Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg, 1990
  43. DIN 38414-2, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Bestimmung des Wassergehaltes und Trockenrückstandes bzw. der Trockensubstanz (S2).
  44. Dräger-Röhrchen- / CMS-Handbuch, Dräger Safety AG & Co KGaA, 14. Ausgabe, Lübeck, 2004
  45. Boie, W.: Vom Brennstoff zum Rauchgas. Teubner Verlag, Leipzig, 1957.
  46. Brandt, F.: Brennstoffe und Verbrennungsrechnung. FDGB-Fachbuchreihe, Band 1, Düsseldorf, 1981
  47. Reetz, R.: Beschreibung der entwickelten Ofenapparatur. Schriftliche Auskunft der HTM Reetz GmbH zu der entwickelten Ofenapparatur, Berlin, 2009
  48. Hoffmann, G.; Schingnitz, D.; Schnapke, A.; Dornack, C.; Bilitewski, B.: Einfluss der Probenzerkleinerung auf die Analytik von Chlor in Ersatzbrennstoffen. In: Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, Oktober 2007, S. 495-498
  49. DIN CEN/TS 15357, Vornorm - Feste Sekundärbrennstoffe - Terminologie, Definitionen und Beschreibungen, 2006-08
  50. DIN 51719, Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes, 1997
  51. Pohlmann, M.: Stichprobenverfahren für feste Siedlungsabfälle unter besonderer Berücksichtigung von Hausmüllsortierungen. In: Hösel, G. et al.: Müllhandbuch, Kennziffer 1712, Lieferung 3/94, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1994
  52. Uerkvitz, R.; Goetz, D.: Schätzung von Stoffkonzentrationen in Produkten der Abfallbehandlung bei asymmetrischer Streuung von Analysewerten. Müll und Abfall, Nr. 10, 1997, S. 621-631
  53. DIN 38402-71, Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Allgemeine Angaben (Gruppe A) - Teil 71: Gleichwertigkeit von zwei Analyseverfahren aufgrund des Vergleiches von Analyseergebnissen und deren statistischer Auswertung; Vorgehensweise für quantitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum (A 71), 2002-11

## 11 Anhang

### 11.1 Chemikalien

Cellulose für die Säulen-Chromatographie / Merck / 9004-34-6

NaCl, p.A. /Merck / 7647-14-5

PVC, low molecular /Fluka / 9002-86-2

(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, p.A. /Merck / 7783-20-2

NaHSO<sub>4</sub>, wasserfrei rein /Fluka / 7681-38-1

MgSO<sub>4</sub>, Heptahydrat reinst /Merck / 10034-99-8

Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Hydrat /Sigma / 17927-65-0

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, p.A. /Merck / 497-19-8

NaHCO<sub>3</sub>, p.A. /Merck / 144-55-8

Küvettschnelltest LCK 311 der Fa. Hach-Lange GmbH zur Bestimmung von Chlorid, Messbereich 1-1000,mg/l (unterteilt in Messbereich I: 1-70 mg/l, Messbereich II: 70-1000 mg/l)

Silicagel, orange 2-5mm Perlform, Indikator

CaCl<sub>2</sub>, wasserfrei p.A. /Merck / 10043-52-4

Molsieb, 0,3 nm Perlform 2 mm

Sauerstoff, Reinheit 3.5 (99,95 %)

Dräger-Röhrchen für H<sub>2</sub>O: Wasserdampf 0,1 (Messbereich: 1-40 mg/l)

### 11.2 Geräte

- Elementaranalysator Vario Max CHN der Firma Elementar Analysensysteme GmbH
- Kalorimetersystem C 2000 der Firma IKA-Werke GmbH & Co KG
- Ionenchromatographie-System der 800 Serie der Firma Methrom GmbH & Co KG
- Photometer Cadas 30 S der Firma Hach-Lange GmbH für den Schnelltest LCK 311
- Chloridsensitive Elektrode CI 500 der Fa. WTW GmbH
- Abgas-Analysengerät Testo 360 der Firma Testo
- Aufschlusseinheit Schnelltest

### 11.3 Einfluss der Probenaufbereitung auf das Analysenergebnis

#### 11.3.1 Zerkleinerung – Anteil Siebdurchgang und Siebüberläufe in getrockneten und feuchten Proben mit und ohne Versprödung

Tabelle 15: Zerkleinerung von 4 EBS-Proben (getrocknet) von <30 mm bis auf Analysenkorngröße von <1 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) und der Siebüberläufe (unzerkleinertes Material), jeweils bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial (<30 mm); (Gew.%)

	Hochkalorik MBA	Mittelkalorik MBA	Fluff MPS	Pellet MPS
Siebüberlauf <30mm → 10mm	2,2%	1,3%	0,3%	0,1%
Siebdurchgang <10 mm	97,6%	97,2%	99,1%	99,4%
Verluste	0,3%	1,5%	0,5%	0,5%
Siebüberlauf <10mm → 4mm	5,5%	7,5%	1,2%	1,0%
Siebdurchgang <4mm	86,7%	86,5%	97,0%	98,1%
Verluste	7,8%	6,0%	1,8%	0,9%
Siebüberlauf <4mm → 1mm	20,3%	20,4%	9,0%	9,4%
Siebdurchgang <1mm	61,7%	63,2%	86,5%	67,4%
Verluste	18,0%	16,4%	4,4%	23,2%

Tabelle 16: Zerkleinerung von 4 EBS-Proben (feucht) von <30 mm bis auf Analysenkorngröße von <1 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) und der Siebüberläufe (unzerkleinertes Material), jeweils bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial (<30 mm), Gew.%

	Hochkalorik MBA	Mittelkalorik MBA	Fluff MPS	Pellet MPS
Siebüberlauf <30mm → 10mm	17,1%	1,2%	0,8%	0,1%
Siebdurchgang <10 mm	82,3%	97,8%	98,4%	99,8%
Verluste	0,6%	1,0%	0,8%	0,1%
Siebüberlauf <10mm → 4mm	11,6%	6,8%	3,5%	1,7%
Siebdurchgang <4mm	70,1%	88,4%	66,6%	97,2%
Verluste	18,3%	4,8%	29,9%	1,1%
Siebüberlauf <4mm → 1mm	42,9%	24,8%	9,5%	8,9%
Siebdurchgang <1mm	25,8%	59,3%	54,3%	85,6%
Verluste	31,3%	15,9%	36,2%	5,5%



Tabelle 17: Zerkleinerung der EBS-Probe Hochkalorik Fluff (getrocknet, feucht) von <30 mm bis auf Analysenkorngroße <1 mm mit Zwischenstufen <10 mm und <4mm bzw. <10 mm – Anteile der Siebdurchgänge (zerkleinertes Material) Gew.%, bezogen auf Menge des Ausgangsmaterial, <30 mm)

Zerkleinerung auf <1mm (über <10mm und <4mm)		Zerkleinerung auf <1mm (über <10mm)	
	Gewichtsanteil Fraktion <4 mm	Gewichtsanteil Fraktion <1 mm	Gewichtsanteil Fraktion <1 mm
Ohne Versprödung			
getrocknet	92,8%	45,2%	Nicht analysiert
feucht	89,6%	55,3%	62,0%
Versprödung mit flüssigem Stickstoff			
getrocknet	90,9%	66,5%	82,6%
feucht	96,9%	71,2%	74,1%
Versprödung mit flüssigem Stickstoff / Trockeneis			
getrocknet	98,4%	85,1%	88,4%
feucht	94,7%	76,2%	86,5%

### 11.3.2 Wassergehalt

Tabelle 18: Wassergehalt (Gew.%) in EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <1 mm und <4 mm (n=5)

	<30mm Fraktion	<4mm Fraktion  Gew.%, wf	<1mm Fraktion  Gew.%, wf	Siebüberlauf <10mm→4mm	Siebüberlauf <4mm→1mm
Hochkalorik MBA					
MW $\bar{x}$	16,3	20,3	20,0	20,9	15,2
Median	16,4	20,5	23,2	21,1	16,0
STABW	0,3	1,0	4,8	0,6	1,1
V	15,4%	17,6%	6,8%	19,2%	12,1%
Mittelkalorik MBA					
MW $\bar{x}$	8,4	9,7	7,9	4,5	10,8
Median	8,3	9,8	8,0	4,7	10,0
STABW	0,5	0,6	0,5	0,8	1,1
V	7,1%	8,0%	6,6%	2,3%	7,7%
Fluff MPS					
MW $\bar{x}$	11,7	8,0	6,9	3,2	3,5
Median	11,5	8,0	6,7	3,2	3,8
STABW	0,2	0,2	0,3	0,6	0,3
V	11,1%	7,5%	6,0%	1,7%	2,7%
Pellets MPS					
MW $\bar{x}$	6,0	6,4	5,1	3,8	2,6
Median	6,0	6,2	4,9	4,0	2,5
STABW	0,7	0,1	0,4	0,2	0,5
V	4,2%	6,1%	4,1%	3,4%	1,3%

### 11.3.3 Aschegehalt

Tabelle 19: Aschegehalt (Gew.%, wf) in den EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <1 mm und <4 mm (n=5)

	<1mm Fraktion	<4mm Fraktion	Siebüberlauf <4mm→1mm	Siebüberlauf <10mm→4mm
	Gew.%, wf	Gew.%, wf		
<b>Hochkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	23,3	20,0	12,4	7,7
Median	23,7	20,1	11,8	14,7,91
STABW	1,1	1,8	1,3	1,60,7
V	4,8%	9,0%	10,5%	9,3%
<b>Mittelkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	14,7	11,5	7,4	7,0
Median	15,1	11,2	8,57,7	6,6
STABW	0,8	2,0	0,9	1,0
V	5,8%	17,5%	12,2%	14,9%
<b>Fluff MPS</b>				
MW $\bar{x}$	29,8	28,6	12,6	9,5
Median	29,3	28,0	13,0	9,2
STABW	2,2	2,4	2,9	0,6
V	7,4%	8,5%	23,1%	6,1%
<b>Pellets MPS</b>				
MW $\bar{x}$	36,8	37,0	28,1	18,4
Median	37,2	37,4	27,3	18,3
STABW	1,1	2,2	2,0	1,1
V	3,1%	5,8%	7,2%	6,1%

### 11.3.4 Heizwert

Tabelle 20: Messwerte Heizwert kJ/kg der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <1 mm sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov und des Ausreißertests nach Grubbs der einzelnen Messwerte

	Oberer Heizwert $H_o$ , wf	Unterer Heizwert $H_u$ , wf <sup>1</sup>	Normal verteilt, wenn PG <0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176		
	Messwerte, sortiert kJ/kg	Messwerte, sortiert kJ/kg				
<b>Hochkalorik MBA</b>						
	17.528	16.126				
	19.743	18.164				
	19.881	18.291				
	20.001	18.401				
	20.048	18.445	normal verteilt	keine Ausreißer		
	20.065	18.460				
	20.219	18.602				
	20.489	18.850				
	20.628	18.978				
	21.170	19.477				
MW $\bar{x}$		18.379				
Median		18.452				
STABW		880				
V		4,8%				
<b>Mittelkalorik MBA</b>						
	18.124	16.674				
	18.174	16.721				
	18.219	16.762				
	18.223	16.766				
	18.285	16.823	normal verteilt	keine Ausreißer		
	18.482	17.004				
	18.513	17.032				
	18.528	17.046				
	18.575	17.090				
	18.633	17.233				
MW $\bar{x}$		16.915				
Median		16.913				
STABW		189				
V		1,1%				

	Oberer Heizwert $H_o, wf$	Unterer Heizwert $H_u, wf^1$	Normal verteilt, wenn $PG < 0,409 (n=10)$	Ausreißer, wenn $PG \geq 2,176$		
	Messwerte, sortiert kJ/kg	Messwerte, sortiert kJ/kg				
Fluff MPS						
	11.677	10.743				
	12.364	11.375				
	12.507	11.506				
	12.659	11.647				
	13.022	11.980	normal verteilt	keine Ausreißer		
	13.109	12.060				
	13.135	12.084				
	13.358	12.289				
	13.456	12.379				
	13.479	12.400				
MW $\bar{x}$		11.846				
Median		12.020				
STABW		527				
V		4,5%				
Pellets MPS						
	13.275	12.213				
	15.075	13.869				
	15.367	14.138				
	15.566	14.321				
	15.651	14.399	normal verteilt	keine Ausreißer		
	15.952	14.676				
	16.015	14.734				
	16.105	14.817				
	16.208	14.912				
	16.558	15.233				
MW $\bar{x}$		14.331				
Median		14.537				
STABW		844				
V		5,9%				

<sup>1</sup> Umrechnung Oberer Heizwert - Unterer Heizwert mit BGS-Formel (BGS, 2003)

Tabelle 21: Messwerte Heizwert kJ/kg, wf der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <4 mm sowie Ergebnisse des Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs

	Oberer Heizwert $H_o, wf$	Unterer Heizwert $H_u, wf^1$	Normal verteilt, wenn $PG < 0,409 (n=10)$	Ausreißer, wenn $PG \geq 2,176$		
	Messwerte, sortiert kJ/kg	Messwerte, sortiert kJ/kg				
<b>Hochkalorik MBA</b>						
	20.002	18.402				
	20.305	18.681				
	20.969	19.292				
	21.124	19.434				
	21.183	19.489	normal verteilt	keine Ausreißer		
	21.396	19.684				
	21.654	19.921				
	21.835	20.088				
	22.486	20.687				
	22.802	20.978				
MW $\bar{x}$		19.666				
Median		19.586				
STABW		803				
V		4,1%				
<b>Mittelkalorik MBA</b>						
	19.718	18.140				
	19.773	18.191				
	19.869	18.280				
	19.872	18.282				
	20.053	18.505	normal verteilt	keine Ausreißer		
	20.114	18.622				
	20.241	18.680				
	20.304	19.169				
	20.836	19.358				
	21.042	19.663				
MW $\bar{x}$		18.689				
Median		18.563				
STABW		532				
V		2,8%				

	Oberer Heizwert $H_o, wf$	Unterer Heizwert $H_u, wf^1$	Normal verteilt, wenn $PG < 0,409 (n=10)$	Ausreißer, wenn $PG \geq 2,176$		
	Messwerte, sortiert kJ/kg	Messwerte, sortiert kJ/kg				
Fluff MPS						
	11.497	10.578				
	12.360	11.371				
	12.835	11.809				
	12.901	11.869				
	13.210	12.153	normal verteilt	keine Ausreißer		
	13.527	12.445				
	13.777	12.675				
	14.358	13.209				
	14.596	13.428				
	15.330	14.103				
MW $\bar{x}$		12.364				
Median		12.299				
STABW		1041				
V		8,4%				
Pellets MPS						
	13.906	12.793				
	16.230	14.931				
	16.308	15.003				
	16.411	15.098				
	16.435	15.120	normal verteilt	keine Ausreißer		
	16.941	15.585				
	17.050	15.686				
	17.416	16.023				
	18.251	16.791				
	19.379	17.828				
MW $\bar{x}$		15.486				
Median		15.353				
STABW		1317				
V		8,5%				
<sup>1</sup> Umrechnung Oberer Heizwert - Unterer Heizwert mit BGS-Formel (BGS, 2003)						

Tabelle 22: Heizwert  $H_{U,wf}$  der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Siebüberläufe <4 mm→1 mm und <10 mm→4 mm und Siebdurchgänge: <1 mm und <4 mm

Heizwert $H_{U,wf}$ (kJ/kg)				
	Siebüberlauf <4mm→1mm	Siebüberlauf <10mm→4mm	Siebdurchgang <1mm	Siebdurchgang <4mm
<b>Hochkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	24.231	27.941	18.379	19.666
Median	25.323	28.814	18.445	19.586
STABW	21,4	2632,1	880	803
V	8,8%	9,4%	4,8%	4,1%
<b>Mittelkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	20.977	20.242	16.915	18.689
Median	20.969	20.019	16.823	18.563
STABW	552,7	619,4	189	532
V	2,6%	3,1%	1,1%	2,8%
<b>Fluff MPS</b>				
MW $\bar{x}$	17.534	22.163	11.846	12.364
Median	17.740	22.768	12.020	12.299
STABW	2109,1	3444,7	527	1.041
V	12,0%	15,5%	4,5%	8,4%
<b>Pellets MPS</b>				
MW $\bar{x}$	25.117	22.583	14.331	15.486
Median	26.139	23.038	14.537	15.353
STABW	2759,3	1720,5	844	1.317
V	11,0%	7,6%	5,9%	8,5%



### 11.3.5 Chlorgehalt

Tabelle 23: Chlorgehalt der EBS-Proben Hochkalorik MBA, Mittelkalorik MBA, Pellet MPS und Fluff MPS, Korngröße <1 mm und <4 mm (n=3)

Chlorgehalt				
	<1mm Fraktion	<4mm Fraktion	Siebüberlauf <4mm→1mm	Siebüberlauf <10mm→4mm
	Gew.%, wf			
<b>Hochkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	0,97			
Median	0,94	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert
STABW	14,0			
V	14,4%			
<b>Mittelkalorik MBA</b>				
MW $\bar{x}$	0,68	0,74	1,99	0,28
Median	0,39	0,80	2,03	0,29
STABW	51,6	14,9	7,6	1,0
V	76,3%	20,2%	3,8%	3,5 %
<b>Fluff MPS</b>				
MW $\bar{x}$	0,52			
Median	1,16	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert
STABW	12,5			
V	23,0%			
<b>Pellets MPS</b>				
MW $\bar{x}$	0,61			
Median	0,61	nicht analysiert	nicht analysiert	nicht analysiert
STABW	5,6%			
V	24,2%			

## 11.4 Probenahme – Messwerte und statistische Datenanalyse

### 11.4.1 Wassergehalt

Tabelle 24: Wassergehalte Gew.% der Einzel- und Mischproben (EP,MP) (n=2) sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der 12 Einzel- und 5 Mischproben

Proben	Wassergehalt Mittelwerte (n=2)  Gew. %	normalverteilt, wenn PG < 0,375 (n=12) bzw. PG < 0,563 (n=5)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,285 (n=12) bzw. PG < 1,672 (n=5)
<b>Einzelproben</b>			
EP1	32,6		
EP2	34,1		
EP3	33,7		
EP4	32,3		
EP5	33,5		
EP6	36,6	normal verteilt	keine Ausreißer
EP7	32,1		
EP8	34,6		
EP9	36,5		
EP10	34,9		
EP11	38,1		
EP12	35,7		
MW $\bar{x}$	34,6		
Median	34,4		
STABW	1,9		
V	5,4%		
<b>Mischproben</b>			
MP1	33,9		
MP2	35,2		
MP3	34,6	normal verteilt	keine Ausreißer
MP4	35,2		
MP5	33,6		
MW $\bar{x}$	34,5		
Median	34,6		
STABW	0,7		
V	2,1%		

## 11.4.2 Aschegehalt

Tabelle 25: Aschegehalt Gew.%, wf der Einzel- und Mischproben (EP, MP) (n=3) sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der 12 Einzel- und 5 Mischproben

Proben	Aschegehalt Mittelwerte (n=3)  Gew.%, wf	normalverteilt, wenn PG < 0,375(n=12) bzw. PG < 0,563(n=5)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,285 (n=12) bzw. PG < 1,672(n=5)
Einzelproben			
EP1	17,6		
EP2	15,3		
EP3	17,2		
EP4	18,2		
EP5	18,6		
EP6	18,3	normal verteilt	Keine Ausreißer
EP7	17,8		
EP8	17,2		
EP9	20,7		
EP10	16,9		
EP11	17,0		
EP12	17,8		Ausreißer
MW $\bar{x}$	17,7		
Median	17,7		
STABW	1,3		
V	7,2%		
Mischproben			
MP1	17,0		
MP2	18,4		
MP3	17,8	normal verteilt	Keine Ausreißer
MP4	19,2		
MP5	18,8		
MW $\bar{x}$	18,3		
Median	18,4		
STABW	0,8		
V	4,1%		

### 11.4.3 Heizwert

Tabelle 26: Heizwerte kJ/kg der Einzel- und Mischproben (EP, MP) sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der einzelnen Messwerte der Einzel- und Mischproben

Proben	Oberer Heizwert $H_o, wf$	Mittelwert	STABW	Normalverteilt, wenn $PG < 0,563$	Ausreißer, wenn $PG \geq 1,672$
	Messwerte sortiert $x_i$ kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg		
Einzelproben					
EP1	17.966	20.431	1.407	normal verteilt	Ausreißer
	20.772				keine Ausreißer
	20.830				
	21.100				
	21.487				
EP2	21.916	22.348	295	normal verteilt	keine Ausreißer
	22.197				
	22.449				
	22.512				
	22.667				
EP 3	21.305	21.654	212	normal verteilt	keine Ausreißer
	21.607				
	21.742				
	21.788				
	21.828				
EP 4	21.528	21.744	165	normal verteilt	keine Ausreißer
	21.663				
	21.709				
	21.909				
	21.910				
EP 5	20.969	21.402	327	normal verteilt	keine Ausreißer
	21.286				
	21.296				
	21.719				
	21.741				
EP 6	20.814	21.048	236	normal verteilt	keine Ausreißer
	20.846				
	20.985				
	21.286				
	21.307				

Proben	Oberer Heizwert H <sub>o,wf</sub>	Mittelwert	STABW	Normalverteilt, wenn PG <0,563	Ausreißer, wenn PG ≥ 1,672
	Messwerte sortiert x <sub>i</sub> kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg		
EP 7	21.484 21.758 22.283 22.334 22.338	22.039	395	normal verteilt	keine Ausreißer
EP 8	22.376 21.979 22.240 22.593 22.759	22.389	304	normal verteilt	keine Ausreißer
EP 9	21.131 21.806 22.228 22.244 22.523	21.986	542	normal verteilt	keine Ausreißer
EP 10	22.153 22.501 22.770 22.858 23462	22.749	484	normal verteilt	keine Ausreißer
EP 11	22.711 23.059 23.111 23.148 23.222	23.050	199	normal verteilt	Ausreißer  keine Ausreißer
EP 12	22.759 23.430 23.594 23.892 24.036	23.542	499	normal verteilt	keine Ausreißer
MP1	21.341 21.424 21.757 21.924 22.320	21.753	396	normal verteilt	keine Ausreißer

Proben	Oberer Heizwert $H_{o,wf}$	Mittelwert	STABW	Normalverteilt, wenn $PG < 0,563$	Ausreißer, wenn $PG \geq 1,672$
	Messwerte sortiert $x_i$ kJ/kg	kJ/kg	kJ/kg		
MP2	21.899 22.023 22.140 22.159 22.360	22.116	172	normal verteilt	keine Ausreißer
MP3	20.400 20.710 21.063 21.128 21.259	20.912	351	normal verteilt	keine Ausreißer
MP4	20.315 20.827 20.932 21.204 21.706	20.997	511	normal verteilt	keine Ausreißer
MP5	21.902 21.955 22.238 22.534 22.720	22.270	356	normal verteilt	keine Ausreißer

Tabelle 27: Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der 12 Einzelproben und 5 Mischproben (Vergleich der jeweiligen Mittelwerte, n=5) - Heizwert (kJ/kg)

Proben	Oberer Heizwert $H_{0, wf}$	Mittelwerte kJ/kg	normalverteilt, wenn PG < 0,375(n=12) bzw. PG < 0,563(n=5)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,285 (n=12) bzw. PG < 1,672(n=5)
Einzelproben				
MW $\bar{x}$	22.032			
Median	22.013		normal verteilt	keine Ausreißer
STABW	86			
V	3,9%			
Mischproben				
MW $\bar{x}$	21.610			
Median	21.753		normal verteilt	keine Ausreißer
STABW	628			
V	2,9%			

### 11.4.4 Chlorgehalt

Tabelle 28: Chlorgehalte Gew.%, wf der Einzel- und Mischproben (EP,MP) sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der einzelnen Messwerte der Einzel- und Mischproben

Proben	Chlorgehalt Gew.%, wf  Messwerte sortiert $x_i$ Gew.%, wf	Mittelwert	STABW	Normal verteilt, wenn PG < 0,563	Ausreißer, wenn PG $\geq$ 1,672
		Gew.%, wf	Gew.%, wf		
Einzelproben					
EP1	0,9 0,9 0,9 1,2 1,2	1,03	0,60	normal verteilt	kein Ausreißer
EP2	0,6 0,7 0,8 0,8 0,8	0,73	0,70	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 3	1,1 1,2 1,2 1,2 1,3	1,22	0,80	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 4	0,8 0,9 0,9 0,9 0,9	0,87	0,02	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 5	1,3 1,3 1,3 1,4 1,4	1,34	0,05	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 6	0,8 0,8 0,9 0,9 1,0	0,88	0,09	normal verteilt	kein Ausreißer



Proben	Chlorgehalt Gew.%, wf	Mittelwert	STABW	Normal verteilt, wenn PG <0,563	Ausreißer, wenn PG≥1,672
	Messwerte sortiert $x_i$ Gew.%, wf	Gew.%, wf	Gew.%, wf		
EP 7	2,0 2,0 2,0 2,0 2,1	2,04	0,05	normal verteilt	kein Ausreißer  Ausreißer
EP 8	1,2 1,3 1,4 1,4 1,8	1,41	0,23	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 9	0,7 0,8 0,8 0,9 1,0	0,83	0,10	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 10	0,9 1,0 1,0 1,1 1,1	0,99	0,07	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 11	1,7 1,7 2,2 2,2 2,2	1,99	0,29	normal verteilt	kein Ausreißer
EP 12	0,7 0,7 0,7 0,8 0,9	0,76	0,10	normal verteilt	kein Ausreißer
Mischproben					
MP1	1,0 1,0 1,1 1,1 1,1	1,09	0,06	normal verteilt	kein Ausreißer

Proben	Chlorgehalt	Mittelwert	STABW	Normal verteilt, wenn PG <0,563	Ausreißer, wenn PG ≥ 1,672
	Gew.%, wf				
	Messwerte sortiert $x_i$ Gew.%, wf	Gew.%, wf	Gew.%, wf		
MP2	0,9 1,0 1,1 1,2 1,2	1,09	0,11	normal verteilt	kein Ausreißer
MP3	0,7 0,8 0,8 0,8 0,8	0,78	0,04	normal verteilt	kein Ausreißer
MP4	1,2 1,2 1,2 1,3 1,4	1,27	0,07	normal verteilt	kein Ausreißer
MP5	1,2 1,3 1,4 1,5 1,6	1,40	0,16	normal verteilt	kein Ausreißer

Tabelle 29: Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs der 12 Einzelproben und 5 Mischproben (Vergleich der jeweiligen Mittelwerte, n=5) – Chlorgehalt (Gew.%, wf)

Chlorgehalt Gew.%, wf		Normal verteilt, wenn PG < 0,375 (n=12) bzw. PG < 0,563 (n=5)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,285 (n=12) bzw. PG < 1,672 (n=5)
Mittelwerte Gew.%, wf			
Einzelproben			
MW $\bar{x}$	1,2	Normal verteilt	keine Ausreißer
Median	1,0		
STABW	0,4		
V	38,2%		
Mischproben			
MW $\bar{x}$	1,1	Normal verteilt	keine Ausreißer
Median	1,2		
STABW	0,2		
V	20,6%		

## 11.5 Ersatzbrennstoffproben – Statistische Datenanalyse und Verfahrensvergleich: Standardanalytik –Schnelltest

### 11.5.1 Standardanalytik

#### 11.5.1.1 Heizwert

Tabelle 30: Messwerte Heizwert kJ/kg, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Unterer Heizwert $H_U$ , wf  Messwerte, sortiert kJ/kg	normal verteilt, wenn PG <0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176 (n=10)		
Hochkalorik MBA					
	18.887				
	19.192				
	19.232				
	19.283				
	19.429	normal verteilt	keine Ausreißer		
	19.453				
	19.459				
	19.620				
	19.722				
	19.741				
MW $\bar{x}$	19.402				
Median	19.441				
STABW	263				
V	1,4%				
Hochkalorik Fluff					
	24.275				
	24.527				
	24.545				
	24.564				
	24.631	normal verteilt	keine Ausreißer		
	24.703				
	25.367				
	25.503				
	25.553				
	25.625				

Proben	Unterer Heizwert $H_{U, wf}$ Messwerte, sortiert kJ/kg	normal verteilt, wenn PG < 0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176 (n=10)		
MW $\bar{x}$	24.929				
Median	24.667				
STABW	517				
V	2,1%				
Mittelkalorik MBA					
	16.238				
	16.277				
	16.429				
	16.520				
	16.590	normal verteilt	keine Ausreißer		
	16.600				
	16.634				
	16.761				
	16.783				
	16.891				
MW $\bar{x}$	16572,16				
Median	16594,61				
STABW	213,04				
V	1,3%				
Pellet MPS					
	11.111				
	11.653				
	11.837				
	12.026				
	12.181	normal verteilt	keine Ausreißer		
	12.412				
	12.450				
	12.513				
	12.933				
	13.173				
MW $\bar{x}$	12.229				
Median	12.297				
STABW	608				
V	5,0%				

### 11.5.1.2 Aschegehalt

Tabelle 31: Messwerte Aschegehalt, Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs

Proben	Aschegehalt	normal verteilt, wenn PG <0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG <sub>≥</sub> 2,176 (n=10)		
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf				
<b>Hochkalorik MBA</b>					
	12,4%				
	14,2%				
	14,3%				
	14,9%				
	15,4%	normal verteilt	keine Ausreißer		
	15,5%				
	17,3%				
	18,6%				
	18,9%				
	20,4%				
MW $\bar{x}$	16,2%				
Median	15,4%				
STABW	2,5%				
V	15,5%				
<b>Hochkalorik Fluff</b>					
	10,8%				
	11,0%				
	11,4%				
	11,9%				
	11,9%	normal verteilt	keine Ausreißer		
	12,2%				
	12,2%				
	12,6%				
	15,0%				
	15,3%				
MW $\bar{x}$	12,4%				
Median	12,2%				
STABW	1,5%				
V	12,4%				

Proben	Aschegehalt	normal verteilt, wenn PG < 0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176 (n=10)
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf		
Mittelkalorik MBA			
	14,6%		
	16,3%		
	16,8%		
	17,3%		
	17,4%	normal verteilt	keine Ausreißer
	18,6%		
	18,9%		
	20,0%		
	20,0%		
	20,5%		
MW $\bar{x}$	18,0%		
Median	18,0%		
STABW	1,9%		
V	10,5%		
Pellet MPS			
	33,3%		
	34,5%		
	36,0%		
	36,2%		
	36,4%	normal verteilt	keine Ausreißer
	37,8%		
	38,6%		
	40,3%		
	40,9%		
	42,1%		
MW $\bar{x}$	37,6%		
Median	37,1%		
STABW	2,8%		
V	7,6%		

### 11.5.1.3 Chlorgehalt

Tabelle 32: Messwerte Chlorgehalt, Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm sowie Ergebnisse des Tests auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und des Ausreißertest nach Grubbs (Messwerte TU Dresden)

Proben	Chlorgehalt  Messwerte, sortiert Gew.%, wf	Normal verteilt, wenn PG <0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG <sub>≥</sub> 2,176 (n=10)
Hochkalorik MBA			
	0,5%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,7%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,7%		
	0,7%		
	0,7%		
	0,7%		
	0,7%		
	0,7%		
	0,9%		
MW $\bar{x}$	0,7%		
Median	0,7%		
STABW	0,1%		
V	15,7%		
Hochkalorik Fluff			
	1,0%		
	1,1%		
	1,1%		
	1,1%		
	1,2%	normal verteilt	keine Ausreißer
	1,2%		
	1,3%		
	1,5%		
	1,5%		
	1,5%		
	1,6%		
	1,6%		
MW $\bar{x}$	1,3%		
Median	1,21%		
STABW	0,2%		
V	15,4%		



Proben	Chlorgehalt	Normal verteilt, wenn PG < 0,409 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176 (n=10)
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf		
Mittelkalorik MBA			
	1,1%		
	1,1%		
	1,1%		
	1,2%		
	1,2%	normal verteilt	keine Ausreißer
	1,2%		
	1,3%		
	1,3%		
	1,4%		
	1,4%		
MW $\bar{x}$	1,2%		
Median	1,2%		
STABW	0,1%		
V	9,4%		
Pellet MPS			
	0,5%		
	0,5%		
	0,5%		
	0,6%		
	0,6%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,6%		
	0,7%		
MW $\bar{x}$	0,6%		
Median	0,6%		
STABW	0,1%		
V	9,4%		

### 11.5.1.4 Schnelltest

Tabelle 33: Messwerte Chlorgehalt Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: UMSICHT, Dr. Lange Test, n=10)

Proben	Chlorgehalt	Normal verteilt, wenn PG <0,563 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥2,176 (n=10)		
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf				
Hochkalorik MBA					
	0,47%				
	0,52%				
	0,58%				
	0,58%				
	0,62%	normal verteilt	keine Ausreißer		
	0,62%				
	0,63%				
	0,65%				
	0,67%				
	0,75%				
MW $\bar{x}$	0,61%				
Median	0,62%				
STABW	0,08%				
V	13,01%				
Hochkalorik Fluff					
	1,00%				
	1,09%				
	1,10%				
	1,15%				
	1,21%	nicht normal verteilt	keine Ausreißer		
	1,22%				
	1,26%				
	1,26%				
	1,35%				
	1,39%				
	1,00%				
MW $\bar{x}$	1,20%				
Median	1,21%				
STABW	0,12%				
V	9,97%				

Proben	Chlorgehalt	Normal verteilt, wenn PG < 0,563 (n=10)	Ausreißer, wenn PG ≥ 2,176 (n=10)		
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf				
Mittelkalorik MBA					
	1,12%				
	1,15%				
	1,36%				
	1,47%				
	1,52%	normal verteilt	keine Ausreißer <sup>1</sup>		
	1,67%				
	1,74%				
	1,79%				
	1,88%				
	1,95%				
MW $\bar{x}$	1,56%				
Median	1,60%				
STABW	0,29%				
V	18,53%				
Pellet MPS					
	0,51%				
	0,53%				
	0,57%				
	0,58%				
	0,58%	normal verteilt	keine Ausreißer		
	0,60%				
	0,62%				
	0,63%				
	0,65%				
	0,81%				Ausreißer
MW $\bar{x}$	0,61%				
Median	0,59%				
STABW	0,08%				
V	13,67%				

<sup>1</sup> gilt nur, sofern man annimmt, die Messwerte seien normalverteilt

## 11.5.2 Demonstrator

Tabelle 34: Messwerte Heizwert kJ/kg, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Heizwert	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG ≥1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert kJ/kg, wf		
Hochkalorik MBA			
	19.097 22.591 22.935 23.884	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	22.127		
Median	22.763		
STABW	2.092		
V	9,5%		
Hochkalorik Fluff			
	27.707 28.754 30.202 31.414	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	29.519		
Median	29.478		
STABW	1.625		
V	5,5%		
Mittelkalorik MBA			
	18.955 19.733 20.366 10.346	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	19.501		
Median	19.344		
STABW	684		
V	3,5%		
Pellet MPS			
	13.144 14.715 23.330 19.097	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	15.384		
Median	13.929		
STABW	5.597		
V	36,4%		

Tabelle 35

Messwerte Heizwert kJ/kg, wf unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84 der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Heizwert	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG <sub>≥</sub> 1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert kJ/kg, wf		
Hochkalorik MBA			
	16.041 18.977 19.265 20.062	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	18.586		
Median	19.121		
STABW	1.758		
V	9,5%		
Hochkalorik Fluff			
	23.274 24.153 25.370 26.388	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	24.796		
Median	24.762		
STABW	1.365		
V	5,5%		
Mittelkalorik MBA			
	15.918 15.922 16.576 17.107	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	16.381		
Median	16.249		
STABW	574,83		
V	3,5%		
Pellet MPS			
	8.691 11.041 12.361 19.597	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	12.922		
Median	11.701		
STABW	4.702		
V	36,4%		

Tabelle 36: Messwerte Heizwert kJ/kg, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <4 mm (n=4) sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Heizwert	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG≥1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert kJ/kg, wf		
Hochkalorik MBA			
	21.416 24.113 24.121 24.734	normal verteilt	Ausreißer keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	23.596		
Median	24.117		
STABW	1.482		
V	6,3%		
Hochkalorik Fluff			
	27.681 28.687 29.791 31.507	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	29.416		
Median	29.239		
STABW	1.639		
V	5,6%		
Mittelkalorik MBA			
	19.356 19.390 19.604 20.373	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	19.681		
Median	19.497		
STABW	475		
V	2,4%		
Pellet MPS			
	14.330 15.660 16.456 18.242	normal verteilt	keine Ausreißer
MW $\bar{x}$	16.172		
Median	16.058		
STABW	1.635		
V	10,1%		

Tabelle 37: Messwerte Chlorgehalt Gew.%, wf der EBS- Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <1 mm sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Cl-gehalt	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG ≥1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf		
Hochkalorik MBA			
	0,41%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,47%		
	0,51%		
	0,51%		
MW $\bar{x}$	0,47%		
Median	0,49%		
STABW	0,04%		
V	9,37%		
Hochkalorik Fluff			
	0,85%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,94%		
	0,95%		
	1,06%		
MW $\bar{x}$	0,95%		
Median	0,95%		
STABW	0,08%		
V	8,84%		
Mittelkalorik MBA			
	0,80%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,86%		
	0,90%		
	1,05%		
MW $\bar{x}$	0,90%		
Median	0,88%		
STABW	0,11%		
V	11,70%		
Pellet MPS			
	0,53%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,53%		
	0,55%		
	0,56%		
MW $\bar{x}$	0,54%		
Median	0,54%		
STABW	0,01%		
V	2,26%		

Tabelle 38: Messwerte Chlorgehalt Gew.%, wf der Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, Korngröße <4 mm sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Cl-gehalt	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG ≥1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf		
Hochkalorik MBA			
	0,39%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,39%		
	0,40%		
	0,48%		
MW $\bar{x}$	0,42%		
Median	0,40%		
STABW	0,04%		
V	9,97%		
Hochkalorik Fluff			
	0,97%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,99%		
	1,09%		
	1,14%		
MW $\bar{x}$	1,05%		
Median	1,04%		
STABW	0,08%		
V	7,50%		
Mittelkalorik MBA			
	0,51%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,52%		
	0,56%		
	0,59%		
MW $\bar{x}$	0,54%		
Median	0,54%		
STABW	0,04%		
V	6,87%		
Pellet MPS			
	0,58%	normal verteilt	keine Ausreißer
	0,61%		
	0,65%		
	0,70%		
MW $\bar{x}$	0,64%		
Median	0,63%		
STABW	0,05%		
V	8,17%		



Tabelle 39: Messwerte Chlorgehalt Gew.%, wf der EBS Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS nach Additivzugabe  $Al_2(SO_4)_3$ , Korngröße <1 mm sowie Test auf Normalverteilung (nach Kolmogorov-Smirnov) und Ausreißertest nach Grubbs (Messungen: TU Dresden)

Proben	Cl-gehalt	normalverteilt, wenn PG <0,624 (n=4)	Ausreißer, wenn PG ≥ 1,463 (n=4)
	Messwerte, sortiert Gew.%, wf		
Hochkalorik MBA			
	0,61%	nicht normal verteilt	keine Ausreißer
	0,63%		
	0,63%		
	0,83%		
$\bar{x}$	0,67%		
Median	0,63%		
STABW	0,10%		
V	15,54%		
Hochkalorik Fluff			
	1,28%	normal verteilt	keine Ausreißer
	1,33%		
	1,47%		
	1,83%		
$\bar{x}$	1,48%		
Median	1,40%		
STABW	0,25%		
V	16,86%		
Mittelkalorik MBA			
	1,43%	normal verteilt	keine Ausreißer
	1,75%		
	1,90%		
	1,93%		
$\bar{x}$	1,75%		
Median	1,82%		
STABW	0,23%		
V	13,15%		
Pellet MPS			
	0,88%	nicht normal verteilt	keine Ausreißer
	0,68%		
	0,54%		
	0,54%		
$\bar{x}$	0,66%		
Median	0,61%		
STABW	0,16%		
V	24,25%		

### 11.5.3 Nachweis der Gleichwertigkeit zweier Verfahren

#### 11.5.3.1 Standardanalytik (Kalorimeternaufschluss und Ionenchromatographie) und Schnelltest (Entwicklung der Messtechnik) - Messungen UMSICHT

Tabelle 40: Chloranalytik: Vergleich der Streuung der Messwerte (Ergebnisse) mit Präzisionstest jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS, (<1 mm) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)

	Schnelltest	Genormtes Verfahren		
	Vergleichsverfahren V	Referenzverfahren R		
Probe	Variationskoeffizient (%)	Variationskoeffizient (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 5,35$
Hochkalorik MBA	13,01%	15,67%	0,69	ja
Hochkalorik Fluff	9,97%	15,37%	0,42	ja
Mittelkalorik MBA	18,53%	9,45%	3,85	ja
Pellet MPS	13,67%	9,35%	2,14	Ja

Tabelle 41: Chloranalytik: Varianzen -f- Test - Test auf Homogenität der Varianzen; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)

	Schnelltest	Genormtes Verfahren		
	Vergleichsverfahren V	Referenzverfahren R		
Probe	Standardabweichung (%)	Standardabweichung (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 5,35$
Hochkalorik MBA	0,08%	0,10%	0,61	ja
Hochkalorik Fluff	0,12%	0,19%	0,38	ja
Mittelkalorik MBA	0,29%	0,12%	6,33	nein
Pellet MPS	0,08%	0,05%	2,50	ja

Tabelle 42: Chloranalytik: Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) Ausreißertest und Test auf Normalverteilung Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen: Referenzverfahren: TUD, Vergleichsverfahren: UMSICHT) (n=10)

	Schnelltest			Genormtes Verfahren				
	Vergleichsverfahren V			Referenzverfahren R				
	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW (ausreißerfrei)	N (ausreißerfrei)	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW (ausreißerfrei)	N (ausreißerfrei)	PG	gleichwertig
HK MBA	0,61%	0,08%	10	0,65%	0,10%	10	0,98	ja
HK Fluff	1,20%	0,12%	10	1,26%	0,19%	10	0,82	ja
MK MBA	1,56%	0,29%	10	1,22%	0,12%	10	3,49	nein
Pellet MPS	0,58%	0,05%	9	0,56%	0,05%	10	1,01	Ja

### 11.5.3.2 Standardanalytik und Schnelltest (Demonstrator) - Messungen TU Dresden

Tabelle 43: Chloranalytik - Vergleich der Streuung der Messwerte (Ergebnisse) mit Präzisionstest jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Demonstrator Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Variationskoeffizient (%)	Variationskoeffizient (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 6,99$
Hochkalorik MBA	9,37%	15,67%	0,36	ja
Hochkalorik Fluff	8,84%	15,37%	0,33	ja
Mittelkalorik MBA	11,70%	9,45%	1,53	ja
Pellet MPS	2,26%	9,35%	0,06	ja

Tabelle 44: Chloranalytik - Varianzen -f- Test - Test auf Homogenität der Varianzen; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Demonstrator Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Standardabweichung (%)	Standardabweichung (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 6,99$
Hochkalorik MBA	0,04%	0,10%	0,19	ja
Hochkalorik Fluff	0,08%	0,19%	0,19	ja
Mittelkalorik MBA	0,11%	0,12%	0,84	ja
Pellet MPS	0,01%	0,05%	0,05	ja

Tabelle 45: Chloranalytik - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) Ausreißertest und Test auf Normalverteilung Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=4 Vergleichsverfahren: n=4)

	Schnelltest			Genormtes Verfahren				gleichwertig
	Vergleichsverfahren V			Referenzverfahren R				
	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW	N (ausreißerfrei)	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW	N (ausreißerfrei)	PG	
HK MBA	0,47%	0,04%	4	0,72%	0,10%	4	4,57	nein
HK Fluff	0,95%	0,08%	4	1,16%	0,06%	4	4,13	nein
MK MBA	0,90%	0,12%	4	1,31%	0,11%	4	4,90	nein
Pellet MPS	0,54%	0,01%	4	0,60%	0,04%	4	2,44	ja

Tabelle 46: Chloranalytik - Vergleich der Streuung der Messwerte (Ergebnisse) mit Präzisionstest jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit Additivzugabe  $Al_2SO_4)_3$ : n=4)

Probe	Demonstrator (mit Additiv)	Genormtes Verfahren	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 6,99$
	Vergleichsverfahren V	Referenzverfahren R		
	Variationskoeffizient (%)	Variationskoeffizient (%)		
Hochkalorik MBA	15,54%	15,67%	0,98	ja
Hochkalorik Fluff	16,86%	15,37%	1,20	ja
Mittelkalorik MBA	13,15%	9,45%	1,94	ja
Pellet MPS	24,25%	9,35%	6,72	ja

Tabelle 47: Chloranalytik - Varianzen –f- Test - Test auf Homogenität der Varianzen; jeweils für die 4 EBS-Referenzproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit Additivzugabe  $Al_2SO_4)_3$ : n=4)

	Demonstrator (mit Additiv) Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Standardabweichung (%)	Standardabweichung (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 6,99$
Hochkalorik MBA	0,10%	0,10%	1,06	ja
Hochkalorik Fluff	0,25%	0,19%	1,65	ja
Mittelkalorik MBA	0,23%	0,12%	3,99	ja
Pellet MPS	0,16%	0,05%	9,22	nein

Tabelle 48: Chloranalytik - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) Ausreißertest und Test auf Normalverteilung Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=4 Vergleichsverfahren - Demonstrator mit Additivzugabe  $Al_2SO_4)_3$ : n=4)

	Demonstrator (mit Additiv) Vergleichsverfahren V			Genormtes Verfahren Referenzverfahren R				
	MW $\bar{x}$ (aus- reißer- be- reinigt)	STABW	N (aus- rei- ßer- frei)	MW $\bar{x}$ (aus- reißer- be- reinigt)	STABW	N (ausreißer- frei)	PG	gleich- wertig
Hochkalorik MBA	0,62%	0,01%	3	0,72%	0,10%	4	1,63	ja
Hochkalorik Fluff	1,48%	0,25%	4	1,16%	0,06%	4	2,45	ja
Mittelkalorik MBA	1,75%	0,23%	4	1,31%	0,11%	4	3,49	ja
Pellet MPS	0,66%	0,16%	4	0,60%	0,04%	4	0,76	ja

Tabelle 49: Heizwertanalytik - Vergleich der Streuung der Messwerte (Ergebnisse) mit Präzisionstest jeweils für die Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Demonstrator Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Variationskoeffizient (%)	Variationskoeffizient (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn PG ≤ 6,99
Hochkalorik MBA	9,46%	1,36%	48,52	nein
Hochkalorik Fluff	5,51%	2,07%	7,05	nein
Mittelkalorik MBA	3,51%	1,29%	7,45	nein
Pellet MPS	36,38%	4,97%	53,52	nein

Tabelle 50: Heizwertanalytik - Varianzen -f- Test - Test auf Homogenität der Varianzen; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Demonstrator Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Standardabweichung (%)	Standardabweichung (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn PG ≤ 6,99
Hochkalorik MBA	2092.42	263	63,10	nein
Hochkalorik Fluff	1625.46	517	9,89	nein
Mittelkalorik MBA	684.32	213	10,32	nein
Pellet MPS	608.18	608	1,00	ja

Tabelle 51: Heizwertanalytik - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) Ausreißertest und Test auf Normalverteilung Varianzen –f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

Schnelltest		Genormtes Verfahren						
Vergleichsverfahren V		Referenzverfahren R						
	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW	N (ausreißerfrei)	MW $\bar{x}$ (ausreißerbereinigt)	STABW	N (ausreißerfrei)	PG	gleichwertig
HK MBA	24,323	2092	4	19,402	263	10	7.77	nein
HK Fluff	29,774	1890	3	24,929	517	10	7.90	nein
MK MBA	19,501	684	4	16,572	213	10	12.73	nein
Pellet MPS	15,384	5597	4	12,229	608	10	1.87	ja

Tabelle 52: Heizwertanalytik - Vergleich der Streuung der Messwerte (Ergebnisse) mit Präzisionstest jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

Demonstrator		Genormtes Verfahren		
Vergleichsverfahren V		Referenzverfahren R		
Probe	Variationskoeffizient (%)	Variationskoeffizient (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn PG ≤ 6,99
Hochkalorik MBA	9,46%	1,36%	48,52	nein
Hochkalorik Fluff	5,51%	2,07%	7,05	nein
Mittelkalorik MBA	3,51%	1,29%	7,45	nein
Pellet MPS	36,38%	4,97%	53,52	nein



Tabelle 53: Heizwertanalytik - Varianzen -f- Test - Test auf Homogenität der Varianzen; jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Demonstrator Vergleichsverfahren V	Genormtes Verfahren Referenzverfahren R		
Probe	Standardabweichung (%)	Standardabweichung (%)	Prüfgröße PG	Gleichwertig, wenn $PG \leq 6,99$
Hochkalorik MBA	1758	263	44,52	nein
Hochkalorik Fluff	1365	517	6,98	ja
Mittelkalorik MBA	575	213	7,28	nein
Pellet MPS	4702	608	59,77	nein

Tabelle 54 Heizwertanalytik - Mittelwert t- Test (ausreißerbereinigt) Ausreißertest und Test auf Normalverteilung Varianzen -f- Test jeweils für die 4 Ersatzbrennstoffproben Hochkalorik MBA, Hochkalorik Fluff, Mittelkalorik MBA, und Pellet MPS (<1 mm unter Berücksichtigung des Korrekturfaktors von 0,84) (Messungen TUD: Referenzverfahren: n=10 Vergleichsverfahren: n=4)

	Schnelltest Vergleichsverfahren V			Genormtes Verfahren Referenzverfahren R				
	MW $\bar{x}$ (ausreißer- bereinigt)	STABW	N (ausreißer- frei)	MW $\bar{x}$ (ausreißer- bereinigt)	STABW	N (ausreißer- frei)	PG	gleich- wertig
HK MBA	18.586	1758	4	19,402	263	10	1,52	ja
HK Fluff	25.010	1588	3	24,929	517	10	0,15	ja
MK MBA	16.381	575	4	16,572	213	10	0,95	ja
Pellet MPS	12.922	4702	4	12,229	608	10	0,49	ja