

MESSUNG DER GÜTER- UND STOFFBILANZ EINER MÜLLVERBRENNUNGSANLAGE

Elisabeth SCHACHERMAYER
Gerd BAUER
Eva RITTER
Paul H. BRUNNER

Projektleitung: Walter MADERNER

**Monographien
Bd. 56**

Wien, März 1995

Bundesministerium für Umwelt



Autoren

Elisabeth Schachermayer, Gerd Bauer, Eva Ritter, Paul H. Brunner

Projektleitung UBA

Walter Maderner

Laborkoordination

Andrea Hanus-Illnar

Schwermetallanalytik

Monika Denner, Brigitte Loth, Susanne Spellitz

Analyse von Fluor, Chlor und Schwefel

Eduard Frank, Rosina Oppolzer, Michael Schöndorfer, Matthias Ottitsch

Layout

Ilse Hengl, Lisa Lössl

Übersetzung

Christina Preiner

Titelbild

Müllverbrennungsanlage Spittelau, Wien (Foto: Bernhard Gröger)

Die Studie wurde in Zusammenarbeit von Umweltbundesamt, TU Wien, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft und Magistratsabteilung 22 erstellt.

Impressum

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt, 1090 Wien, Spittelauer Lände 5

Druck: Riegeltechnik, Wien

© Umweltbundesamt, Wien, März 1995

Alle Rechte vorbehalten

ISBN 3-85457-230-1

Kurzfassung

1. Problemstellung

- **Bestimmung der stofflichen Müllzusammensetzung**

Für die Planung und den Betrieb von Abfallbehandlungsanlagen ist es notwendig, die stoffliche Zusammensetzung der zu behandelnden Abfälle zu kennen, beispielsweise für die Auslegung von Verfahren zur Rauchgasreinigung oder zur Schlackeverwertung. Frühere Untersuchungen haben gezeigt, daß direkte Abfallanalysen ein untaugliches und kostspieliges Instrument zur Messung der *stofflichen* Zusammensetzung von Abfällen sind. Als wesentlich effizienter und kostengünstiger erwiesen sich indirekte analytische Methoden, beispielsweise die Bestimmung der Abfallzusammensetzung aus den Produkten der Entsorgung. Die Produkte der thermischen Behandlung sind wesentlich homogener und analytisch weit besser zugänglich als die unbehandelten Abfälle. Die Müllverbrennung eignet sich deshalb gut als Analyseinstrument für eine kontinuierliche Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Siedlungsabfalles. Die Idee der vorliegenden Arbeit besteht darin, durch einfache, kostengünstige Probenahmen und Messungen der Produkte der Verbrennung die Müllzusammensetzung über kurze und lange Zeiträume zu bestimmen. Die Resultate sollen folgenden Zwecken dienen.

- **Verwendung der Müllverbrennungsanlage als Instrument für die Erfolgskontrolle in der Abfallwirtschaft**

Die Regelungsdichte in der Abfallwirtschaft ist groß und nimmt weiterhin zu. Noch gibt es keine analytischen Instrumente, um zu überprüfen, ob bisher ergriffene oder zukünftig geplante Maßnahmen die Ziele der Abfallwirtschaft erfüllen. Diese Erfolgskontrolle ist jedoch gemäß dem österreichischen Abfallwirtschaftsgesetz¹ für Maßnahmen wie die Vermeidung, die Verwertung und die Entsorgung im Bundesabfallwirtschaftsplan vorgesehen.

Die vorliegende Arbeit stellt einen ersten Schritt zur Beurteilung von Maßnahmen der Abfallwirtschaft bezüglich der Ziele des AWG dar. Die Müllverbrennungsanlage wird dabei als Analyseinstrument für die Erfolgskontrolle eingesetzt. Mittel- und langfristig kann hierdurch die stoffliche Wirkung von Lenkungsmaßnahmen in der Abfallwirtschaft überprüft werden. Beispielsweise kann gemessen werden, welchen Einfluß Verbote, freiwillige Verzicht, Pfandsysteme, vorgezogene Entsorgungsabgaben oder

¹Die Ziele gem. AWG sind der Schutz des Menschen und seiner Umwelt, die Schonung von Ressourcen an Rohstoffen, Energieträgern und Deponievolumen, und die nachsorgefreie Ablagerung von Abfällen, damit diese kein Gefährdungspotential für nachfolgende Generationen darstellen.

Verordnungen zur separaten Sammlung bestimmter Stoffgruppen auf die chemische Zusammensetzung des Restabfalls haben. Zusammen mit Daten über den Güterverbrauch kann damit auch überprüft werden, in welchem Ausmaß diese Maßnahmen vollzogen werden.

- **Beitrag der Stoffströme durch Entsorgungsanlagen zur Erfassung des Stoffhaushaltes einer Region**

Gegenwärtig wird die erste Generation Umweltschutzmaßnahmen, die Filterstrategie am hinteren Ende des Stoffflußsystems, abgelöst durch die nächste Generation, die mit dem Titel "umweltverträglicher und ressourcenschonender regionaler Stoffhaushalt" charakterisiert werden kann. Bei dieser Strategie geht es darum, den Stofffluß durch eine Region als Ganzes zu erfassen und im Hinblick auf seine Auswirkungen auf Wasser, Boden und Luft zu beurteilen. Der Vorteil dieser ganzheitlichen Betrachtung besteht darin, daß sowohl zukünftige Belastungen wie auch Mangelerscheinungen frühzeitig erkannt werden, und daß Maßnahmen rechtzeitig, effizient und mit den richtigen Prioritäten gesetzt werden können. Für die neue Strategie ist es notwendig, die wichtigsten Stoffströme durch eine Region zu kennen. Die Siedlungsabfälle spiegeln die Konsumströme in die privaten Haushaltungen gut wieder. Deshalb läßt sich aus den Produkten der Abfallbehandlung der Konsumstrom durch die Haushaltungen abschätzen. Für Stoffhaushaltsstudien stellt die Erfassung der Stoffströme der Entsorgungsanlagen eine unabdingbare Notwendigkeit dar. Nur mit diesen Kenntnissen kann überprüft werden, ob die durch die privaten und öffentlichen Haushaltungen fließenden Stoffströme auf der Inputseite richtig bestimmt wurden.

- **Beitrag der Stoffströme durch Entsorgungsanlagen zur Erstellung einer Stoffbuchhaltung**

Um das noch nicht näher definierte Ziel einer nachhaltigen Entwicklung zu erreichen, wurde in verschiedenen wissenschaftlichen Studien wie auch im nationalen Umweltplan die Einführung der Stoffbuchhaltung gefordert. Da in einer Dienstleistungsgesellschaft der private Haushalt hinsichtlich Güter- und Stoffströmen einen Schlüsselprozeß darstellt, ist zur Erstellung einer solchen Buchhaltung die Erfassung der stofflichen Müllzusammensetzung aus privaten Haushaltungen über längere Zeiträume erforderlich. Die vorliegende Arbeit trägt sowohl zur Methodik als auch zur Datengrundlage, die für eine Stoffbuchhaltung notwendig sind bei.

2. Zielsetzung und Fragestellungen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die mathematisch-statistische und chemisch-analytische Vorbereitung der Erfolgskontrolle und der Stoffbuchhaltung anhand des Analyseinstrumentes "Müllverbrennung". Es soll eine Methode entwickelt werden, um

aus den Produkten der Müllverbrennung die chemische Zusammensetzung des Hausmülls zu bestimmen, sowie den Fluß ausgewählter Stoffe durch die Entsorgung zu messen. Zu diesem Zweck sollen die Menge und die Zusammensetzung der Reststoffe der Müllverbrennung (Schlacke, Rauchgasreinigungsprodukte wie Filterasche, Abwasser und Filterkuchen, und in Ausnahmefällen auch Reingas) ermittelt und analysiert werden.

Jede Meßmethode hat ihre Unsicherheiten und Grenzen. Auch wenn die Abfallzusammensetzung anhand der relativ homogenen Produkte der Verbrennung bestimmt wird, muß davon ausgegangen werden, daß die Meßresultate erhebliche Streuungen aufweisen. Die Hauptfrage war deshalb, wie genau die Konzentrationen und Frachten an Elementen im Müll anhand der Verbrennungsprodukte bestimmt werden können, und ob diese Genauigkeit genügt, um zukünftig die MVA als Instrument der Erfolgskontrolle zu nutzen. Um die Kosten einer systematischen Erfolgskontrolle gering zu halten, sollen zukünftig möglichst wenig Proben gezogen und Analysen durchgeführt werden müssen. Je besser die Kenntnisse über die Stofftransfers bei der Verbrennung und der Rauchgasreinigung sind, desto höher ist die Aussagekraft von Messungen und desto geringer die Probenanzahl, die zu analysieren ist. Das Ziel der Arbeit war deshalb auch, zu untersuchen, ob aus dem Filterstaub oder anderen Produkten alleine genügend Informationen für die Erfolgskontrolle gewonnen werden können.

Im Speziellen wurden nachstehende Fragen beantwortet:

- Wie verteilen sich ausgewählte Elemente in der MVA auf die Produkte Schlacke, Filterstaub, Naßwäscherschlämme, Abwasser und Reingas? Verändert sich diese Verteilung mit der Zeit und mit der Müllzusammensetzung?
- Welche Erfahrungen wurden mit ähnlichen Untersuchungen bereits gemacht, und welche Hypothesen können für die eigene Problemstellung abgeleitet werden?
- Wie muß eine Müllverbrennungsanlage untersucht werden, damit für ausgewählte Stoffe eine repräsentative Jahresbilanz erstellt werden kann? Welche sind die geeignetsten statistischen Methoden, um die Messungen der MVA auszuwerten? Welches ist die beste Methode, um aus den Meßwerten der Produkte und einzelner Edukte die Zusammensetzung des Siedlungsabfalles zu berechnen?
- Wie kann man die Unsicherheit der Daten bei der Berechnung der Stoffflüsse und bei ihrer Interpretation berücksichtigen?
- Wie groß ist der aus privaten Haushaltungen herrührende Stofffluß durch die MVA?

3. Vorgehen und Methodik

Die Messungen wurden in der Müllverbrennungsanlage Spittelau der Stadt Wien durchgeführt und gliederten sich in *zwei Teile*; im ersten Teil, dem sogenannten *Vorversuch*, wurden anhand chemischer und mathematisch-statistischer Analysen Grundlagen erarbeitet, um den Hauptversuch optimal, d.h. mit einer möglichst geringen Anzahl Laboranalysen und maximaler Aussagekraft der Resultate zu planen. Im *Hauptversuch* wurde während zweier verschiedener Zeiträume einerseits kommunaler Siedlungsabfall (Systemmüll, bestehend aus Haus- und Gewerbemüll) und andererseits Müll, der ausschließlich aus Haushaltungen ("reiner" Hausmüll) stammt, verbrannt.

Folgende Stoffe wurden bilanziert: die Nichtmetalle Kohlenstoff, Phosphor, Fluor, Chlor und Schwefel, sowie die Metalle Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Cadmium und Quecksilber. Diese Stoffe wurden ausgewählt, weil sie einerseits eine gewisse Verallgemeinerung der Resultate erlauben (Eisen als lithophiles Element verteilt sich in der MVA ähnlich wie Kobalt, Mangan; Cadmium und Zink als atmophile Elemente verhalten sich ähnlich wie Antimon und Zinn usw.). Andererseits sind sie für den Verbrennungsprozeß wichtig. Auch sind die meisten der angeführten Stoffe in Emissionsvorschriften (z.B. Luftreinhalteverordnung) begrenzt.

Mittels *Stoffflußanalysen* wurden die ausgewählten Elemente auf ihrem Weg durch die Verbrennung verfolgt. Dazu wurde zuerst für die MVA Spittelau eine *Systemanalyse* durchgeführt, und *Güterbilanzen* für den Vor- und Hauptversuch erstellt. Letztlich wurden *Stoffbilanzen* anhand der Ergebnisse von Laboranalysen der Proben von Schlacken, Filterstaub, Filterkuchen und Abwasser berechnet, wobei davon ausgegangen wurde, daß sich die ausgewählten Elemente des Mülls aufgrund des Massenerhaltungssatzes in den Produkten der Verbrennung wiederfinden lassen.

Mittels *mathematisch-statistischer Methoden* wurden einerseits die Unsicherheiten bei der Massenbestimmung der zu bilanzierenden Güter berücksichtigt und andererseits die Varianz der Stoffkonzentrationen in den Outputfraktionen der Müllverbrennungsanlage bestimmt.

Mit den gewonnenen Daten wurde eine Güter- und Stoffbilanz der Müllverbrennungsanlage erstellt und daraus erstmals für Österreich die Menge und chemische Zusammensetzung des Hausmülls von privaten Haushaltungen berechnet.

4. Resultate

• methodischer Art

Auf Grund der Probenentnahme und -aufbereitungsprozeduren des Vorversuches wurde der statistischen Analyse zur Bestimmung der mittleren Elementkonzentrationen

ein Modell der zufälligen Effekte mit hierarchischer Struktur zu Grunde gelegt (Varianzkomponentenanalyse). Die hierarchischen Ebenen wurden als Ebene der Stunden, Ebene innerhalb der Stunden und Ebene der Mehrfachbestimmung der Analyseproben bezeichnet. Mit diesem statistischen Modell wurde die Probenanzahl für Schlacke, Filterstaub, Filterkuchen und Abwasser so festgelegt, daß die mittleren Stoffkonzentrationen in diesen Gütern mit einer hohen Wahrscheinlichkeit ($\approx 0,95$) innerhalb der angegebenen Intervallbreiten zu finden sind.

Tab. 1: Kombinationen von b (Beprobungsdauer in Stunden) und c (Probenanzahl pro Stunde) zur Einhaltung der festgesetzten Breite ($\pm 10\%$) des 95 % Konfidenzintervalls für die mittlere Stoffkonzentration des angegebenen Elements in der Schlacke

b	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	b
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	34	10	6	5	4	3	3	2	2	2	c
Pb	218	90	55	39	31	25	21	19	16	15	13	12	11	11	9	9	8	8	c
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108	29	17	12	10	8	7	6	c
Fe	-	-	-	-	13	6	4	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	c
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
P	-	-	-	-	11	6	4	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	c
C	-	-	-	-	35	26	12	8	6	5	4	4	3	3	3	3	2	2	c
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63	15	9	6	c

In Tabelle 1 werden für die untersuchten Elemente verschiedene Kombinationen von b (Beprobungsdauer in Stunden) und c (Probenanzahl pro Stunde) angegeben, welche zu dem gewünschten Konfidenzintervall führen, d.h. beispielsweise für die Bestimmung der Bleikonzentration (Pb) in der Schlacke müßte man sieben Stunden lang (b=7) 31 Proben pro Stunde (c=31) nehmen, also 31 mal 7 Proben, um sicher zu sein, daß der tatsächliche Mittelwert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95% innerhalb eines Bereiches von $\pm 10\%$ des berechneten Mittelwertes zu finden ist. Für Cadmium (Cd) und Quecksilber (Hg) ist aus der Tabelle ersichtlich, daß in dem vorgegebenen Versuchszeitraum die Konzentration in der Schlacke nicht mit der gewünschten Genauigkeit bestimmt werden kann.

Es zeigt sich, daß im Untersuchungszeitraum mit *vertretbarem finanziellen Aufwand* für die meisten Elemente eine Güter- und Stoffbilanz einer Müllverbrennungsanlage durchgeführt werden kann. Bei zukünftigen Projekten, die eine Bilanzierung über einen längeren Zeitraum anstreben, ist es notwendig, zeitliche Schwankungen zu untersuchen (Jahreszeiten, Einzelereignisse usw.). Um verschiedene Ergebnisse miteinander vergleichen zu können, ist die Angabe der Unsicherheit in Form von Konfidenzintervallen erforderlich. Dabei ist die Darstellung der Probenaufbereitung, der Probenahme und der Probenahmefrequenz unbedingt notwendig.

Um die MVA als ein Monitoringinstrument für die Abfallwirtschaft zu benutzen, sollten fest eingerichtete Meß- und Probenahmestellen bei einer MVA vorhanden sein. Dies betrifft vor allem die Einrichtung zur möglichst genauen Erfassung der Güterströme in bzw. aus der Anlage. Die Genauigkeit der Güterbilanz hängt unter anderem wesentlich von der Bestimmung der Masse des zu verbrennenden Mülls ab. Zukünftig sollten MVAen so eingerichtet werden, daß die Masse des verbrannten Mülls beispielsweise mittels einer im Greifkran installierten Waage bestimmt werden kann.

Veränderungen im stofflichen Input in die Müllverbrennungsanlage ziehen auf Grund der Massenerhaltung Veränderungen im Output nach sich. Unter der Annahme, daß die Transferkoeffizienten eines Elementes konstant sind, und ein Element im wesentlichen immer im gleichen Verhältnis über die einzelnen Fraktionen die MVA verläßt, so eignet sich für die meisten der untersuchten Element besonders der *Elektrofilterstaub* zur direkten Beobachtung des zeitlichen Verhaltens. Diese Fraktion ist homogen und weniger aufwendig zu beproben und aufzubereiten als zum Beispiel die Schlacke. Möglichkeiten zur On-line Beprobung sind deshalb gegeben. Der Elektrofilterstaub, ist die ideale Fraktion zur Beobachtung von Trends für die meisten Elemente, da die Streubreiten der Stoffkonzentrationswerte wesentlich geringer sind als in anderen Fraktionen.

Ganz allgemeinen ist festzustellen, daß ProbennahmeprozEDUREN von heterogenen Gütern, wie sie in der Abfallwirtschaft häufig anzutreffen sind, mit mathematisch-statistischen Methoden optimiert werden müssen, um möglichst gute Ergebnisse mit vertretbarem finanziellen Aufwand zu erreichen.

- **inhaltlicher Art**

Die in dieser Arbeit gefundenen Werte für die Müllzusammensetzung in Österreich und für die Transferkoeffizienten der untersuchten Elemente entsprechen, unter Berücksichtigung der verfahrenstechnischen Unterschiede, den in anderen, gut geführten Anlagen gefundenen Werten.

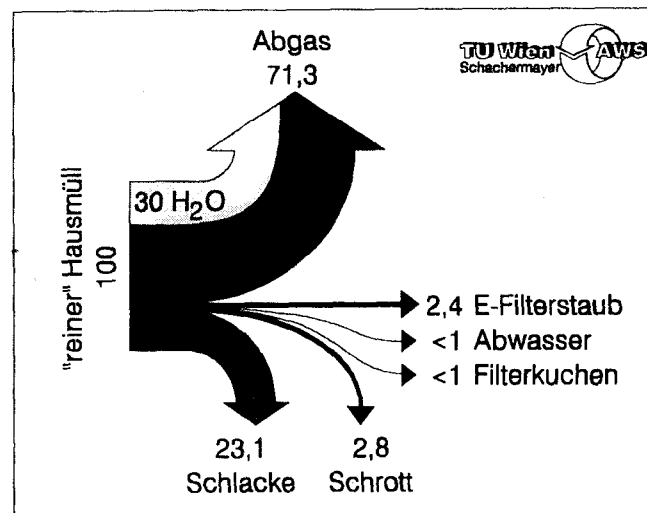
Aus der Güterbilanz der MVA Spittelau ergibt sich eine Massenreduktion bezüglich der ohne Verbrennung zu deponierenden Müllmenge um rund 70% und eine Volumenreduktion von rund 90%.

Die folgende Abbildung zeigt die Massenverteilung bei der Verbrennung des Eduktes "reiner" Hausmüll auf die Verbrennungsprodukte. Es ist zu erkennen, daß.

- 23,1% der eingesetzten Müllmasse als Schlacke anfallen
- 2,4% der eingesetzten Müllmasse als Filterstaub anfallen

- <1% (0,14%) der eingesetzten Müllmasse als Filterkuchen anfallen
- <1% (0,3%) der eingesetzten Müllmasse in Form von Schwefel- und Chloridverbindungen über das Abwasser die MVA verlassen
- rund 71% der eingesetzten Müllmasse über die Luft entsorgt werden
- 2,8% der eingesetzten Müllmasse als Schrott anfallen.

Abb. 1: Massenverteilung [% Masse]
bei der Verbrennung von "reinem" Hausmüll auf die Produkte



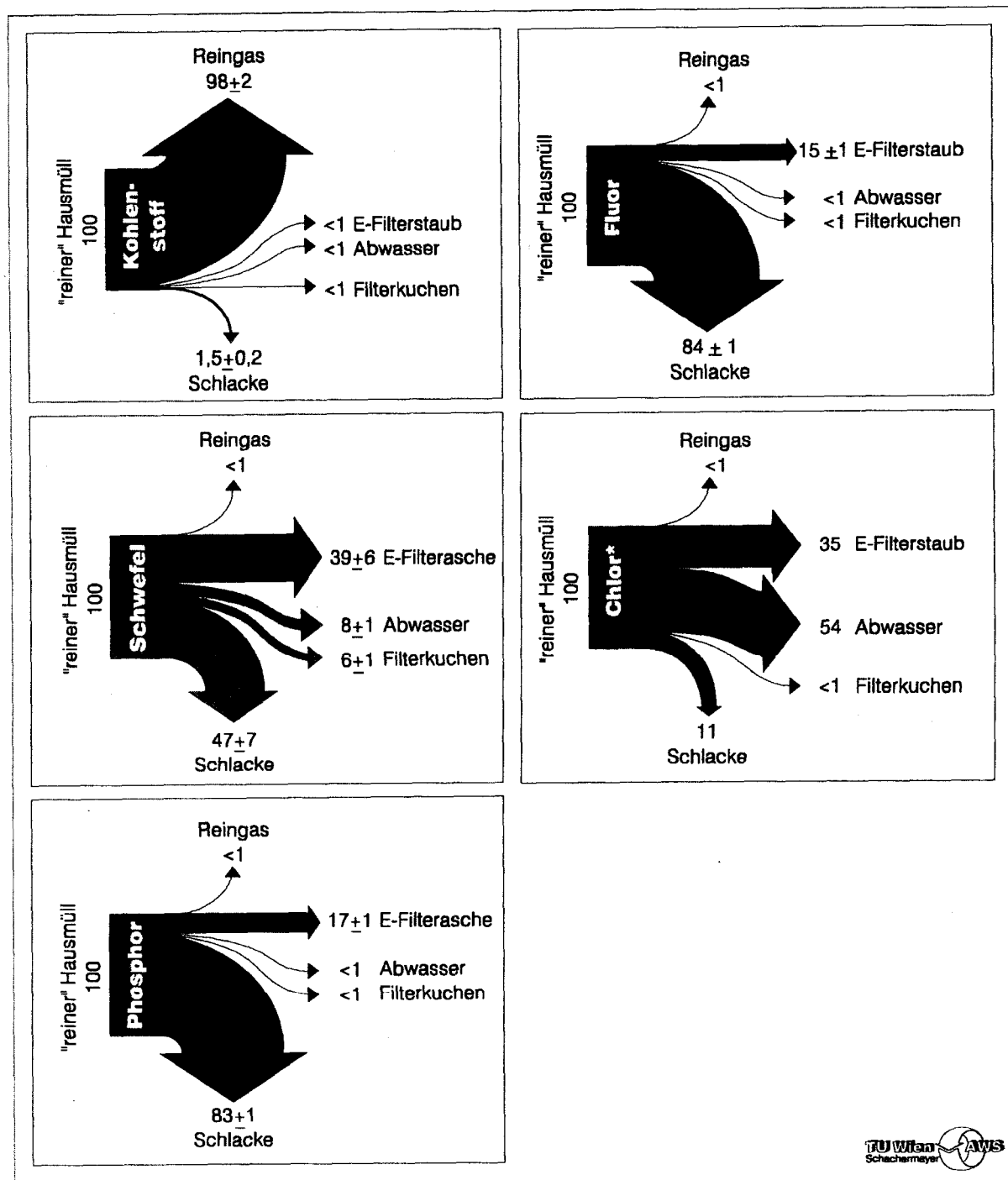
Das Schlacke/Filterstaubgemisch wird nach Zementverfestigung auf der Deponie Rautenweg abgelagert; der Filterkuchen wird in einer Untertagedeponie abgelagert; das Abwasser wird letztendlich in den Donaukanal geleitet und der anfallende Schrott, der eine relativ reine Fraktion darstellt, wird wiederverwertet.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Verteilung der untersuchten Stoffe während der Verbrennung von "reinem" Hausmüll. Es läßt sich erkennen daß:

- Kohlenstoff als CO₂ zu 98% in die Atmosphäre gelangt,
- Schwefel zu 39% im E-Filterstaub und zu 47% in der Schlacke (der hohe Wert ist auf die in der untersuchten MVA praktizierte Zumischung des Gipses aus der Rauchgasreinigung zur Schlacke zurückzuführen) zu finden ist;
- Phosphor zu über 80 % in die Schlacke gelangt,
- Fluor zu 85% in die Schlacke übergeht,

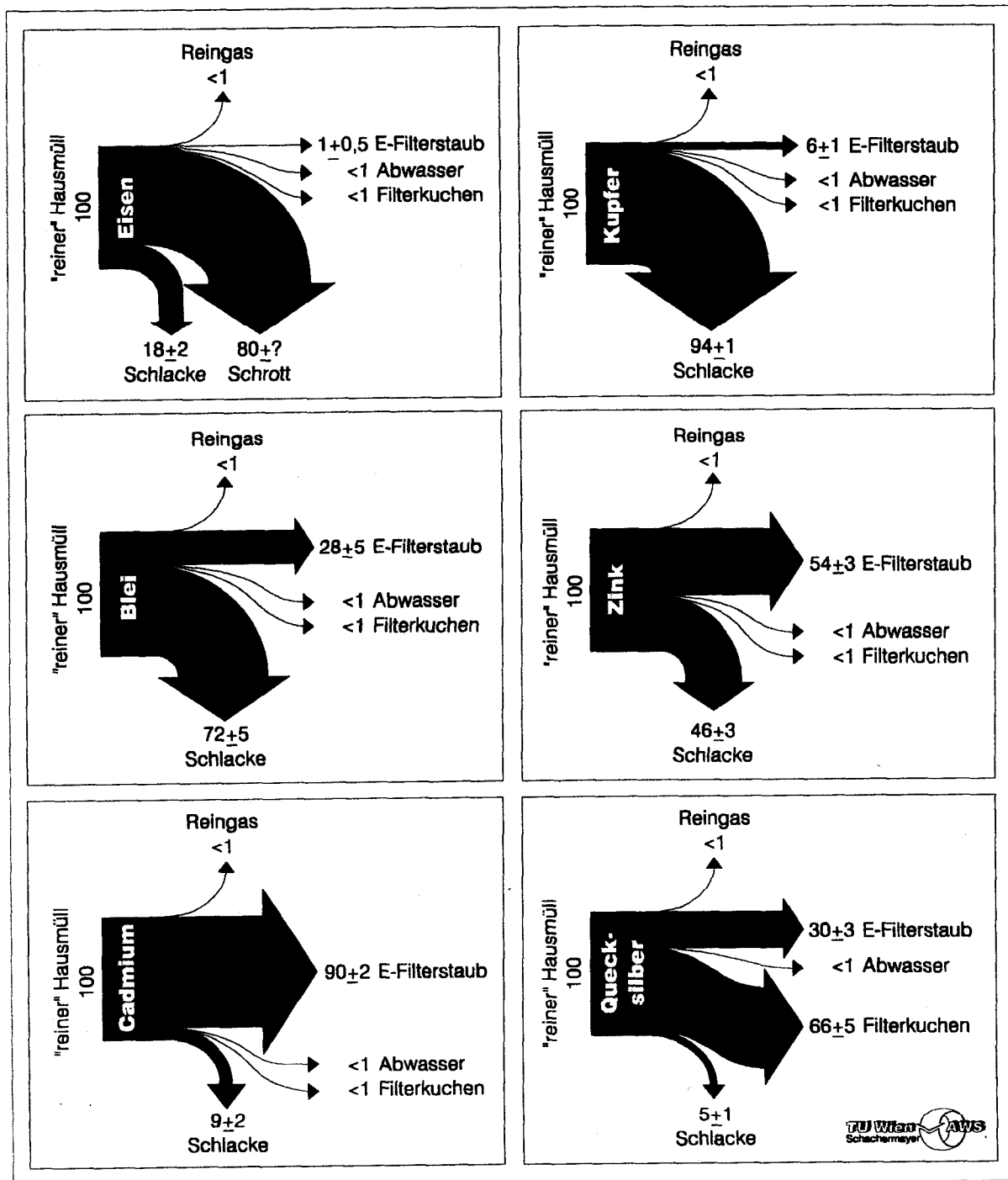
- *Chlor* als einziges der untersuchten Elemente zu über 50% im Abwasser zu finden ist,
- rund 80% des *Eisens* als Schrott zur Wiederverwertung gelangen,
- *Blei* zu über 70% und *Kupfer* zu über 90% in die Schlacke transferiert werden,
- *Cadmium* sich zu über 90% im E-Filterstaub anreichert,
- *Zink* beinahe zu gleichen Teilen in E-Filterstaub und Schlacke zu finden ist und
- *Quecksilber* sich im Filterkuchen des Neutralisationsschlammes anreichert.

Abb.2: Verteilung der Stoffe auf die Produkte bei Verbrennung von "reinem" Hausmüll



*.. Aus meßtechnischen Gründen war eine Bestimmung der mittleren Chlorwerte in der Schlacke für den Hauptversuch nicht möglich. Der Stofffluß für Chlor wurde mit Schlackekonzentrationswerten des Vorversuches ermittelt. Deshalb fehlt die Angabe der Intervallbreiten.

Abb.3: Verteilung der Stoffe auf die Produkte bei Verbrennung von "reinem" Hausmüll



**.. Eine Intervallbreite kann nicht angegeben werden, da der Schrott sicherlich nicht zu 100% aus Eisen besteht.

Die in dieser Arbeit für Wien ermittelten Haus- und Systemmüllzusammensetzungen (Tab.1) entsprechen den in der Literatur gefundenen Werten anderer Städte. Die Stoffkonzentrationen im Systemmüll sind etwas höher als diejenigen im Hausmüll.

Tab. 1: aus den Produkten berechnete mittlere Müllzusammensetzung ($\pm 2\sigma$ für obere und untere Grenze) für "reinen" Hausmüll bzw. Systemmüll

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlere Stoffkonzentration [g/kg TS Müll]	untere Grenze [g/kg TS Müll]	obere Grenze [g/kg TS Müll]	mittlere Stoffkonzentration [g/kg TS Müll]	untere Grenze [g/kg TS Müll]	obere Grenze [g/kg TS Müll]
Cd	0,0090	0,0064	0,013	0,011	0,0084	0,014
Cu	0,44	0,29	0,67	0,48	0,38	0,60
Zn	0,94	0,70	1,3	1,1	0,90	1,4
Hg	0,0025	0,0018	0,0036	0,0018	0,0014	0,0023
Pb	0,60	0,40	0,93	0,81	0,60	1,0
P	1,3	0,95	1,8	1,4	1,2	1,7
C	240	180	330	260	220	300
Fe	50	37	68	56	47	65
S	3,5	2,6	4,9	4,0	3,3	4,7
Cl	7,5			8,7		
F	1,7	1,3	2,4	1,7	1,2	2,3

5. Folgerungen

• Folgerungen bezüglich der Behandlung der Reststoffe aus der Müllverbrennung

Beim Vergleich der hier gemessenen Werte mit Ergebnissen aus anderen, älteren Studien läßt sich ableiten, daß mit fortschreitender Entwicklung der Anlagentechnik die Ziele der Müllverbrennung immer mehr erreicht werden. Diese Ziele können folgendermaßen formuliert werden:

1. Vollständige Mineralisierung des organischen Kohlenstoffs
2. Größtmögliche Konzentration von Schadstoffen in den Produkten der Rauchgasreinigung (Filterstaub und Wäscherschlämmen)
3. Immobilisierung der Schadstoffe in den abzulagernden Reststoffen.

Das Ziel 2 wird für Cadmium schon erreicht: Die Entlastung der Schlacke, gemessen gegenüber dem Brennstoff Müll, beträgt für dieses Metall bereits mehr als 90%. Der erwünschten Abminderung der Schwermetalle in der Schlacke geht die Anreicherung dieser Metalle im Filterstaub einher: die Gehalte an Zink, Blei, Cadmium und anderen

atmosphären Metallen (mit Ausnahme von Quecksilber, das zu über 50% im Naßwäserschlämms abgetrennt wird) nehmen von einer Generation Müllverbrennungsanlagen zur nächsten im Filterstaub zu, und sind in der Müllverbrennungsanlage Spittelau bereits so hoch, daß eine Zurückgewinnung von Metallen nicht mehr ausgeschlossen erscheint. Einige Metalle sind in Filterstäuben bereits ähnlich hoch konzentriert wie in Erzen. Technologische Entwicklungen zeigen, daß die Filterstaubmenge verfahrenstechnisch auf 1% Masse des Brennstoffes minimiert werden kann, das heißt, es könnte eine Verdoppelung der Schwermetallkonzentrationen erreicht werden.

Im Sinne des AWG §1 ist eine separate Behandlung des mit toxischen Stoffen angereicherten Filterstaubs zielführend. Es könnten für Österreich wenige, zentrale Filterstaubdeponien geschaffen werden, die nach einer Akkumulation von "Schadstoffen" über Jahrzehnte bis Jahrhunderte durch zukünftige Generationen als "Rohstoffe" wieder genutzt werden könnten. Verdünnt man hingegen die Filterasche wieder durch die Vermischung mit der Schlacke, geht dieses Rohstoffpotential verloren, und das Schadstoffpotential wird auf eine zehnmal größere Masse verteilt.

• **Folgerungen bezüglich des Systemmülls aus privaten Haushaltungen**

Systemmüll aus Haushaltungen und Gewerbe enthalten neben den Hauptbestandteilen auch Nährstoffe und Schadstoffe. Untersuchungen haben gezeigt, daß vor allem die in kleinen Konzentrationen vorhandenen Schadstoffe durch die öffentlichen Problemstoffsammlungen nur zum geringen Teil eingesammelt werden können. Man benötigt deshalb effizientere Wege, um Schadstoffe aus der Anthroposphäre auszuschleusen und von der Umwelt fernzuhalten. Zu berücksichtigen ist dabei, daß die Menge an Schadstoffen, die in die Anthroposphäre eingebracht wurde und immer noch wird, sehr groß ist, und es auch bei wirkungsvollem Recycling nicht möglich ist, Stoffkreisläufe hundertprozentig zu schließen. Es wird somit für die nächsten Jahrzehnte notwendig sein, beträchtliche Mengen problematischer Stoffe umweltverträglich zu entsorgen.

Aufgrund der heute verfügbaren Technologien ist die thermische Behandlung die beste Möglichkeit, die im Restmüll aus privaten Haushaltungen enthaltenen Stoffe in eine umweltverträglichere Form zu bringen und teilweise sogar zu verwerten. Allerdings muß der Mineralisierungsgrad der Verbrennung hoch sein, und es müssen die Reststoffe der Verbrennung vor ihrer Ablagerung nachbehandelt werden. Eine Reduktion der Masse des Hausmülls ist dennoch ökologisch sinnvoll und soll erste Priorität haben; jene Abfälle, die in relevanten Mengen anfallen und einem geeigneten Markt zugeführt werden können (biogene Abfälle, Papier usw.), sollen getrennt erfaßt und wiederverwertet werden.

Langfristig gilt es, die Zusammensetzung von Konsumprodukten so zu ändern, daß die Reststoffe besser wiederverwertbar und entsorgbar werden. Um hierzu Rezepte anzubieten und Prioritäten zu setzen, muß zuerst *quantitativ* bekannt sein, in welchen Produkten die problematischen Stoffe enthalten sind. Die vorliegenden Resultate

bieten eine erste Grundlage zur Beantwortung dieser Frage. Sie zeigen auf, welche Größenordnungen an Stoffflüssen aus Haushaltungen vorhanden sind und erlauben es damit, zu beurteilen, ob eine vorgesehene Maßnahme, z.B. ein Verbot oder eine separate Sammlung für gewisse Stoffe und Güter, eine wesentliche Entlastung der Abfallwirtschaft bringen würde.

- **Folgerungen bezüglich des Restmülls aus Industrie und Gewerbe**

Im Gegensatz zum privaten Haushalt fehlen bisher Angaben über die stoffliche Zusammensetzung der Inputgüter von Industrie und Gewerbe. Auch die stoffliche Restabfallzusammensetzung dieser Sparten ist unbekannt. Für eine künftige österreichische Stoffbuchhaltung wäre es notwendig, solche Daten zu erheben.

- **Folgerungen bezüglich Monitoring der Müllzusammensetzung**

Zur Überprüfung des Outputs des Stoffhaushaltes Österreichs erweist sich ein Monitoring ausgewählter Elemente in den Produkten der Müllverbrennung als möglich und notwendig. In Abhängigkeit von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen, der Zusammensetzung des Abfalls, der Konstruktion des Ofens, der Abgasreinigung und der Art und Weise, wie eine Anlage betrieben wird, verteilen sich die Stoffe auf die einzelnen Produkte der Verbrennung. Bei sorgfältiger Auswahl, Konstruktion und Betriebsweise einer Müllverbrennungsanlage, wie beispielsweise der Spittelau, können sehr kleine Konzentrationen an Schadstoffen im Abgas erreicht werden. Die Problematik verlagert sich damit auf die festen Reststoffe der Verbrennung. Der Filterstaub eignet sich für ein Monitoring von Cadmium, Zink, und anderer atmosphilen Elemente; Quecksilber wird am effizientesten über den Neutralisationsschlamm bestimmt, Kohlenstoff im Reingas und Eisen über die Messung des am Magnetabscheider anfallenden Schrotts.

Die über ein Monitoring aufgezeichnete Müllzusammensetzung in Österreich würde eine erheblich bessere Datengrundlage für abfallwirtschaftliche Maßnahmen und Entscheide schaffen. Langfristige Trends würden ersichtlich und könnten zum Aufbau eines Frühwarnsystems dienen (welche Problemstoffe nehmen zu, welche Ressourcencapotentiale nehmen ab, wie entwickelt sich der Heizwert und welches sind die stofflichen Gründe dafür, etc.).

- **Folgerungen hinsichtlich des Bundesabfallwirtschaftsplans und des nationalen Umweltplans**

Gemäß des §5 Abs.2 des Abfallwirtschaftsgesetzes hat der Bundesabfallwirtschaftsplan mindestens zu erfassen:

1. eine Bestandsaufnahme der Situation der Abfallwirtschaft;
2. aus §1 abgeleitete konkrete Vorgaben
 - a) zur Reduktion der Mengen und Schadstofffrachten der Abfälle,
 - b) zur umweltgerechten und volkswirtschaftlich sinnvollen Verwertung von Abfällen,
 - c) zur Entsorgung der nicht vermeidbaren oder verwertbaren Abfälle;
3. Die zur Erreichung dieser Vorgaben geplanten Maßnahmen des Bundes;
4. die regionale Verteilung der im Bundesgebiet erforderlichen Anlagen zur Behandlung gefährlicher Abfälle.

Vor allem für den Punkt 2a) liefert ein Monitoringinstrument, wie es hier vorgestellt wurde, wichtige Information zur Überprüfung von Maßnahmen in der Abfallwirtschaft. Eine gute Datenlage über die zeitliche Entwicklung der stofflichen Müllzusammensetzung ist essentiell für Maßnahmen und Entscheide, und würde einen wichtigen Beitrag für den Bundesabfallwirtschaftsplan darstellen.

Im Nationalen Umweltplan wird von verschiedenster Seite die Einführung der ökologischen Stoffbuchhaltung gefordert um die Ziele einer nachhaltigen Entwicklung zu erreichen. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, ist für Müllverbrennungsanlagen eine derartige Erfassung möglich und würde einen wichtigen Beitrag zur zukunftsorientierten Umweltplanung beitragen.

6. Weiterführende Maßnahmen

Die in diesem Projekt entwickelte Methodik eignet sich gut für die Untersuchung der Müllzusammensetzung über einen längeren Zeitraum. Es müßten die Stoffgehalte in einzelnen Produkten der Verbrennung wie Abgas (Kohlenstoff), Filterstaub (Cadmium, Zink, Blei, Schwefel), Schrott (Eisen), Abwasser (Chlor) und Neutralisationsschlamm (Quecksilber) gemessen werden, und parallel dazu die Masse dieser Güter erfaßt werden. Für die Zukunft ist es empfehlenswert, bei neuen Verbrennungsanlagen die Bilanzierung ausgewählter Stoffe (Hauptbestandteile und einige ausgewählte Spurenelemente) in die Anlage miteinzuplanen, sodaß sich die Massen der Verbrennungsprodukte leicht ermitteln lassen und Proben einfach gewonnen werden können. Auf diese Art und Weise steht der Abfallwirtschaft ein taugliches und wertvolles Instrument zur Verfügung um abfallwirtschaftliche Maßnahmen zu planen und zu kontrollieren. Die Kenntnis der langfristigen Trends in der Abfallzusammensetzung, gemessen durch periodische Stoffbilanzen auf dafür eingerichteten Müllverbrennungsanlagen, entspricht einem der Erfordernis des Bundesabfallwirtschaftsplanes und stellt eine wichtige Grundlage dar, um die Ziele der

Abfallwirtschaft "langfristige Umweltverträglichkeit" und "optimale Ressourcennutzung" auf effiziente Art und Weise zu erreichen.

Abschließend soll auf die gute Zusammenarbeit von der Abteilung Abfallwirtschaft mit den Mitarbeitern der Heizbetriebe Wien hingewiesen werden. Unser besonderer Dank gilt sowohl Herrn Prokurist Hartl für die Mithilfe bei der Probenahmeplanung als auch Herrn Roscher für die aktive Unterstützung bei der praktischen Durchführung.

A Material Balance of the Municipal Solid Waste Incineration Plant "Spittelau" via the Residues from Incineration - Summary

Introduction

First generation measures of environmental protection have been designed to minimize the impact of pollutants from the anthroposphere into the environment in order to avoid immediate damage. This so called "end of the pipe" strategy serves as a kind of filter on the rear end of the system with the net effect of transferring the waste disposal problem from one environmental compartment into another. Thus there is need for a second generation of environmental protection measures, which optimize the whole system, based on the precautionary principle: The material fluxes through the anthroposphere should be controlled in an environmentally sound manner in order to minimize environmental impact and to ensure an optimized and sustainable use of the natural resources.

In order to implement these strategies, more advanced techniques have to be developed. So far the most efficient of them is the method of material flux analysis, which grew out of the well known "pathway analysis". Since the variety of matter used in the four anthropogenic compartments is very large and comprises around 10,000 to 100,000 chemically defined substances in different combinations and functions, reliable information on the material fluxes can only be obtained by keeping track of elements rather than of chemical substances. This is the main idea of the material flux analysis, which then provides the necessary global "material" overview for the implementation of the new generation of environmental protection measures.

Goals

The main goal of this project was to establish a material flux analysis of the state of the art municipal solid waste incineration plant "Spittelau" in Vienna. With its installed thermal capacity of 460 MW, 60 MW of which are provided by the process of waste incineration, this plant is the largest central heat power plant in Austria. Every year ca. 270,000 tons of municipal solid waste from private households and trade and commerce are treated there.

In more detail, the primary goal of the project "A Material Balance of a Municipal Solid Waste Incinerator Via the Residues From Incineration" was to develop a method which allows to determine

- the flux of selected elements through the municipal solid waste incineration plant Spittelau - and -
- the chemical composition of waste from private households and municipal solid waste (containing waste from private households and commerce).

Even if the waste composition can be determined by the relatively homogenous products of incineration, we have to be aware of the fact that the measuring results can vary significantly. The more we know about the material transfer during the incineration and the flue gas

cleaning the better we can analyze the measuring results and the less sampling is necessary. Therefore another goal of this project was to find out if the electrostatic precipitator (ESP) dust or other products provide enough information in order to obtain reliable results.

Municipal solid waste (MSW) is a clear indicator for the consumption fluxes into and from private households. Due to the products of the waste treatment we can estimate the consumption fluxes through the households. This is of major importance because in modern societies the private household plays a key role as far as product and material fluxes are concerned.

Proceeding

The project consisted of two parts: the pre-experiment and the main experiment.

The extremely heterogeneous composition of municipal solid waste called for an advanced mathematical model for the optimization of sample collection and the interpretation of the obtained data. Each measuring method has its uncertainties and limits. Methodical problems concerning the optimization of the sampling were solved by feeding the data of the pre-experiment into a statistical "variance component model".

During the pre-experiment several samples were taken from slag, ESP dust, waste water and filter cake which allowed the analysis of the element concentration by chemical means. The selected elements were carbon, phosphorus, sulphur, fluorine, chlorine, iron, lead, zinc, cadmium, copper and mercury. The data provided by these samples were fed into the statistical variance component model mentioned above, which provided an estimate of the minimal number of samples necessary in the main experiment in order to achieve a pre-determined accuracy of the measured concentrations. The variance component model also allowed a detailed investigation of the statistical influences of sample collection, sample processing and sample analysis.

In the main experiment waste from private households as well as municipal solid waste was incinerated separately. During both incineration periods the same incineration products as during the pre-experiment were sampled and analyzed.

By the help of a material flux analysis the flow of the selected elements through the plant could be determined as follows: At first the input and output products were determined and product balances for both the pre- and the main experiment were established. Based on the product balance for the main experiment a special material balance was established for each selected element. The last step consisted of defining the transfer coefficients and their statistical uncertainties.

Figure 1 shows the material balance and the system analysis for the plant, which consists of the processes "incineration", "electrostatic precipitator" and "flue gas control system" (including denox, ESP and waste water treatment). The location of the places where samples have been taken are indicated by small circles.

System Analysis of the MSW-Incineration Plant 'Spittelau'

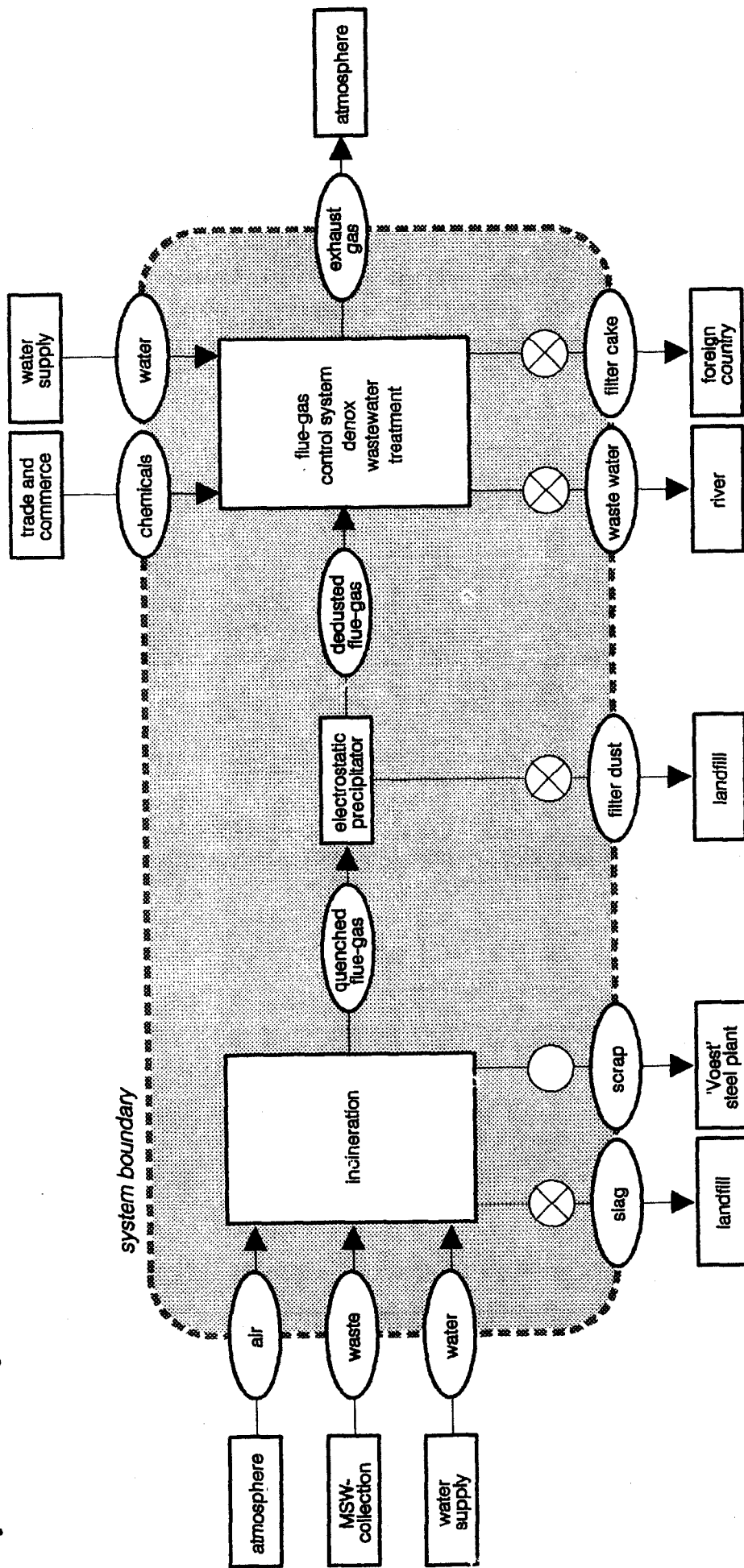


Figure 1

By chemical analysis of the incineration products like slag, ESP dust, waste water, filter cake and exhaust gas it has been possible to determine for the first time in Austria the chemical composition of "waste from private households" of an average Austrian household, and in addition the composition of municipal solid waste, including waste from trade and commerce.

Results

Due to the very heterogenous composition of waste we expected enormous variations in the material concentration of the different incineration products. It was not until statistical methods were used that these uncertainties could be quantified and that the reliability of the data could be estimated. By imposing a normal distribution the statistically analyzed data from the pre-experiment provided a so-called "confidence interval" for the concentration of each selected element. Thus it was possible for the first time to determine the "mean concentration" of the selected elements within a specified error bound, of 10 to 20% depending on the specific element under consideration. The statistical approach has augmented the reliability of the results considerably. The number of samples was chosen in a way that the "real value" of the material concentrations in each incineration product lay with a probability of 95% within the confidence interval of the "estimated mean material concentration" measured during the pre-experiment. The interval width was fixed at $\pm 10\%$ of the estimated mean concentrations.

As an example fig. 2 shows the hierarchical structure of the slag sampling procedure. The three distinct levels "collective sampling", "sample processing" and "laboratory sample analysis" are described by three independent stochastic variables in the variance component model.

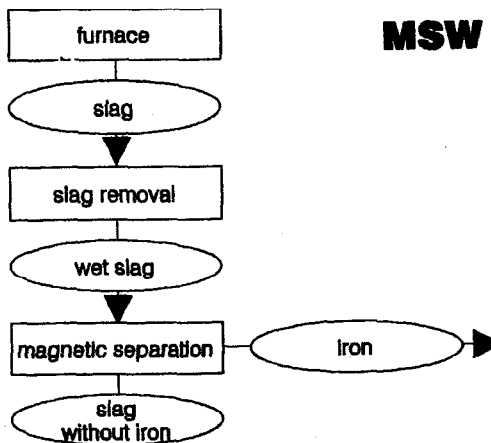
It has turned out that a product and material balance of a MSW incineration plant can be established at affordable costs. For future projects where a balance is to be established for a longer period of time it is necessary to monitor time fluctuations. In order to be able to compare different results the uncertainty has to be indicated by means of confidence intervals for which the description of the sample treatment, the sampling procedure and the sampling frequency are of major importance.

Fig. 3 shows as an example the graphical representation of the transfer coefficients for "MSW waste" and "waste from private households" for copper, zinc and mercury. For all other selected elements similar diagrams exist.

Figure 2

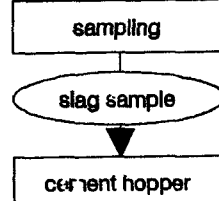
Hierarchy of the Slag Sampling Procedure

MSW - Incinerator



Level 1:

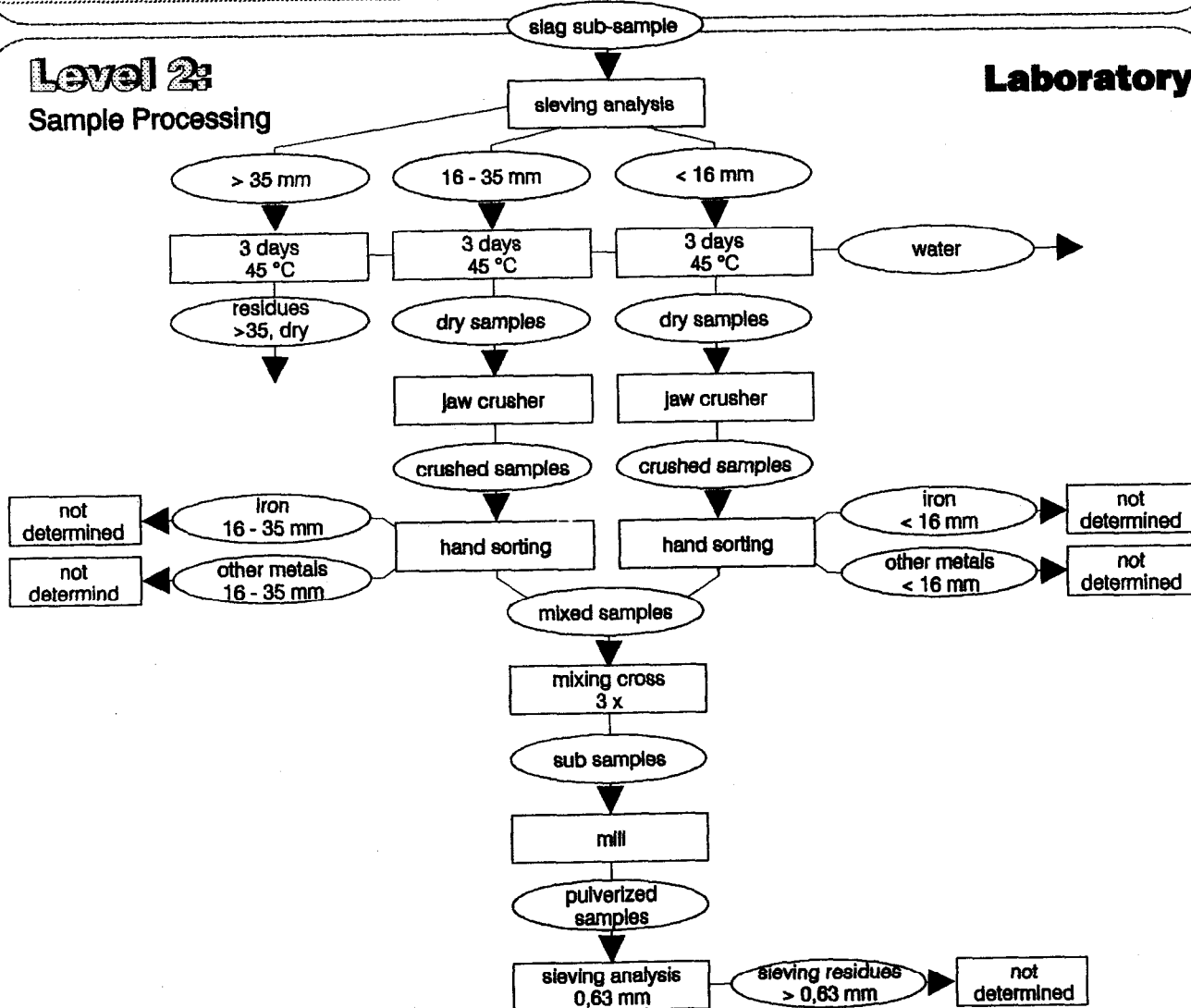
Collective Sampling



Level 2:

Sample Processing

Laboratory

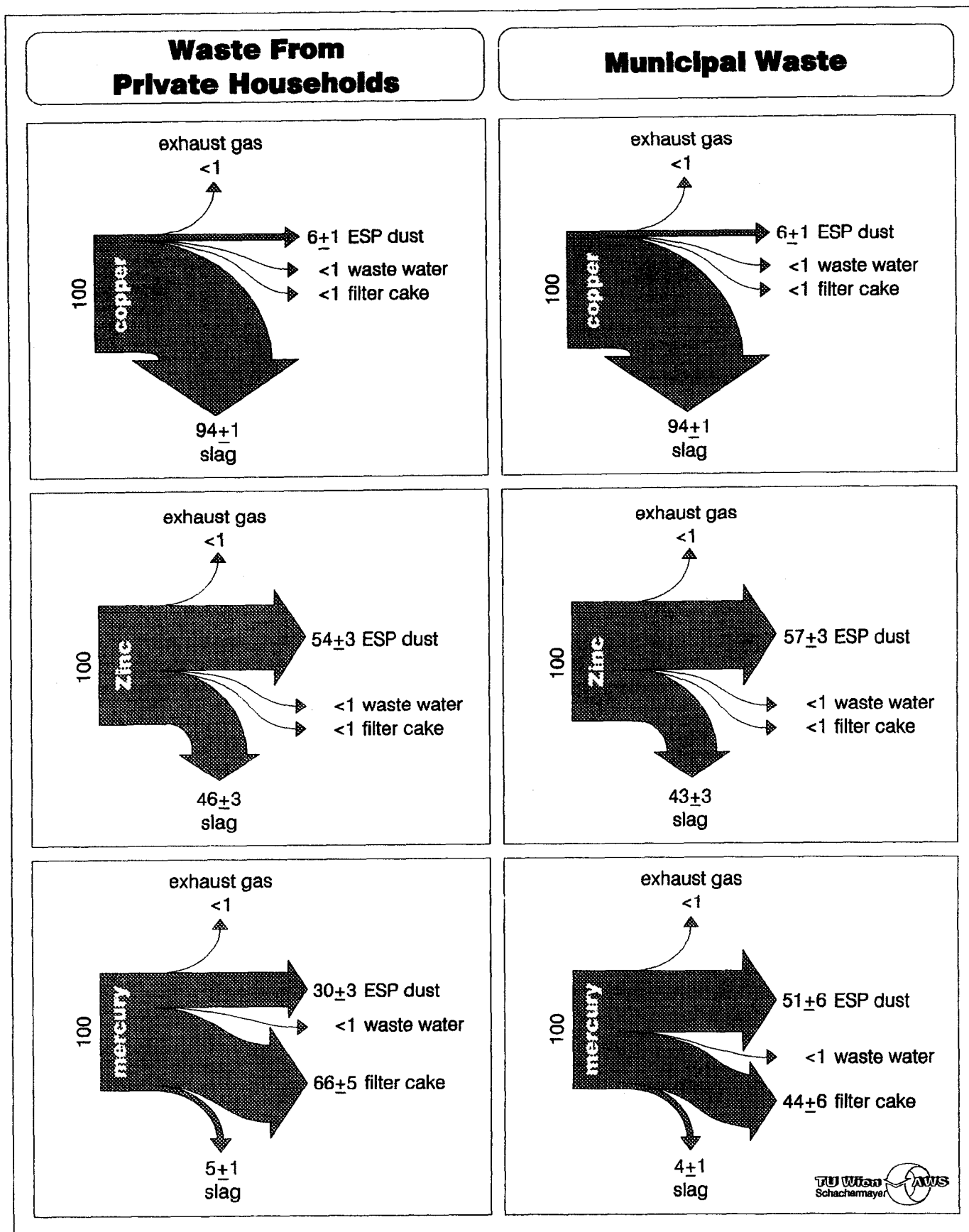


Level 3:

Laboratory Sample Analysis

Figure 3

Graphical Representation of Transfer Coefficients



In addition the following conclusions have been drawn from the obtained data:

- The atmophilic metals like cadmium and zinc were concentrated mainly in the ESP dust. mercury was accumulated in the neutralization sludge. Carbon was found up to 98% as CO₂ in the exhaust gas, and iron was almost completely removed as iron scrap from the slag by magnetic separation.
- The average composition of waste from households and municipal solid waste is presented in Table 1. These values agree very well with similar data from material balances in Switzerland and other European cities. With the exception of carbon, the incineration with suitable secondary treatment of the incineration products is a sink for the elements selected above.

Table 1: Average composition of solid waste from private households and municipal waste (dry matter)

	Zn g/kg	Pb g/kg	Cu g/kg	Fe g/kg	S g/kg	C g/kg	P g/kg	Cd mg/kg	Hg mg/kg	F g/kg	Cl g/kg
solid waste from private households	0,94	0,60	0,44	50	3,5	240	1,3	9,0	2,5	1,7	7,5
municipal solid waste	1,1	0,81	0,48	56	4,0	260	1,4	11	1,4	1,7	8,7

Conclusion

By using statistical methods a detailed plan for an optimized sampling procedure in municipal solid waste incineration plants has been developed. This sampling plan is a first step towards the construction of an effective and powerful monitoring instrument for the entire waste management system. In the long term this monitoring instrument is designed not only to help keeping track of the material fluxes from the anthroposphere into the environment via the release of liquid and solid waste, but to become in addition a useful tool for policy makers by providing reliable data for legal measures concerning waste minimization.

Changes in the material input into the MSW incineration plant lead to changes in the output. If we presume that the transfer coefficients do not vary and that the proportion of an element leaving the plant depends more or less always on its proportion when entering the plant, examination of the ESP dust will be for most atmophilic elements the best way to monitor material fluxes through the incineration plant since ESP dust is more homogeneous and can therefore be more easily sampled and treated than slag for example. Online sampling will be feasible. As the variations of the concentration values are much lower in ESP dust, it is ideal for keeping track of the trends of most elements.

For the survey and optimization of the material balance in Austria this project is of great importance, since for the first time it is possible to quantify the flux of the above selected elements, especially metals, through MSW incineration to the sink "deposition of filter cake, slag and ESP dust". By complementing this data with similar data from waste water treatment, and by comparing it with data on the consumed goods, the diffuse entry of metals into the environment can in principle be estimated.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Zielsetzung und Problemstellung	1
2. Vorgehen.....	2
2.1 Beschreibung und Systemanalyse der Müllverbrennungsanlage	2
2.2 Provisorische Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage	8
3. Vorversuch	8
3.1 Das statistische Modell des Experiments	9
3.2 Probenentnahmestellen.....	13
3.3 Probenaufbereitung und Analytik	13
3.3.1 Schlackeproben	13
3.3.2 Filterstaubproben	15
3.3.3 Abwasserproben.....	15
3.3.4 Filterkuchen	16
3.4 Ergebnisse und Diskussion des Vorversuches	16
3.4.1 Schlacke	16
3.4.2 Filterstaub	20
3.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für Filterstaub und Schlacke	23
3.4.4 Abwasser.....	24
3.4.5 Filterkuchen	25
3.5 Provisorische Stoffflüsse und Transferkoeffizienten.....	25
4. Planung des Hauptversuches	29
4.1 Massenbestimmung der zu bilanzierenden Güter	29
4.2 Durchführung des Versuches mit "reinem" Hausmüll	32
4.3 Zeitlicher Rahmen.....	32
4.4 Bestimmung der Probeanzahl für Filterstaub, Schlacke und Abwasser aus den Ergebnissen des Vorversuchs in einem Modell ohne Tageseffekte	32
4.4.1 Ergebnisse Schlacke.....	34
4.4.2 Resultate Filterstaub.....	38
4.4.3 Ergebnisse für das Abwasser	41
4.4.4 Interpretation und Versuchsplan für den Hauptversuch	42
4.5 Bestimmung der Probeanzahl für den Filterkuchen und den Gipsschlamm.....	43

5. Durchführung des Hauptversuches	44
5.1 Massenbestimmung der Güterströme.....	44
5.1.1 Inputgüter der Müllverbrennungsanlage.....	45
5.1.2 Outputgüter der Müllverbrennungsanlage.....	47
5.1.3 Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage.....	50
5.2 Probenahme der Güter zur Bestimmung der mittleren Stoffkonzentrationen und der Varianzkomponenten	55
5.3 Probenaufbereitung und Analytik	58
5.4 Auswertung der Analysenergebnisse	58
5.4.1 Stoffkonzentrationen in der Schlacke (Tab.72-75, S. A-33 - A-36)	58
5.4.2 Stoffkonzentrationen im Elektrofilterstaub (Tab.76 - 78, S.A-37- A-39)	62
5.4.3 Stoffkonzentrationen im Filterkuchen (Tab.79 - 80, S.A-40- A-41)	66
5.4.4 Stoffkonzentrationen im Reingas bzw. Rohgas (Tab.81-82, S.A- 42 - A-43).....	67
5.4.5 Stoffkonzentrationen im Abwasser (Tab.83, S.A-44)	68
5.5 Bestimmung der Stoffflüsse und ihrer Unsicherheit.....	69
5.5.1 Schlacke	69
5.5.2 Filterstaub	73
5.5.3 Filterkuchen	74
5.5.4 Rohgas bzw. Reingas	75
5.5.5 Abwasser.....	76
5.6 Die Bestimmung der stofflichen Müllzusammensetzung	76
5.7 Die Bestimmung der Transferkoeffizienten und eine Abschätzung ihrer Unsicherheit.....	79
 6. Beantwortung der im Kapitel "Zielsetzung" formulierten Fragen	 85
6.1 Wie groß sind die Transferkoeffizienten ausgewählter Stoffe in der Müllverbrennungsanlage (MVA)?	85
6.1.1 Vergleich der Versuchszeiträume bezüglich ihrer Stoffflüsse und daraus abgeleiteter Größen	85
6.2 Welche Erfahrungen wurden mit ähnlichen Untersuchungen bereits gemacht?.....	86
6.2.1 Ausgewählte Literatur.....	86
6.3 Wie muß eine Müllverbrennungsanlage untersucht werden um eine repräsentative Jahresbilanz zu erstellen?.....	92
6.3.1 Probenahmeprozedur	92
6.3.2 Mittlere Stoffkonzentrationen und Varianzkomponenten	93
6.4 Wie kann man die Unsicherheit der Daten bei der Berechnung der Stoffflüsse und bei ihrer Interpretation berücksichtigen?	95
6.4.1 Konfidenzintervalle.....	95
6.4.2 Approximative Methoden	96

6.5	Wie groß ist der aus privaten Haushaltungen herrührende Stoffflux durch die MVA?	96
7.	Folgerungen	98
7.1	Spezifische Folgerungen	98
7.1.1	Methodische Folgerungen	98
7.1.2	Inhaltliche Folgerungen	99
7.2	Generelle Folgerungen	101
7.2.1	Überprüfung von Maßnahmen der Abfallwirtschaft	101
7.2.2	Stoffhaushalt Österreich	102
8.	Ausblick	103
	Zitierte Literatur	105
	Anhang	

1. Zielsetzung und Problemstellung

Ziel dieses Projektes ist es, eine Methode zu entwickeln, um anhand der Produkte der Müllverbrennung

1. die chemische Zusammensetzung des Hausmülls zu bestimmen, sowie
2. den Fluß ausgewählter Stoffe durch die Entsorgung zu messen.

Zu diesem Zweck sollen die Menge und Zusammensetzung der Produkte der Müllverbrennung (Schlacke, Rauchgasreinigungsprodukte, in Ausnahmefällen auch Reingas) ermittelt und analysiert werden.

Das Projekt gliedert sich in **zwei Teile**; im ersten Teil, dem sogenannten **Vorversuch**, wird auf Basis von Stoffkonzentrationsmessungen der Proben einer ersten Untersuchungsreihe der Müllverbrennungsanlage eine optimierte Probenahme entwickelt; diese wird dann im sogenannten **Hauptversuch** durchgeführt.

Als Edukt wird einerseits Systemmüll (= nach Separatsammlung kommunal entsorgter Müll, der neben Hausmüll auch hausmüllähnlichen Industrie- und Gewerbeabfall beinhaltet) und andererseits "reiner" Hausmüll (= nach Separatsammlung kommunal entsorgter Müll, der hauptsächlich aus privaten Haushaltungen stammt) verbrannt. Mit den gewonnenen Daten wird eine Güter- und Stoffbilanz der Müllverbrennungsanlage erstellt und daraus erstmals für Österreich die Menge und chemische Zusammensetzung des Hausmülls des "durchschnittlichen" Haushaltes berechnet.

Im Vordergrund stehen vorallem **methodische Probleme**: Ist es möglich, anhand von wenigen, einfach zu analysierenden Proben beispielsweise der Filterstäube auf die durchschnittliche Müllzusammensetzung hochzurechnen? Wieviele Proben müssen wie oft und wie lange gezogen werden; welche Probenmenge muß an welchem Ort und mit wievielen Wiederholungen genommen werden, usw. Zur Beantwortung dieser Fragen werden mathematisch-statistische Methoden beigezogen.

Im Speziellen werden folgende Fragen beantwortet werden:

- Wie groß sind die Transferkoeffizienten ausgewählter Stoffe in der MVA, d.h. wie verteilen sich die Stoffe in der MVA auf die Produkte Schlacke, Filterstaub, Naßwäscherschläm und Reingas? Verändert sich diese Verteilung mit der Zeit und mit dem Edukt (Müllzusammensetzung)?
- Welche Erfahrungen wurden mit ähnlichen Untersuchungen bereits gemacht, und welche Hypothesen können für die eigene Problemstellung abgeleitet werden?

- Wie muß eine Müllverbrennungsanlage untersucht werden, damit für ausgewählte Stoffe eine repräsentative Jahresbilanz erstellt werden kann? Welche sind die geeignetsten statistischen Methoden, um die Messungen der MVA auszuwerten? Welches ist die beste Methode, um aus den Meßwerten der Produkte und einzelner Edukte die Zusammensetzung des Siedlungsabfalles zu berechnen?
- Wie kann man die Unsicherheit der Daten bei der Berechnung der Stoffflüsse und bei ihrer Interpretation berücksichtigen?
- Wie groß ist der aus privaten Haushaltungen herrührende Stoffflux durch die MVA?

2. Vorgehen

In diesem Kapitel wird zunächst die zu bilanzierende Müllverbrennungsanlage beschrieben, und das System "Müllverbrennung" in drei Hauptprozesse unterteilt. Die zur Untersuchung ausgewählten Stoffe und Güter werden in der Folge aufgeführt und diese Auswahl begründet. Schließlich werden eine Systemanalyse und eine provisorische Güterbilanz, basierend auf zur Verfügung gestellten Daten, erstellt.

2.1 Beschreibung und Systemanalyse der Müllverbrennungsanlage

Die Müllverbrennungsanlage Spittelau ist mit einer installierten Leistung von 460 MW zur Zeit das größte Fernheizwerk Österreichs. Es wurde nach einem Brand im Jahr 1991 erneut in Betrieb genommen und deckt mit zwei Müllverbrennungslinien den Grundlastbedarf und mit 5 Heißwasserkesseln den Spitzen- und Ausfallsbedarf des Heizwerkbetriebs-Verbundnetzes.

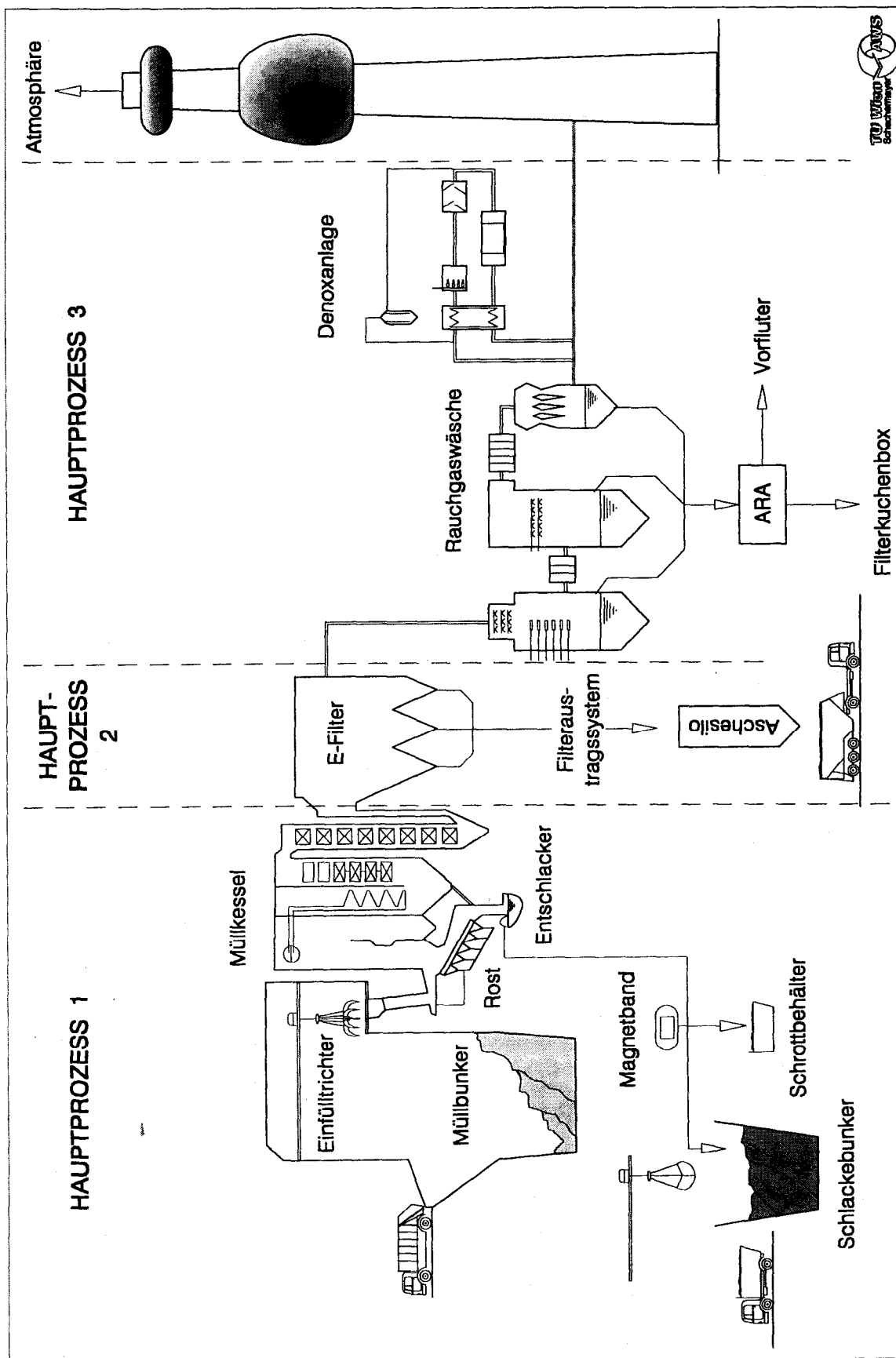
Die verarbeitete Siedlungsabfallmenge aus Haushaltungen, Industrie und Gewerbe betrug im Geschäftsjahr 1991/1992 rund 270.000 Tonnen. Die Abfälle werden am Eingang der Müllverbrennungsanlage gewogen und in einen Müllbunker (Fassungsvermögen 7000 m³) entleert. Greifkräne bringen den Müll zur Verbrennung in die beiden Öfen; deren Mülldurchsatz beträgt ca. 17 t Müll /h und Linie. Die Rohgase werden nach dem Kessel in einem Rauchgasreinigungssystem (Elektrofilter - Quenche - Wäscher - Denoxanlage) entstaubt, gekühlt, gewaschen und entstickt. Das Abwasser wird in einer Abwasserreinigungsanlage aufbereitet. Die entstehenden Produkte sind Schlacke, Schrott, Rauchgasreinigungsrückstände, Abwasser, entwässerte Abwasserschlämme und gereinigtes Abgas.

Schlacke und Filterasche werden nach Verfestigung auf einer Deponie abgelagert, der Filterkuchen wird ins Ausland exportiert und das gereinigte Abwasser gelangt in den Donaukanal.

Für den Vorversuch wurde das System "Müllverbrennung", das in Wirklichkeit aus Dutzenden von Prozessen besteht, in folgende drei Hauptprozesse unterteilt:

1. Die Verbrennung, bestehend aus Einfülltrichter, Rost, Kessel und Entschlackung (inkl. Schlackenausstrag),
2. Der Elektrofilter, bestehend aus den Filtern und dem Filteraustragssystem,
3. Die weitergehende Rauchgasreinigung, bestehend aus der sauren Wäsche, der alkalischen Wäsche und der Denoxanlage, und der Abwasserreinigung inklusive Schlammmentwässerung.

Abb. 1: Hauptprozesse des Systems "Müllverbrennung"



Folgende Güter wurden für den Vorversuch ausgewählt:

1. Luft (primäre und sekundäre Verbrennungsluft),
2. Wasser (Kesselwasserspeisung und Wasser für die Naßreinigung der Rohgase),
3. Chemikalien (ein Pauschalbegriff für die in der Abgas- und Abwasserreinigung benötigten Chemikalien),
4. Reingas (das gereinigte Abgas im Kamin),
5. Abwasser (das gereinigte Abwasser der Naßreinigung),
6. Filterkuchen (entwässerter Schlamm der Abwasserreinigung),
7. Schlacke (fester Verbrennungsrückstand ohne am Magnetabscheider abgeschiedene Eisenmetalle),
8. Schrott (aus der Rohschlacke am Magnetabscheider abgeschiedene Eisenmetalle),
9. Elektrofilterstaub (inkl. Kesselasche), und
10. Abfall.

Die internen Güter abgekühltes Rohgas und entstaubtes Rohgas wurden nicht untersucht, da dies technisch nur mangelhaft möglich ist; allerdings können diese Güter anhand einer Bilanzierung über die Rauchgasreinigung und das Reingas berechnet werden.

Folgende Stoffe wurden für diese Untersuchung ausgewählt:

Die Nichtmetalle Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, Fluor und Chlor, sowie die Metalle Eisen, Zink, Blei, Cadmium, Kupfer und Quecksilber.

Der Grund für diese Auswahl liegt einerseits in der Wichtigkeit der angeführten Elemente für die chemischen Reaktionen während des Verbrennungsprozesses, wobei anhand dieser Elemente auch das Verhalten anderer, chemisch ähnlicher Stoffe bei der Verbrennung beurteilt werden kann;

- so ist beispielsweise das physikalisch-chemische Verhalten von Eisen typisch für ein lithophiles Metall und kann auf andere lithophile Elemente wie Kobalt, Mangan oder Chrom übertragen werden. (Als lithophil werden diejenigen Elemente bezeichnet, die eine große Affinität zu Sauerstoff besitzen und in Form von Oxiden und Salzen der Sauerstoffsäuren die Lithosphäre aufbauen; Lithosphäre ist die Bezeichnung für die bis in 1200 km Tiefe reichende Gesteinshülle der Erde.)

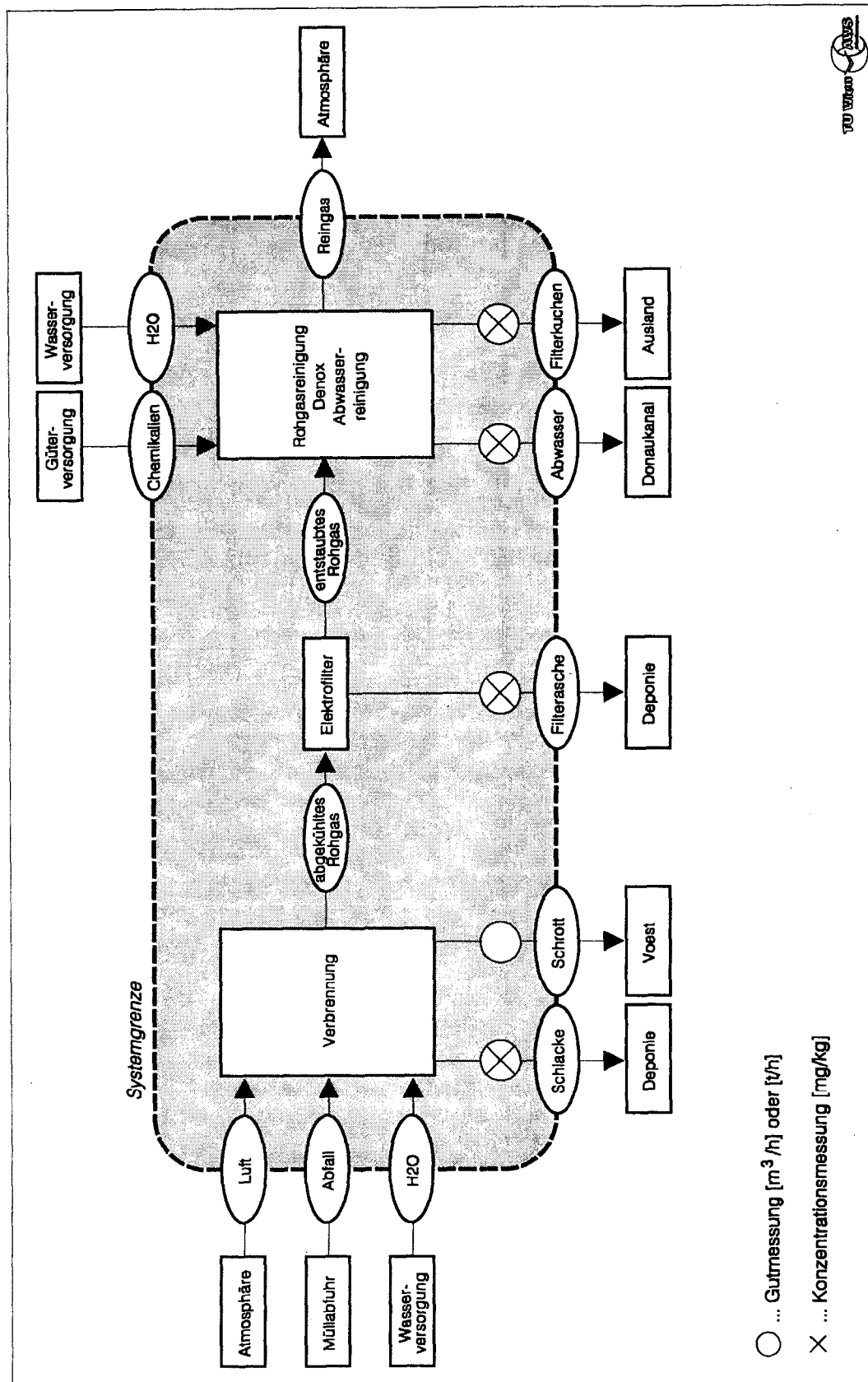
- Cadmium wiederum verhält sich bei der Verbrennung charakteristisch für ein atmophiles (flüchtiges) Element, ähnlich also wie Antimon, Zink oder Thallium.

Andererseits wurden die oben angeführten Elemente ausgewählt, weil viele von ihnen in Emissionsvorschriften begrenzt werden und deshalb meßtechnisch relativ zuverlässig erfaßt werden können.

Tab. 1: Beschreibung der Indikatorstoffe

Stoff	Symbol	Eigenschaften
Kohlenstoff	C	als organischer Kohlenstoff Hauptträger der chemischen Energie, Hauptkomponente in biogenen Gütern
Phosphor	P	als Phosphat essentieller, in Gewässern limitierender Nährstoff; lithophiles Element
Schwefel	S	essentieller Nährstoff, bildet bei der Verbrennung leicht flüchtige Oxide
Fluor	F	als Fluorid starker anorganischer Ligand; bildet bei der Verbrennung Flußsäure, eine sehr starke Säure
Chlor	Cl	bildet als Chlorid leicht lösliche Salze; bildet mit organischen Komponenten teilweise thermodynamisch sehr stabile (z.B. PCB) und auch sehr toxische Verbindungen (z.B. Dioxine)
Eisen	Fe	kommt als Metall häufig in Gebrauchsgütern vor; verhält sich chemisch und physikalisch typisch für ein lithophiles Element
Zink	Zn	quantitativ wichtig als Korrosionsschutzmittel, in Batterien und als Gummiadditiv
Blei	Pb	bildet als Blei(II)-ion sehr stabile Komplexe mit organischen Liganden
Cadmium	Cd	in vielen Konsumgütern als Additiv enthalten; giftig; verhält sich chemisch und physikalisch typisch für ein atmophiles Element
Kupfer	Cu	bildet als Cu^{2+} sehr stabile Komplexe mit organischen Liganden; ist bereits in geringen Konzentrationen für einzellige Organismen toxisch
Quecksilber	Hg	bildet unter reduzierenden Bedingungen metall-organische und toxische Verbindungen; verhält sich typisch für ein atmophiles Element.

Abb. 2: Systemanalyse (1) der Müllverbrennungsanlage

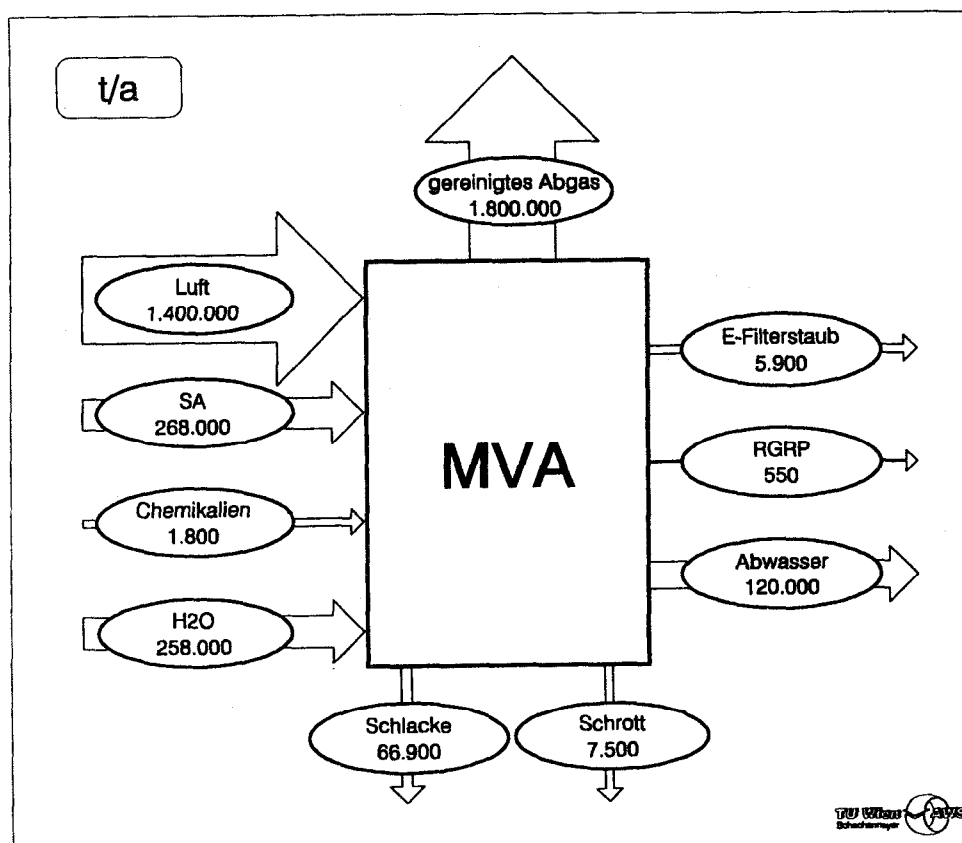


2.2 Provisorische Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage

Basierend auf der Geschäftsjahresbilanz 1991/1992 und auf mündlichen Mitteilungen der Betriebsleitung wurde eine erste provisorische Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage erstellt.

Die Zuluft- und Abgasmengen konnten nur sehr grob abgeschätzt werden, da sie in der Jahresbilanz nicht erfaßt sind; die hier angeführten Werte wurden anhand von mündlicher Information einerseits und punktuellen Messungen in der Warte der MVA andererseits ermittelt und sind wahrscheinlich dafür verantwortlich, daß die provisorische Güterbilanz nicht aufgeht.

Abb. 3: Provisorische Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage



3. Vorversuch

Um verschiedene mittlere Größen einer gegebenen Gesamtheit zu bestimmen, gibt es die Möglichkeit einzelne Proben zu entnehmen, jede von ihnen zu messen, und mathematisch den arithmetischen Mittelwert zu bestimmen. In der Praxis zeigt sich, daß für Messungen an Müllverbrennungsanlagen eine derartige Vorgangsweise auf Grund der physikalischen Heterogenität der verschiedenen Fraktionen nicht so einfach

durchführbar ist. Eine zeitlich strukturierte Entnahme von Stichproben, verschiedene Aufbereitungsschritte und Subprobenentnahmen (Verjüngungen) sind notwendig, um eine bzw. mehrere Messungen zu ermöglichen. Dabei tragen alle Schritte zur Streuung der zu bestimmenden mittleren Größe bei. Eine systematische Auseinandersetzung mit diesen Unsicherheiten ermöglicht eine Optimierung des "Analyseinstruments" MVA:.

Sowohl im Vorversuch als auch im Hauptversuch wird die Probenahme so strukturiert, daß Aussagen über das zeitliche Verhalten der Stoffkonzentrationswerte gemacht werden können. Im Vorversuch wurde als erstes ein Modell zu Auswertung angesetzt, welches den Vergleich der Tagesmittelwerte ermöglicht. Wie sich zeigt, ist der Unterschied der Tage vernachlässigbar. Dies führt in der Folge zu einer Vereinfachung des Auswertungsmodells, bei dem angenommen wird, daß Tageseffekte keine Rolle spielen. Es werden bei diesem Modell die Probeentnahme in Stundenintervallen, die Entnahme von Subproben (Verjüngung) innerhalb der Stunden und die Wiederholungsmessungen als Einflußfaktoren für die Streuung der Stoffkonzentrationswerte (Varianzkomponenten) berücksichtigt. Resultat der Auswertung mit Hilfe dieses Modells sind Werte für die mittleren Stoffkonzentrationen mit Angabe von Fehlerbalken und Werte für die Komponenten der Streuung. Weiters wird die Stichprobenanzahl für den Hauptversuch festgelegt.

Die folgenden Kapiteln enthalten die statistischen Modelle, die Beschreibung der Probeentnahmestellen bzw. der Probenaufbereitung und Analytik und die daraus entwickelte Probennahmeprozedur zur Bestimmung der Varianz der Stoffkonzentrationen in den verschiedenen Outputfraktionen der Müllverbrennungsanlage.

3.1 Das statistische Modell des Experiments

Ein wesentliches Ziel des Vorversuches war es, die Varianz zu analysieren, d.h. die Anteile der Gesamtvarianz des Versuchsaufkommens, die auf einzelne Einflußfaktoren zurückzuführen sind, abzuklären. Darauf aufbauend soll ein optimierter Probeplan für den Hauptversuch entwickelt werden. Als Einflußfaktoren wurden die Faktoren Tag, Stunden innerhalb des Tages (Vor-, Nachmittag) und Proben innerhalb der Stunden (Versuchseinheiten) ausgewählt. Die Varianz σ^2 des Stoffgehaltes zerfällt in eine Variation σ_A^2 zwischen den Tagen, in eine Variation σ_B^2 zwischen den Stunden innerhalb der Tage, eine Variation σ_C^2 zwischen den Versuchseinheiten innerhalb der Stunden und eine Variation innerhalb der Versuchseinheiten (Varianzkomponente durch Doppelbestimmung). Als Modell zur Schätzung der Variationen ist ein einfaches hierarchisches Modell² naheliegend.

²Auf Grund der Doppelbestimmung der einzelnen Proben wurde das Modell um einen Faktor erweitert.

$$Y_{ijkl} = \mu + A_i + B_{j[i]} + C_{k[ij]} + \varepsilon_{l[ijk]} \quad \text{für} \begin{cases} i = 1, \dots, a \\ j = 1, \dots, b \\ k = 1, \dots, c \\ l = 1, \dots, n \end{cases} \quad (1)$$

Die Kombination der Indizes beschreibt die l-te Wiederholungsmessung der k-ten Versuchseinheit der j-ten Stunde am i-ten Tag. Die hierarchische Struktur ist so deutlich zu erkennen. μ ist das Gesamtmittel, A, B, und C beschreiben die zufälligen Abweichungen vom Gesamtmittel auf Grund der verschiedenen Einflußfaktoren. Es gilt $E\{A_i\}=0$, $E\{B_{j[i]}\}=0$ und $E\{C_{k[ij]}\}=0$, für alle i,j,k und n. ε beschreibt den zufälligen Versuchsfehler, mit $E\{\varepsilon_{l[ijk]}\}=0$. Die verschiedenen Einflußfaktoren liefern also im Mittel keinen Beitrag zum Gesamtmittelwert μ . Alle A_i , $B_{j[i]}$, $C_{k[ij]}$, und $\varepsilon_{l[ijk]}$ werden als voneinander und untereinander unabhängig angenommen. Es gilt

$$EY_{ijkl} = \mu \quad \text{für alle } i, j, k, l$$

$$VarY_{ijkl} = VarA_i + VarB_{j[i]} + VarC_{k[ij]} + Var\varepsilon_{l[ijk]} = \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2 \quad \text{für alle } i, j, k, l \quad (2)$$

und

$$Cov(Y_{ijkl}, Y_{i'j'k'l'}) = \begin{cases} \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2 + \sigma_\varepsilon^2, & \text{falls } i = i', j = j', k = k', l = l' \\ \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_C^2, & \text{falls } i = i', j = j', k = k', l \neq l' \\ \sigma_A^2 + \sigma_B^2, & \text{falls } i = i', j = j', k \neq k', l \neq l' \\ \sigma_A^2, & \text{falls } i = i', j \neq j', k \neq k', l \neq l' \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3)$$

Eine Korrelation zwischen zwei Versuchen ist nur dann gegeben wenn sie innerhalb derselben Stufe eines Faktors liegen.

Die erwartungstreuen ANOVA (Analysis of variance)-Schätzer lassen sich aus der letzten Spalte der folgenden Varianztafel bestimmen :

Tab. 1: Varianztafel für das hierarchische Modell mit zufälligen Effekten (3 Ebenen)

Variations- ursache	Freiheits- grade	Summe der Quadrate	Mittlere Quadrat- summe(MS)	Erwartungswert E(MS)
A _i	a-1	$SSA = \sum_i^a bcn(\bar{Y}_{i...} - \bar{Y}_{...})^2$ ³	$MSA = SSA/(a-1)$	$bcn\sigma_A^2 + cn\sigma_B^2 + n\sigma_C^2$
B _{ifil}	a(b-1)	$SSB = \sum_i^a \sum_j^b cn(\bar{Y}_{ij..} - \bar{Y}_{i...})^2$	$MSB = SSB/a(b-1)$	$cn\sigma_B^2 + n\sigma_C^2 + \sigma_\epsilon^2$
C _{kfil}	ab(c-1)	$SSC = \sum_i^a \sum_j^b \sum_k^c n(\bar{Y}_{ijk.} - \bar{Y}_{ij..})^2$	$MSC = SSC/ab(c-1)$	$n\sigma_C^2 + \sigma_\epsilon^2$
E _{l[iik]}	abc(n-1)	$SSE = \sum_i^a \sum_j^b \sum_k^c \sum_l^n (Y_{ijkl} - \bar{Y}_{ijk.})^2$	$MSE = SSE/abc(n-1)$	σ_ϵ^2
Gesamt	abcn-1	$SSG = SSA + SSB + SSC + SSE$		

Für die Schätzung der Varianzkomponenten gilt :

$$\begin{aligned}
 s_\epsilon^2 &= MSE \\
 s_c^2 &= (MSC - MSE) / n \\
 s_B^2 &= (MSB - MSC) / cn \\
 s_A^2 &= (MSA - MSB) / bcn
 \end{aligned} \tag{4}$$

Ein erwartungstreuer Schätzer für die Varianz des Mittelwertes der Gesamtstichprobe ergibt sich durch:

$$Var(\bar{Y}) = \frac{s_A^2}{a} + \frac{s_B^2}{ab} + \frac{s_C^2}{abc} + \frac{s_\epsilon^2}{abcn} = \frac{MSA}{abcn} = S_{\bar{Y}}^2 \tag{5}$$

Sind die verschiedenen Effekte normalverteilt, so ist :

$$\frac{(a-1)MSA}{E(MSA)} \sim \chi_{a-1}^2 \tag{6}$$

und es folgt:

$$\frac{(\bar{Y} - \mu)}{S_{\bar{Y}}} \sim t_{a-1}$$

Daher gilt:

$$P(t_{a-1;\alpha/2} \leq \frac{(\bar{Y} - \mu)}{S_{\bar{Y}}} \leq t_{a-1;1-\alpha/2}) = 1 - \alpha$$

³ $\bar{Y}_{i...}$ bedeutet Mittelwertbildung über alle gepunkteten Indizes.

woraus man das folgende 1- α Konfidenzintervall für den Mittelwert μ erhält:

$$\left[\bar{Y} - t_{a-1; 1-\alpha/2} S_{\bar{Y}}; \bar{Y} + t_{a-1; 1-\alpha/2} S_{\bar{Y}} \right] \quad (7)$$

Aufgrund der obigen Überlegungen, der Kosten und der Laborkapazität wurden am 2.12., 3.12. und 4.12. zu jeweils zwei Stunden sechs Schlackeproben zu ca. 2 kg, vier Filterstaubproben zu ca. 2 kg und vier Abwasserproben zu ca. 1 l entnommen. Damit ergeben sich insgesamt:

- 36 Schlackeproben von je ca. 2 kg,
- 24 Filterstaubproben von je ca. 2 kg,
- 24 Abwasserproben von je einem Liter.

Die Durchführung der Probenahme entspricht somit auch dem Entwurf der ÖNORM S 2111 Probenahme von Abfällen vom 1. September 1992. Dort heißt es unter Punkt 3, Seite 2:

"Die Entnahme von Proben aus Abfällen für die anschließende Untersuchung ist grundsätzlich so durchzuführen, daß die entnommenen Proben für die Gesamtheit des zu beurteilenden Materials so weit wie möglich repräsentativ sind. Dabei gilt folgende Unterscheidung: Homogen sind in der Regel jene Abfälle, deren durchgehend einheitliche Zusammensetzung durch Sichtkontrolle festgestellt wurde, beispielsweise Kunststoffabfälle, Metallspäne, Staub, Filterstaub aus Verbrennungsanlagen, Reaktionsprodukte aus Rauchgasreinigungsanlagen, flüssige bzw. pastöse Abfälle u.a. Heterogen sind alle anderen Abfälle."

Unter Punkt 3.1.1 : *"Anzahl der Proben und Probemengen von festen Abfällen, die nicht in Gebinden angeliefert werden"* steht:

"Homogene Abfälle: eine Stichprobe je Abfallcharge in einer Menge von mindestens 1 kg.

Heterogene Abfälle: eine Stichprobe je m³ des Abfalls, jedoch mindestens 5 Stichproben des zu beurteilenden Abfalls.

Die Stichproben sind zu einer Sammelprobe zu vereinigen, die die Masse von mindestens 2 kg besitzen muß."

Nachdem allerdings bei dem hier durchgeführten Vorversuch auch die Varianz der Stoffgehalte zwischen den Tagen und zwischen den Stunden ermittelt werden soll, wurden die Stichproben nicht zu einer Sammelprobe vereinigt.

3.2 Probenentnahmestellen

Aufgrund der baulichen Gegebenheiten der MVA waren die Möglichkeiten zur Probenentnahme relativ beschränkt. Die Proben sollten aus **einer** Verbrennungslinie stammen, was allerdings nur für die Schlacke und die Filterasche, nicht aber für das Abwasser und den Filterkuchen realisierbar war, da die Abwasserreinigung für beide Verbrennungslinien gemeinsam erfolgt.

Bei der Beprobung der Schlacke stellte sich das Problem, daß die Schlacken beider Verbrennungslinien direkt nach dem Entschlacker teilweise in zeitlichen Abständen, teilweise aber auch gleichzeitig, gemeinsam auf ein Förderband gelangen und die Schlacke einer Linie deshalb optisch gekennzeichnet werden mußte.

Die Schlacke konnte nach dem Magnetabscheider vor dem Austrag in den Schlackenbunker direkt vom Förderband entnommen werden. Die Filterasche wurde kurz hinter dem Elektrofilter beprobt und das Abwasser entstammt dem letzten Schlammabscheider.

Die Beprobung des Filterkuchens übernahmen Mitarbeiter der MVA, da die Kammerfilterpresse aufgrund der geringen anfallenden Mengen nur zwei- bis viermal wöchentlich entleert werden muß.

Vom Filterkuchen wurden aus zwei aufeinanderfolgenden Chargen zwei Proben zu je ca. 4 kg genommen.

3.3 Probenaufbereitung und Analytik

Die Bestimmung von Fluor und Gesamt-Chlor im Vorversuch wurde vom Analytiklabor des Umweltbundesamtes durch Aufschluß in der Wurzschmitt-Bombe durchgeführt; die Fluor- und Chlorgehalte der Proben des Hauptversuches werden zur Zeit mittels Neutronenaktivierungsanalyse am Atominstitut der österreichischen Universitäten bestimmt; die Ergebnisse werden nach Abschluß der Analysen separat präsentiert.

3.3.1 Schlackeproben

Die nach dem Magnetabscheider gezogenen Schlackeproben wurden gleich in der MVA gewogen, mit einem Sieb der Maschenweite 6,3 cm gesiebt, wobei jedoch kein Rückstand anfiel, und in einem Polyethylensack verpackt.

Im Labor wurden die Proben erneut gewogen und 48 h bei 45°C getrocknet. Die größeren Eisenteile wurden mit einem Magneten entfernt, das erkennbare Aluminium wurde händisch aussortiert und beide Anteile gewogen.

Die Homogenisierung der Proben erfolgte nach der Trocknung in einem Backenbrecher mit Spaltbreite 3 mm. Um die Gefahr einer Verfälschung der Metallanalytik aufgrund von Geräteabrieb auszuschließen wurde ein Backenbrecher mit Backen aus Wolframcarbid verwendet.

Die homogenisierten Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle aus Achat analysenfein gemahlen und über eine Maschenweite von 0,63 mm abgesiebt. Der Siebrückstand wurde gewogen, die Proben bei 20°C gelagert.

Jeweils ca. 100g der homogenisierten Proben wurden dem Analytiklabor des Umweltbundesamtes zur Analyse übergeben; dort wurde die Schlacke mittels Königswasser nach DIN 38414/Tl. 7 aufgeschlossen und in der erhaltenen Lösung folgende Elemente bestimmt: Phosphor, Kupfer, Blei, Zink, Eisen, Cadmium und Quecksilber.

Die Messung der Elemente Phosphor, Kupfer, Blei, Zink und Eisen erfolgte mittels ICP-AES Jobin Yvon 38 plus nach ÖNORM M6279; Quecksilber und Cadmium wurden mittels AAS analysiert und zwar mit der Kaltdampfmethode (DIN 38406/Tl. 12) bzw. nach DIN 38406/Tl. 19. Die Messung von Cadmium in den Proben des Hauptversuches erfolgte ebenfalls mittels ICP-AES Jobin Yvon 38 plus nach ÖNORM M6279; die Gehalte wurden stichprobenartig mittels Zeemann-AAS 5100 nach DIN 38406/Tl. 19 überprüft.

Für die Bestimmung von Schwefel wurde die feingemahlene Probe im Analytiklabor des Umweltbundesamtes mit Eisen(III)phosphat gut vermengt und als Gemisch bei 1300°C im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase wurden in einer wässrigen Natriumsulfatlösung, der einige ml 30% Wasserstoffperoxid zugesetzt wurde, absorbiert. Das entstandene Schwefeldioxid wird so zu Sulfat oxidiert und coulometrisch detektiert. Die dabei auftretende pH-Änderung dient als Start- bzw. Stoppunkt für die coulometrische Detektion. Die Kontrolle der Methode erfolgte mit dem Euro Standard 877-1 (Furnace dust; BAS) mit einem Schwefelgehalt von 0,18% ± 0,01%.

Der Gesamt-Kohlenstoff wurde im Labor des Institutes für Abfallwirtschaft ebenfalls in einem Coulomat 702 bestimmt; die Messung erfolgte nach Verbrennung der Probe bei 950°C im Sauerstoffstrom mittels coulometrischer Titration.

Von jeder Probe wurde ein Parallelaufschluß gemacht und zusätzlich ein zertifizierter Standard ("BCS No. 382/1 BASIC SLAG", British Chemical Standards) mitanalysiert, um die Ergebnisse abzusichern. Als Referenz für die Quecksilberanalyse wurde noch zusätzlich SRM 1633a aufgeschlossen.

Stichprobenartig durchgeführte achtfache Aufschlüsse einzelner Schlacken dienten der Abteilung Abfallwirtschaft sowohl zum Vergleich der Ergebnisse des Umweltbundesamtes mit eigenen Messungen, als auch zur Überprüfung der Homogenisierung dieser Proben.

Um das Auftreten von Matrixinterferenzen bei der Atomemissionsmessung mit induktiv gekoppeltem Plasma ausschließen zu können, wurde bei einigen Proben und bei den zertifizierten Standards die Standardadditionsmethode nach DIN 38406 /Tl. 19 angewendet.

3.3.2 Filterstaubproben

Die Filterstaubproben wurden ebenfalls gleich in der MVA gewogen und in Polyethylensäcke verpackt; für die Bestimmung von Quecksilber wurde jeweils eine Parallelprobe sofort auf - 20° C gekühlt und in Kühltaschen transportiert.

Der Filterstaub wurde in der Achatscheibenschwingmühle analysenfein gemahlen und auf die gleiche Art analysiert wie unter 3.3.1 beschrieben.

Der zertifizierte Filterstaubstandard "CRM 176 City waste incineration ash " stammte vom Community Bureau of Reference, Brüssel.

Auch vom Filterstaub wurden einzelne Stichproben achtfach aufgeschlossen um den Erfolg der Homogenisierung zu überprüfen und die eigenen Analysenergebnisse mit denjenigen des Umweltbundesamtes zu vergleichen.

3.3.3 Abwasserproben

Die Abwasserproben wurden in Polyethylenflaschen abgefüllt, abfiltriert und für die Metallbestimmung mit Salpetersäure angesäuert.

Die Metallanalytik erfolgte auf die gleiche Weise wie unter 3.3.1 beschrieben.

Der Gesamt-Kohlenstoff wurde in einem Shimadzu TOC 500 Gerät bestimmt; die Proben wurden bei 680°C über einen Platinkatalysator verbrannt und das entstehende CO₂ mit nicht dispersivem Infrarot gemessen.

Die Sulfatbestimmung wurde auf einem HPLC-Gerät der Firma Hamilton durchgeführt; als Säule kam eine Polysphär ICAN zur Verwendung, die mobile Phase war eine 0,85 mmol Kaliumhydrogenphthalatlösung, die Temperatur betrug 40°C.

Phosphor wurde auf einem Technicon Auto Analyser nach nasser Veraschung mit Schwefelsäure-Perchlorsäure in Anwesenheit von Natriummolybdat photometrisch bestimmt (DIN 38405/Tl.11).

Chlorid wurde mit einer ionensensitiven Elektrode nach DIN 38405/Tl. 1 bestimmt.

3.3.4 Filterkuchen

Die Hälfte der Probenmenge wurde gewogen und 48 h bei 45°C getrocknet; die weitere Aufarbeitung und Analytik erfolgte wie unter 3.3.1 beschrieben.

Für die Bestimmung von Quecksilber wurde der Rest der Probenmenge feucht homogenisiert und danach ebenfalls auf die gleiche Art und Weise behandelt wie oben beschrieben.

3.4 Ergebnisse und Diskussion des Vorversuches

In diesem Abschnitt wird die statistische Auswertung der Analysenergebnisse, gegliedert nach den jeweils untersuchten Gütern, dargestellt. Zusätzlich werden die Meßergebnisse, die Ergebnisse der Standardadditionsmethode und der analysierten zertifizierten Standards diskutiert. Die gesamten Meßergebnisse befinden sich im Anhang.

3.4.1 Schlacke

Der Probeplan sah für die Schlacke ein Beprobung an drei Tagen ($a=3$) vor. Es wurden jeweils in zwei Stunden ($b=2$) (Vormittag und Nachmittag) 6 Proben ($c=6$) entnommen. Schließlich wurde eine Probe mehrmals nach ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht (Tab.36-39, S.A-1 - A-4). (Im allgemeinen wurden die Proben doppelt bestimmt $\rightarrow n=2$). Es gelten die Annahmen von Kapitel 3.1.

Im Folgenden werden die Varianzkomponenten, Mittelwerte und ihre Standardabweichungen, sowie das Konfidenzintervall ($\alpha=0,05$) für den Mittelwert präsentiert:

Cadmium		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0 ⁴	0
s_B^2	0,335	43
s_C^2	0,405	52
s_e^2	0,040	5
Mittelwert	2,165 mg/kgTS	Konfidenzintervall 2,165 $\pm$ 0,985 mg/kgTS ($\pm 45,9\%$)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,229 mg/kgTS	

⁴Negative Werte für Varianzkomponenten werden null gesetzt

Zink		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	33496	22
s_B^2	24069	15,8
s_C^2	82844	55
s_E^2	11531	7,6
Mittelwert	1554 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1554±572 mg/kgTS (±36,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	131 mg/kgTS	

Blei		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	118833	9,2
s_B^2	0	0
s_C^2	1133382	87,7
s_E^2	40633	3,2
Mittelwert	1809 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1809±938 mg/kgTS (±51,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	218 mg/kgTS	

Kupfer		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	63329	21
s_B^2	5888	2
s_C^2	210656	70
s_E^2	20850	7
Mittelwert	1463 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1463±723 mg/kgTS (±49,4%)
Standardabweichung des Mittelwertes	168 mg/kgTS	

Eisen		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	9424080	10,8
s_B^2	16101569	18,5
s_C^2	59504194	68,4
s_e^2	1943611	2,2
Mittelwert	49400 mg/kgTS	Konfidenzintervall 49400±11788 mg/kgTS (±23,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	2740 mg/kgTS	

Quecksilber		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0,006	0,9
s_B^2	0,021	3,4
s_C^2	0,598	95,3
s_e^2	0,002	0,4
Mittelwert	0,375 mg/kgTS	Konfidenzintervall 0,375±0,635 mg/kgTS (±169,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,148 mg/kgTS	

Phosphor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	45382	6
s_B^2	155727	20,8
s_C^2	533139	71,1
s_e^2	15139	2,0
Mittelwert	4557 mg/kgTS	Konfidenzintervall 45567±1019 mg/kgTS (±22,4%)
Standardabweichung des Mittelwertes	237 mg/kgTS	

Beim Kohlenstoff wurden zwischen 5 und 7 Meßwiederholungen durchgeführt, beim Schwefel gab es fehlende Meßwerte. Die Schätzung der Varianzkomponenten erfolgte mit Hilfe des Statistikpaketes SAS.

Kohlenstoff		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0,10	21
s_B^2	0	0
s_C^2	0,20	78,9
s_E^2	0	0
Mittelwert	1,83 %TS	Konfidenzintervall 1,83±0,60 %TS (±32,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,1 %TS	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0	0
s_B^2	0,03	46,4
s_C^2	0,04	52,2
s_E^2	0	0
Mittelwert	0,90 %TS	Konfidenzintervall 0,90±0,29 %TS (±32,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,07 %TS	

Der hohe Quecksilbergehalt der Probe S13 (Tab.36, S.A-1) weist auf eine punktuelle Quelle der Schlacke mit diesem Element hin, und ist für die große Varianz der Quecksilberproben der untersuchten Schlacke verantwortlich.

Der zertifizierte Schlackestandard BCS No 382/1 enthält von den hier zu untersuchenden Elementen nur Zink und Kupfer mit zertifizierten Konzentrationen, wobei die eigenen Ergebnisse bei Zink genau im Konfidenzintervall, bei Kupfer jedoch etwas darunter liegen (Tab.41, S.A-6).

Die Messung von Blei in der Schlacke erweist sich als sehr problematisch; nicht nur die eigenen Messungen, mit und ohne Standardaddition (Tab.42, S.A-7), sondern auch die Ergebnisse der einzelnen Labors die den BCS-Standard untersuchten differieren dermaßen, daß für Blei kein zertifizierter Wert angegeben werden konnte. Ob Matrixinterferenzen hierfür verantwortlich sind bleibt noch zu untersuchen.

3.4.2 Filterstaub

Die Beprobung des Filterstaubs erfolgte an drei ($a=3$) Tagen, zu jeweils zwei Stunden ($b=2$). In jeder Stunde wurden vier Proben ($c=4$) entnommen und mehrfach nach Stoffkonzentrationen untersucht (Tab.43u.44, S.A-8u.A-9) (im allgemeinen wurden Doppelbestimmungen durchgeführt $n=2$).

Cadmium		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0	0
s_B^2	1504	23
s_C^2	5015	76,8
s_e^2	10	0,2
Mittelwert	291 mg/kgTS	Konfidenzintervall 291±80 mg/kgTS (±27,4%)
Standardabweichung des Mittelwertes	19 mg/kgTS	

Zink		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	64701	1
s_B^2	0	0
s_C^2	6112639	92,9
s_e^2	405625	6,2
Mittelwert	13656 mg/kgTS	Konfidenzintervall 13656±2024 mg/kgTS (±14%)
Standardabweichung des Mittelwertes	470 mg/kgTS	

Blei		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0	0
s_B^2	0	0
s_C^2	1982708	99,1
s_e^2	17916	0,9
Mittelwert	5633 mg/kgTS	Konfidenzintervall 5633±200 mg/kgTS (±3,5%)
Standardabweichung des Mittelwertes	47 mg/kgTS	

Kupfer		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	926	6,1
s_B^2	0	0
s_C^2	12442	88,8
s_E^2	640	4,6
Mittelwert	849 mg/kgTS	Konfidenzintervall 849±90 mg/kgTS (±10,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	21 mg/kgTS	

Eisen		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	5299440	9,8
s_B^2	1938646	35,7
s_C^2	2686250	49,4
s_E^2	278750	5,1
Mittelwert	20908 mg/kgTS	Konfidenzintervall 20908±3381 mg/kgTS (±16,2%)
Standardabweichung des Mittelwertes	785 mg/kgTS	

Quecksilber		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	96,3	62
s_B^2	23,5	15,1
s_C^2	25,3	22,7
s_E^2	0,2	0,16
Mittelwert	27,7 mg/kgTS	Konfidenzintervall 27,7±26,3 mg/kgTS (±95,1%)
Standardabweichung des Mittelwertes	6,1 mg/kgTS	

F-Hg ⁵		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	141,4	72
s_B^2	14,1	7,2
s_C^2	37,1	19,1
s_E^2	1,5	0,8
Mittelwert	27,9 mg/kgTS	Konfidenzintervall 27,9±30,7 mg/kgTS (±109,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	7,1 mg/kgTS	

Phosphor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	44479	38,8
s_B^2	23003	20,1
s_C^2	34861	30,4
s_E^2	114635	10,7
Mittelwert	6777 mg/kgTS	Konfidenzintervall 6777±614 mg/kgTS (±9,1%)
Standardabweichung des Mittelwertes	143 mg/kgTS	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0,05	12
s_B^2	0,04	11,4
s_C^2	0,28	373,2
s_E^2	0,01	3,1
Mittelwert	4,80 %TS	Konfidenzintervall 4,80±0,80 %TS (±16,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,20 %TS	

Aus Tab. 43, S.A-8 und aus den obigen Werten für Quecksilber im Filterstaub ist zu entnehmen, daß sowohl Mittelwerte und Varianzkomponenten zwischen den zwei verschiedenen Probenahmemethoden keinen signifikanten Unterschied aufweisen. Es zeigt sich also, daß die Kühlung des Filterstaubes mit Trockeneis direkt nach der Entnahme keine signifikante Auswirkung auf den Quecksilbergehalt der Probe hat.

⁵Mit Trockeneis gekühlter Filterstaub

Die Standardadditionsmethode ergab bei den Elementen Cadmium, Zink, Blei und Eisen eine gute Übereinstimmung mit den ursprünglich gemessenen Konzentrationen (Tab.46, S.A-11). Lediglich bei Kupfer lag der mit Standardaddition gemessene Wert sowohl bei den Stichproben (Tab.45, S.A-10) als auch beim zertifizierten Filterstaub (Tab.47, S.A-12) höher als die in den untersuchten Proben ermittelte Konzentration. Kupfer liegt demnach als einziges der im Filterstaub gemessenen Elemente nicht im Konfidenzbereich des zertifizierten Standards; es ist wahrscheinlich, daß hierfür Matrixinterferenzen verantwortlich sind.

3.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse für Filterstaub und Schlacke

Die Varianzkomponentenanalyse zeigt, daß der Anteil an der Gesamtvarianz der auf den Einflußfaktor "Mehrfachbestimmung" ($\epsilon_{l[ijk]}$) zurückzuführen ist, im allgemeinen sehr klein ist. Durch die Probenaufbereitung scheint es zu einer guten Homogenisierung der einzelnen Proben zu kommen. Die Doppelbestimmung wird daher auch für den Hauptversuch als ausreichend betrachtet.

Die einflußreichsten Varianzkomponenten, sowohl für Filterstaub als auch für die Schlacke, stellen die Variationen zwischen den Proben ($C_{k[ij]}$) und zwischen den Stunden dar ($B_{j[i]}$). Eine Erhöhung der beprobten Stunden und der Proben führt möglicherweise zu einer Verkleinerung der Standardabweichung des Mittelwertes. Für das Konfidenzintervall des Mittelwertes wird sich dies, bei einem vertretbaren Aufwand an Proben, nur wenig auswirken. Der bestimmende Term für die Intervallbreite ist der Wert der t-Statistik mit Freiheitsgrad $a-1$ (Tab. 3). (a =Anzahl der beprobten Tage).

Tab. 2: Werte der t-Statistik bei verschiedenen Werten von a

a	t-Wert ($\alpha=0,975$)
2	12,706
3	4,303
4	3,182
5	2,776
6	2,571
7	2,447

Bei einem a von kleiner oder gleich 3, wie beim Hauptversuch geplant, ist dieser Wert sehr groß und bestimmt so die große Unsicherheit (großes Konfidenzintervall) der einzelnen Stoffkonzentrationen. Beim Quecksilber liefert die Streuung (Standardabweichung) des Mittelwertes der Tage zusätzlich einen großen Beitrag zur Unsicherheit. Dies ist allerdings auf zwei sehr starke Ausreißer zurückzuführen.

Um den Transferkoeffizienten über die Massen- und Stoffbilanz eines vorgegeben Zeitintervalles möglichst exakt zu bestimmen, sind gewisse Genauigkeitsanforde-

rungen an die Schätzgrößen der mittleren Konzentrationen bzw. Massen über den gewünschten Zeitraum zu stellen.

Festzustellen ist, daß diese Genauigkeitsanforderungen für den Schätzwert von Jahresmittelwerten einer Müllverbrennungsanlage bei einer Beprobung an zwei oder drei Tagen nicht erfüllt werden können. Die Anzahl der Tagesstichproben ist zu klein.

Zusätzlich müssen möglicherweise saisonale Schwankungen in der Müllzusammensetzung berücksichtigt werden, da es zu einer Unter- bzw. Überschätzung der Stoffkonzentration kommen kann.

Will man die Schätzwerte für einen kurzen Zeitraum (3 aufeinanderfolgende Tage) ermitteln, so lassen wir in der Folge die Tageseffekte in der Modellgleichung unberücksichtigt. Ausgehend von der Tatsache, daß die Schätzung der Tageskomponenten kleine Werte ergeben hat und das alle Tage beprobt werden, scheint dies ein guter Ansatz zu sein. Das zu Grunde liegende Modell ist nun ein hierarchisches Modell mit zwei Faktoren (Stunden, die beprobt werden, und Proben innerhalb der Stunden). Mit Hilfe dieses Modells wird im Kapitel 4.5 die Anzahl der Proben für den Hauptversuch bestimmt. Nimmt man an, daß die Transferkoeffizienten keinen saisonalen und verbrennungsspezifischen Schwankungen unterliegen, so kann eine Dreitagesstichprobe zur Bestimmung der Transferkoeffizienten herangezogen werden. Zur Überprüfung dieser Annahmen wird im Hauptversuch der Vergleich zwischen den Transferkoeffizienten von "reinem" Hausmüll und von Systemmüll vorgenommen.

3.4.4 Abwasser

Der Stoffstrom von Phosphor, Kohlenstoff, Cadmium, Zink, Blei, Kupfer, Eisen und Quecksilber in das Abwasser stellt weniger als 1% des jeweiligen gesamten Stoffflusses dar (Abb.4 und 5) und wird deshalb für die weitere Stoffbilanz nicht berücksichtigt. Für Schwefel und Chlor ergaben sich folgende Ergebnisse (Tab.48, S.A-13) (aufgrund der Einfachbestimmung fehlt bei Schwefel ein Faktor).

Chlor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	1531633	86
s_B^2	207729	11,8
s_C^2	243223	1,4
s_E^2	478	0
Mittelwert	12311 mg/l	Konfidenzintervall 12311±3180 mg/l (±26%)
Standardabweichung des Mittelwertes	739 mg/l	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_A^2	0	0
s_B^2	73,8	9
s_C^2	744	91
Mittelwert	302,4 mg/l	302,4±28,3 mg/l (±9,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	3,5 mg/l	

3.4.5 Filterkuchen

In den Zeitraum des Vorversuches fielen nur zwei Entleerungen der Kammerfilterpresse, so daß nur zwei Proben des Filterkuchens genommen werden konnten (Stoffkonzentrationen Filterkuchen: *Tab.49, S.A-14*). Die Mittelwerte der Ergebnisse, die für eine provisorische Stoffflußberechnung herangezogen wurden, sind deshalb auch nicht sehr aussagekräftig. Dennoch läßt sich erkennen, daß abgesehen von Cadmium, Schwefel und vor allem Quecksilber höchstwahrscheinlich keines der untersuchten Elemente im Filterkuchen zu mehr als 1% des jeweiligen Gesamtstoffflusses beiträgt (*Abb.4 und 5*).

Die Eisengehalte des Filterkuchens verstehen sich abzüglich des für die Fällung zugesetzten Eisen(III)chlorids.

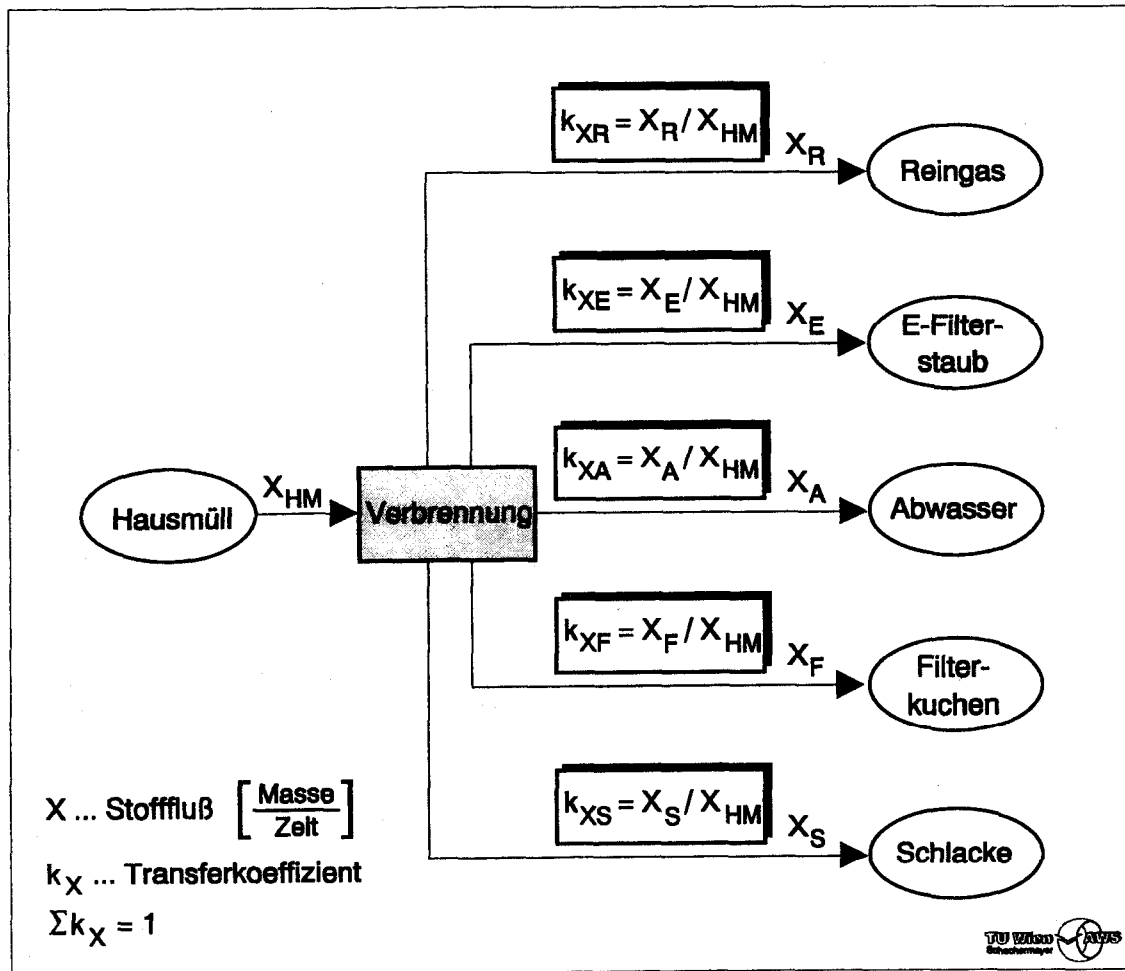
Die Messung des Gesamt-Kohlenstoffs durch Verbrennung bei 950°C ergab auf Grund des hohen Schwefelgehaltes des Filterkuchens keine repräsentativen Ergebnisse.

3.5 Provisorische Stoffflüsse und Transferkoeffizienten

Aus den Mittelwerten der untersuchten Stoffgehalte von Filterstaub, Schlacke, Abwasser und Filterkuchen, aus den von den Heizbetrieben zur Verfügung gestellten Reingasgehalten und den aus der Geschäftsjahresbilanz 1991/1992 entnommenen Güterflüssen von Filterstaub, Schlacke, Abwasser, Filterkuchen und Reingas wurden die provisorischen Stoffflüsse und Transferkoeffizienten der bisher untersuchten Elemente berechnet (*Tab.50-58, S.A-15 - A-19*).

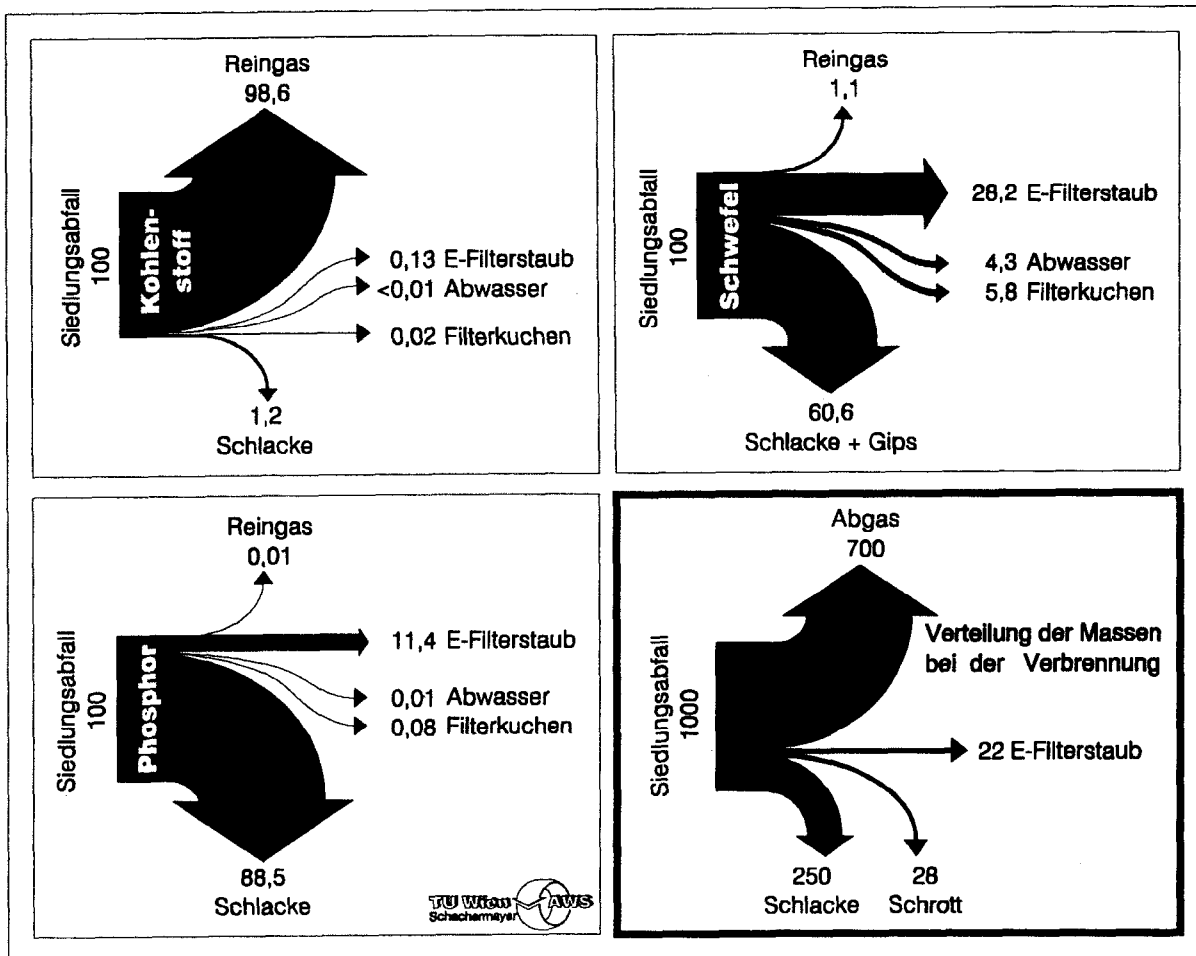
Eine Transferfunktion beschreibt den Transport und die Transformation eines Elementes während eines Prozesses; die Verteilung der hier untersuchten Elemente im Hausmüll während der Verbrennung auf deren Produkte wird in Abbildung 4 und 5 mittels der Transferkoeffizienten dargestellt.

Abb. 4: Die Verteilung eines Elementes X im Hausmüll HM während der Verbrennung auf deren Produkte Reingas R , Elektrofilterstaub E , Abwasser A , Filterkuchen F , und Schlacke S .



Die in der Folge abgebildeten provisorischen Transferkoeffizienten stellen die Resultate der Stoffflußanalyse über den Zeitraum des Vorversuches dar; ob sie sich mit der Zeit und mit der Müllzusammensetzung verändern, wird im Hauptversuch ermittelt werden.

Abb. 5: Vorversuch: Transferkoeffizienten der untersuchten Nicht-Metalle und Verteilung der Massen in g/kg verbranntem Systemmüll

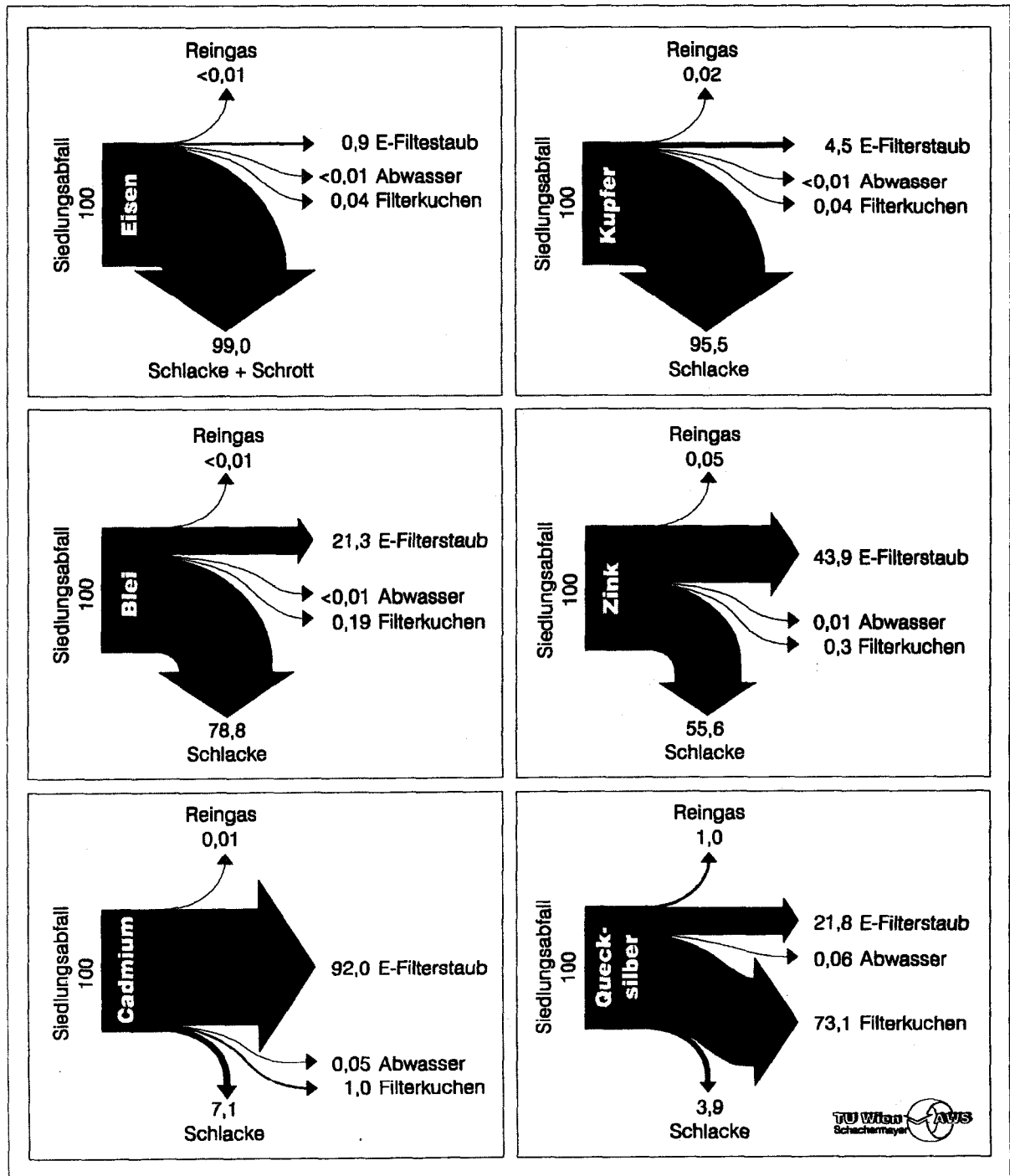


Die Verteilung ist eine Funktion der physikalisch-chemischen Eigenschaften eines Elementes.

Kohlenstoff, der gasförmige Oxide bildet, befindet sich hauptsächlich als CO_2 im Reingas.

Ebenso bildet **Schwefel** bei der Verbrennung leichtflüchtige Oxide, und zwar hauptsächlich SO_2 ; bei dem in der Spittelau angewandten Rauchgasreinigungsverfahren wird der Schwefel letztendlich als Gips ausgefällt und als Suspension in die Schlacke rückgeführt. Die tatsächliche Verteilung des Schwefels auf Schlacke und Rauchgas bzw. Rauchgasreinigungsprodukte im Verbrennungssystem der Spittelau kann daher erst durch eine separate Analyse von Gips und Schlacke, wie sie im Hauptversuch durchgeführt werden wird, ermittelt werden.

Abb. 5: Vorversuch: Transferkoeffizienten der untersuchten Metalle



Phosphor verbleibt zu fast 90 % in der Schlacke.

Quecksilber und **Cadmium** verdampfen bei der Verbrennung zu einem hohen Prozentsatz, und gelangen, dampfförmig und auf submikroskopischen Partikeln konzentriert, in den Elektrofilter wo sie, je nach Partikelgröße, weniger gut oder besser abgeschieden werden. Wie aus dem Stoffflußdiagramm für Quecksilber zu ersehen ist,

gelangt dieses Element nach der Rauchgaswäsche zu über 70% in den Filterkuchen, wogegen Cadmium sich zu über 90% in der Elektrofilterasche anreichert.

Metalle mit niedererem Dampfdruck wie **Blei** und **Zink** werden besser in der Schlacke zurückgehalten und sind demgemäß im Elektrofilterstaub in geringeren Konzentrationen enthalten.

Das lithophile **Eisen** verbleibt fast zur Gänze (99%) in der Schlacke und das etwas flüchtigere **Kupfer** zeigt ein ähnliches Verhalten.

Im Abwasser befinden sich, abgesehen von Schwefel, Cadmium und Blei alle anderen hier untersuchten Elemente zu $\leq 0,01\%$.

4. Planung des Hauptversuches

Mit freundlicher Unterstützung von Herrn DI Zechner von der Firma Austrian Energy AE wurde gemeinsam mit der Betriebsleitung der Heizbetriebe Wien folgendes Konzept für den Hauptversuch beschlossen:

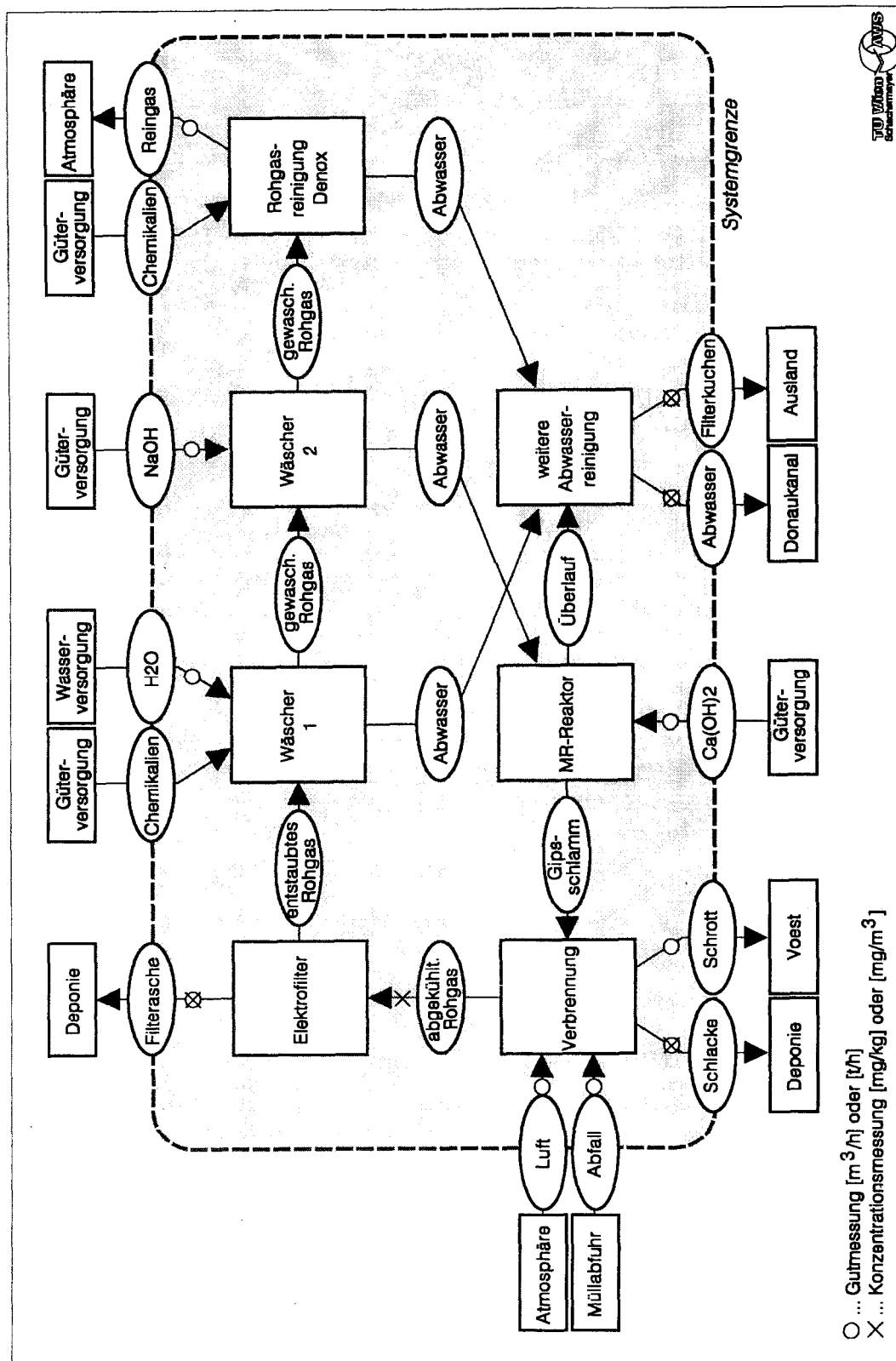
4.1 Massenbestimmung der zu bilanzierenden Güter

- Der **Wasserverbrauch** wird während des Versuchszeitraumes aufgezeichnet.
- Die **Müllmasse** wird während des Versuchszeitraumes mit einer Seilwaage am Kran bestimmt.
- Die **Zuluft zur Verbrennung** kann während des Versuchszeitraumes kontinuierlich in der Warte aufgezeichnet werden.
- Die Masse der Rauchgasreinigung zugeführten **Chemikalien** wird abgelesen bzw. berechnet.
- Die Masse der anfallenden **Schlacke** wird während des Versuchszeitraumes beim Abtransport durch Wiegen des Fahrzeuges auf einer Brückenwaage vor und nach der Beladung bestimmt.
- Die **Elektrofilterasche** wird während des Versuchszeitraumes vom Elektrofilter direkt in ein Silofahrzeug überführt und über eine Brückenwaage gewogen.
- Der anfallende **Schrott** wird in Mulden aufgefangen und gewogen.

- Die Masse des **Filterkuchens** wird durch Entleerung der Kammerfilterpresse vor Beginn und nach Beendigung des Versuches bestimmt.
- Das Volumen des **Reingases** wird mit einem Prandtl'schen Staurohr am Ende des Kamins gemessen; zusätzlich werden die Temperatur, der CO₂-Gehalt und die Feuchtigkeit des Reingases bestimmt.
- Die **Abwassermasse** wird während des Versuchszeitraumes aufgezeichnet.

Wie auch der Abb. 7 zu entnehmen ist ergeben sich in Summe 11 Stellen an denen die Massen der einzelnen Güter bestimmt werden.

Abb. 6: Systemanalyse (2) der Müllverbrennungsanlage



4.2 Durchführung des Versuches mit "reinem" Hausmüll

Es mußte zunächst festgestellt werden, welche der Müllfahrzeuge, die die Spittelau beliefern, ausschließlich Haushaltungen entsorgen.

Im Gespräch mit einem leitenden Beamten der MA 48 stellte sich heraus, daß diejenigen Müllfahrzeuge, die nur eine Entleerungsvorrichtung für 120 l Behälter haben und deren Routen in die Außenbezirke Wiens führen, zu 90% "reinen" Hausmüll transportieren. Derzeit wird der Inhalt dieser Fahrzeuge von Mitarbeitern der Heizbetriebe inspiziert um festzustellen, ob mit dem angelieferten Material allein der Betrieb der Verbrennungsanlage gewährleistet werden kann.

Außerdem muß der Materialbedarf der Anlage für die Dauer des Versuches mit "reinem" Hausmüll gedeckt sein; laut MA 48 besteht die Möglichkeit, an diesen Tagen die Müllfahrzeuge der geeigneten Routen, die normalerweise die zweite Müllverbrennungsanlage Wiens, den Flötzersteig, anfahren, zur Spittelau umzudirigieren.

4.3 Zeitlicher Rahmen

Unter Berücksichtigung aller geplanten Untersuchungen, vor allem der Massenbestimmung der zu bilanzierenden Güter (siehe 4.1), wird die Probennahme der Produkte der Verbrennung von Siedlungsabfall bzw. Hausmüll in den letzten beiden Septemberwochen jeweils von Mittwoch bis Freitag durchgeführt.

4.4 Bestimmung der Probeanzahl für Filterstaub, Schlacke und Abwasser aus den Ergebnissen des Vorversuchs in einem Modell ohne Tageseffekte

Das Modell zur Analyse der Varianzen ohne Einbeziehung der Tageseffekte (Siehe Seite 23) lautet folgendermaßen:

$$Y_{jkl} = \mu + B_j + C_{j[k]} + \varepsilon_{l[jk]} \quad \text{für} \begin{cases} j = 1, \dots, b \\ k = 1, \dots, c \\ l = 1, \dots, n \end{cases} \quad (8)$$

Es gelten die selben Annahmen wie in Kapitel 3.1. Die Varianztafel hat nun folgendes Aussehen:

Tab. 3: Varianztafel des hierarchischen Modells mit zufälligen Effekten (3 Faktoren)

Variations- ursache	Freiheits- grade	Summe der Quadrate	Mittlere Quadrat- summe(MS)	Erwartungswert E(MS)
B_i	$(b-1)$	$SSB = \sum_j^n cn(\bar{Y}_{j..} - \bar{Y}_{...})^2$	$MSB = SSB/(b-1)$	$cn\sigma_B^2 + n\sigma_C^2 + \sigma_\epsilon^2$
$C_{k(i)}$	$b(c-1)$	$SSC = \sum_j^n \sum_k^c n(\bar{Y}_{jk.} - \bar{Y}_{j..})^2$	$MSC = SSC/b(c-1)$	$n\sigma_C^2 + \sigma_\epsilon^2$
$E_{l(i,k)}$	$bc(n-1)$	$SSE = \sum_j^n \sum_k^c \sum_l^n (Y_{jkl} - \bar{Y}_{jk.})^2$	$MSE = SSE/bc(n-1)$	σ_ϵ^2
Gesamt	$bcn-1$	$SSG = SSB + SSC + SSE$		

Die Varianzkomponenten werden folgendermaßen geschätzt:

$$\begin{aligned}
 s_\epsilon^2 &= MSE \\
 s_C^2 &= (MSC - MSE) / n \\
 s_B^2 &= (MSB - MSC) / cn
 \end{aligned} \tag{9}$$

Es gilt

$$\text{Var}(\bar{Y}) = \frac{s_B^2}{b} + \frac{s_C^2}{bc} + \frac{s_\epsilon^2}{bcn} = \frac{MSB}{bcn} = S_{\bar{Y}}^2. \tag{10}$$

Das Konfidenzintervall lautet nun:

$$[\bar{Y} - t_{b-1; 1-\alpha/2} S_{\bar{Y}}; \bar{Y} + t_{b-1; 1-\alpha/2} S_{\bar{Y}}] \tag{11}$$

Ziel des Vorversuches war es, diejenige Stichprobengröße zu ermitteln, welche es zuläßt den Mittelwert der Stoffkonzentrationen innerhalb eines $1-\alpha$ Konfidenzintervalles vorgegebener Größe zu ermitteln. α wird mit 0.05 festgelegt und das Intervall soll die Breite von 20% des Mittelwertes nicht überschreiten. Da die Varianzkomponentenanalyse zeigt, daß die Meßwiederholungen ein geringer Einfluß auf die Gesamtvarianz haben, setzen wir $n=2$. Die Varianzkomponenten schätzen wir aus den $b \cdot c \cdot n$ Messungen des Vorversuches (Modell ohne Tageseffekte).

Bei $\alpha=0,05$ und einer prozentualen Genauigkeit von $\pm 10\%$ vom Mittelwert, schätzen wir b und c aus:

$$\begin{aligned}
 t_{b-1,0,975} \cdot S_Y &\leq \frac{\bar{Y}}{10} \\
 \Leftrightarrow t_{b-1,0,975} \cdot \sqrt{\frac{s_b^2}{b} + \frac{s_c^2}{bc} + \frac{s_e^2}{bc^2}} &\leq \frac{\bar{Y}}{10} \\
 \Leftrightarrow c &\geq \frac{t_{b-1,0,975}^2 \cdot \left(\frac{s_c^2}{b} + \frac{s_e^2}{b^2}\right)}{\frac{\bar{Y}^2}{100} - t_{b-1,0,975}^2 \cdot \frac{s_b^2}{b}}
 \end{aligned} \tag{12}$$

Gesucht ist diejenige Kombination von b und c die es mit vertretbarem Aufwand ermöglicht Stoffkonzentrationen innerhalb einer gewissen Genauigkeit zu ermitteln. Ergibt sich bei gegebenem b ein negatives c so kann das Konfidenzintervall bei diesen gegebenem b nicht eingehalten werden. Grund dafür ist der zu starke Einfluß der Stundenvvariation auf die Gesamtvariation. Nur eine Erhöhung der Wiederholungen (Vergrößerung von b) auf dieser Stufe führt zu einer signifikanten Verkleinerung des Intervalls.

4.4.1 Ergebnisse Schlacke

Für die Schlacke gilt nun: $b=6$, $c=6$, $n=2$.

Cadmium		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,298	40,1
s_C^2	0,405	54,5
s_e^2	0,040	5,4
Mittelwert	2,165 mg/kgTS	Konfidenzintervall 2,16±0,638 mg/kgTS (±29,4%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,248 mg/kgTS	

Zink		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	50866	35
s_C^2	82844	57
s_e^2	11531	7,9
Mittelwert	1554 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1554±269 mg/kgTS (±17,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	105 mg/kgTS	

Blei		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0	0
s_C^2	1133382	97
s_e^2	40693	3,5
Mittelwert	1809 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1809± 396 mg/kgTS (±21,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	154 mg/kgTS	

Kupfer		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	56551	19,6
s_C^2	210656	73,1
s_e^2	20850	7,2
Mittelwert	1463 mg/kgTS	Konfidenzintervall 1463±321 mg/kgTS (±21,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	125 mg/kgTS	

Eisen		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	23640833	27,7
s_C^2	59504194	69,9
s_E^2	1943611	2,28
Mittelwert	49400 mg/kgTS	Konfidenzintervall 49400±6095 mg/kgTS (±12,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	2371 mg/kgTS	

Quecksilber		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,026	4,17
s_C^2	0,598	95,5
s_E^2	0,002	0,3
Mittelwert	0,375 mg/kgTS	Konfidenzintervall 0,375±0,369 mg/kgTS (±98,5%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,142 mg/kgTS	

Phosphor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	192032	25,9
s_C^2	533139	72
s_E^2	15139	2,0
Mittelwert	4557 mg/kgTS	Konfidenzintervall 4557,0±557,6 mg/kgTS (±12,23%)
Standardabweichung des Mittelwertes	217 mg/kgTS	

Kohlenstoff		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,04	17,5
s_C^2	0,20	82,5
s_E^2	0	0
Mittelwert	1,83 %TS	Konfidenzintervall 1,83±0,23 %TS (±12,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,09 %TS	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,03	42,7
s_C^2	0,04	55,8
s_e^2	0	0
Mittelwert	0,90 %TS	Konfidenzintervall 0,90±0,19 %TS (±21,4%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,08 %TS	

Aus methodischen Gründen konnten Chlor und Fluor nur in wenigen Proben analysiert werden. Es ergaben sich folgende mittlere Konzentrationen und Konfidenzintervalle:

Chlor		
Mittelwert	0,32 %TS	Konfidenzintervall 0,32±0,05 %TS (±12,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,02 %TS	

Fluor		
Mittelwert	0,04 %TS	Konfidenzintervall 0,04±0,007 %TS (±15,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,003 %TS	

Im folgenden werden für alle Elemente verschiedene Kombinationen von b (Proben der Stunden) und c (Proben innerhalb der Stunden), welche zu dem gewünschten Konfidenzintervall führen, angegeben. Da Fluor und Chlor nur in einigen Proben analysiert wurde, konnte die Berechnung für diese Elemente nicht durchgeführt werden.

Tab. 4: Kombinationen von b und c zur Einhaltung der festgesetzten Breite(±10%) des 95% Konfidenzintervalls für die mittlere Stoffkonzentration des angegebenen Elements in der Schlacke

b	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	b
Cd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	34	10	6	5	4	3	3	2	2	2	c
Pb	218	90	55	39	31	25	21	19	16	15	13	12	11	11	9	9	8	8	c
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	108	29	17	12	10	8	7	6	c
Fe	-	-	-	-	13	6	4	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	c
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
P	-	-	-	-	11	6	4	3	3	2	2	2	2	2	1	1	1	1	c
C	-	-	-	-	35	26	12	8	6	5	4	4	3	3	3	3	2	2	c
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	63	15	9	6	c

4.4.2 Resultate Filterstaub

Cadmium		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	815	19,6
s_C^2	5015	80,3
s_e^2	10	0,2
Mittelwert	291 mg/kgTS	Konfidenzintervall 291±52 mg/kgTS (±18%)
Standardabweichung des Mittelwertes	20 mg/kgTS	

Zink		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0	0
s_C^2	6112639	93,8
s_e^2	405625	6,2
Mittelwert	13656 mg/kgTS	Konfidenzintervall 13656±1173 mg/kgTS (±8,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	457 mg/kgTS	

Blei		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0	0
s_C^2	1982708	99,1
s_e^2	17917	0,9
Mittelwert	5633 mg/kgTS	Konfidenzintervall 5633,3±375,4 mg/kgTS (±6,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	146 mg/kgTS	

Kupfer		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0	0
s_C^2	12442	95,1
s_e^2	640	4,9
Mittelwert	849 mg/kgTS	Konfidenzintervall 849±41 mg/kgTS (±4,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	16 mg/kgTS	

Eisen		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	2362198	44,3
s_C^2	2686250	50,4
s_e^2	278750	5,2
Mittelwert	20908 mg/kgTS	Konfidenzintervall 20908±1839 mg/kgTS (±8,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	715 mg/kgTS	

Quecksilber		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	100,5	73,9
s_C^2	35,3	35,9
s_e^2	0,2	0,2
Mittelwert	27,7 mg/kgTS	Konfidenzintervall 27,7±11,0 mg/kgTS (±39,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	4,3 mg/kgTS	

F-Hg		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	127,2	76,7
s_C^2	37,1	22,4
s_e^2	1,5	0,9
Mittelwert	27,9 mg/kgTS	Konfidenzintervall 27,9±12,3 mg/kgTS (±44%)
Standardabweichung des Mittelwertes	4,8 mg/kgTS	

Phosphor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	58587	55,4
s_C^2	34861	32,0
s_e^2	12292	11,6
Mittelwert	6777 mg/kgTS	Konfidenzintervall 6777,1±275,4 mg/kgTS (±4,1%)
Standardabweichung des Mittelwertes	107 mg/kgTS	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,08	21,8
s_C^2	0,28	75
s_e^2	0,01	3,1
Mittelwert	4,83 %TS	4,83±0,41 %TS (±8,5%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,16 %TS	

Im folgenden werden für alle Elemente verschiedene Kombinationen von b (Proben der Stunden) und c (Proben innerhalb der Stunden), welche zu dem gewünschten Konfidenzintervall führen, angegeben.

Tab. 5: Kombinationen von b und c zur Einhaltung der festgesetzten Breite($\pm 10\%$) des 95% Konfidenzintervalls für die mittlere Stoffkonzentration des angegebenen Elements im Filterstaub

b	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	b
Cd	-	-	-	-	29	13	9	6	5	4	4	3	3	3	3	2	2	2	c
Zn	21	9	6	4	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1	c
Pb	39	16	10	7	6	5	4	4	3	3	3	3	2	2	2	2	2	2	c
Cu	11	5	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	c
Fe	-	-	6	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	c
Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
F-Hg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	c
P	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	c
S	-	24	4	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	c

4.4.3 Ergebnisse für das Abwasser

Für das Abwasser wurden zur Bestimmung des Probeplanes die Elemente Schwefel und Chlor herangezogen. Alle anderen Elemente haben einen sehr kleinen Transferkoeffizienten, und weisen daher im Vergleich zum Filterstaub bzw. zur Schlacke einen vernachlässigbaren Stoffstrom auf. Es wurde für beide Elemente eine Varianzkomponentenanalyse durchgeführt. Für Schwefel reduziert sich auf Grund der fehlenden Doppelbestimmung der Proben das Modell auf zwei Effekte.

Chlor		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	1433035	98
s_C^2	24323	2
s_e^2	478	0
Mittelwert	12311 mg/l	12311 $\pm$ 1259 mg/l ($\pm 10,2\%$)
Standardabweichung des Mittelwertes	490 mg/l	

Schwefel		
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0	0
s_{C+e}^2	744	100
Mittelwert	302 mg/l	302 $\pm$ 14 mg/l ($\pm 4,7\%$)
Standardabweichung des Mittelwertes	6 mg/l	

Im folgenden werden die Kombinationen von b (Proben der Stunden) und c (Proben innerhalb der Stunden) angegeben, welche das geforderte Konfidenzintervall einhalten:

Tab. 7: Kombinationen von b und c zur Einhaltung der festgesetzten Breite ($\pm 10\%$) des 95% Konfidenzintervalls für die mittlere Stoffkonzentration des angegebenen Elements im Abwasser

b	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	b
Cl	-	-	-	-	1	1	1	1	1	1	1	c
S	8	3	2	2	1	1	1	1	1	1	1	c

4.4.4 Interpretation und Versuchsplan für den Hauptversuch

Die Varianzkomponentenanalyse zeigt, daß sowohl die beiden Einflußfaktoren Stunde, und Probe innerhalb der Stunde wichtig für die Gesamtvarianz sind. Die unterste Stufe (Doppelbestimmung der Probe) ist von untergeordneter Bedeutung. Eine Mehrfachbestimmung (>2) erscheint daher für den Hauptversuch nicht zielführend.

Um die mittlere Stoffkonzentrationen innerhalb einer gewissen Sicherheit (Konfidenz) bestimmen zu können, ist eine gewisse Probeanzahl notwendig. Die Tabellen 5 und 6 mit den geschätzten Werten für die Kombination von beprobten Stunden und entnommenen Proben pro Stunde zeigen sowohl für Schlacke und Filterstaub einen ähnlichen Verlauf. Eine große Anzahl von beprobten Stunden, bei jeweils doppelter Beprobung auf den anderen Ebenen (Proben innerhalb der Stunden, Doppelbestimmung) erscheint die ideale Kombination. Grund ist sicherlich die starke Abhängigkeit des Konfidenzintervalls von der Anzahl b der beprobten Stunden. Das Konfidenzintervall hängt mit $1/\sqrt{b}$ und durch den Wert der t-Statistik zum Freiheitsgrad b-1 von diesem Wert ab.

Sowohl für die Schlacke als auch für den Filterstaub erscheint eine Probeanzahl zur entsprechend genauen Bestimmung der mittleren Stoffkonzentration von Quecksilber innerhalb des finanziellen Rahmens dieses Projektes unmöglich. In der Schlacke gilt selbiges für die Elemente Cadmium, Blei, Kupfer und Schwefel, beim Filterstaub für Quecksilber. Aus den Tabellen 5 und 6 ist ersichtlich, daß bei der Schlacke eine Beprobung von 19 Stunden und beim Filterstaub eine von 15 Stunden notwendig ist um die vorgegebene Konfidenz für die anderen Elemente einzuhalten. Das ergibt insgesamt 38 Proben für die Schlacke und 30 Proben für den Filterstaub.

Um möglicherweise eine Verbesserung der Konfidenz zu erreichen, könnte eine Homogenisierung der Proben innerhalb der Stunden vorgenommen werden. Vorgeschlagen wird eine mechanische Mischung (Zementmischer) von einer vorgegebenen Anzahl von Proben einer Stunde mit darauffolgender Entnahme von zwei Proben. Da aus keinem Vorexperiment ersichtlich ist, ob und wie es zu einer Verbesserung des Konfidenzintervalls (Verkleinerung der Varianzkomponente der Proben innerhalb der Stun-

den) kommen könnte, sollte bei der Planung davon ausgegangen werden, daß es zu keiner Verbesserung kommt.

Beim Abwasser ergibt sich aus dem Vorversuch für beide Elemente ein sehr enges Konfidenzintervall. Aufgrund dieser Intervalle und der errechneten Kombinationen für b und c soll die Probeanzahl von 24 des Vorversuches beibehalten werden. Analog den Probenplänen des Filterstaubs und der Schlacke sollen jeweils Doppelbestimmungen vorgenommen werden. Dies bedeutet eine Beprobung von 12 Stunden mit jeweils 2 Proben pro Stunde.

4.5 Bestimmung der Probeanzahl für den Filterkuchen und den Gips-schlamm

Die Probenanzahl für den Filterkuchen konnte auf Grund des wenig aussagekräftigen Vorversuches (siehe 3.4.5) nicht über ein statistisches Modell berechnet werden. Die Probenahmeprozedur wird so festgelegt, daß aus der Gesamtmasse des anfallenden Filterkuchens 30 Proben genommen werden.

Laut mündlicher Mitteilung eines Mitarbeiters von der Firma Austrian Energy AE ist eine Beprobung des Gipsschlammes auf Grund seiner Verweilzeit im MR-Reaktor erst am zweiten Versuchstag sinnvoll; es wird eine Beprobung von 5 Stunden mit jeweils 2 Proben pro Stunde festgesetzt.

5. Durchführung des Hauptversuches

In diesem Kapitel wird zunächst beschrieben, wie die Massen der Inputgüter Abfall, Luft, Natronlauge, Kalk, Wasser und die Massen der Outputgüter Schlacke, Schrott, Elektrofilterasche, Abwasser, Reingas und Filterkuchen gemessen bzw. statistisch abgeschätzt wurden; die Schwierigkeiten, die sich in der Praxis bei der Massenbestimmung der jeweiligen Güter ergaben, werden in jedem Fall einzeln dargestellt. Es erfolgt eine Gegenüberstellung der Ergebnisse der Massenbestimmungen des Versuchszeitraumes 1, in dem "reiner" Hausmüll verbrannt wurde, mit den Ergebnissen des Versuchszeitraumes 2, in dem Systemmüll verbrannt wurde; es wird eine Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage für beide Versuchszeiträume erstellt. Darauf folgend wird die Probennahme der einzelnen Outputgüter zur Bestimmung der mittleren Stoffkonzentrationen beschrieben; auch hierbei wird auf die in der Praxis aufgetretenen Schwierigkeiten hingewiesen. In den nachfolgenden Abschnitten wird auf die Probenaufbereitung und Analytik, sowie die statistische Auswertung der Analysenergebnisse eingegangen.

5.1 Massenbestimmung der Güterströme

Die Güterströme sind im allgemeinen nicht direkt meßbar. Sie werden über Gleichungen berechnet. Dabei werden die arithmetischen Mittel der einzelnen Parameter eingesetzt. Die Unsicherheiten (Konfidenzintervalle) können nur über Näherungsformeln bestimmt werden. Im Folgenden wird das Fehlerfortpflanzungsgesetz zur approximativen Berechnung der Varianz herangezogen (7).

$$\text{Var}[f(x_1, x_2, \dots, x_n)] \approx \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \text{Var}(x_i) + 2 \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \text{cov}(x_i, x_j) \quad (13)$$

Dabei wird Unabhängigkeit der einzelnen Parameter vorausgesetzt (Kovarianzterme werden null gesetzt). Mit den so errechneten Varianzen wird über folgende Formel ein approximatives 100(1- α)% Konfidenzintervall berechnet:

$$f(x_1, \dots, x_n) - Z_{1-\alpha/2} \sqrt{\text{Var}(f(x_1, \dots, x_n))} \leq \mu \leq f(x_1, \dots, x_n) + Z_{1-\alpha/2} \sqrt{\text{Var}(f(x_1, \dots, x_n))} \quad (14)$$

Dabei ist Z_p das p-Quantil der Standardnormalverteilung. Im vorliegenden Fall wird ein $\alpha=0,05$ angenommen und es wird im allgemeinen gerundet ($\approx 2\sigma$).

Liegt nur eine Intervallschätzung des Streubereiches vor, wird eine Best- und Worstcaseanalyse vorgenommen. Die Massen der Outputfraktionen im Versuchszeitraum wurden über Wägungen (Meßgenauigkeit im Bereich von $\sim \pm 50 \text{ kg}^1$) bestimmt. Es zeigt sich, daß bei der Gültigkeit dieses Genauigkeitsbereiches die Unsicherheit der

¹ mündliche Mitteilung

Schätzung der Gesamtmasse unterhalb von 1% liegt. Im folgenden wird sie bei Anwendung von (13) vernachlässigt. Es wurde daher mit einem Massenwert gerechnet.

Die Gewichtsaufzeichnungen bzw. Volumsbestimmungen der einzelnen Güter befinden sich im Anhang; sie beziehen sich stets auf die Feuchtsubstanz.

5.1.1 Inputgüter der Müllverbrennungsanlage

– Müllinput

"reiner" Hausmüll (Versuchszeitraum 1; Tab.59 u.Tab.60, S. A-20 u. A-21): die über gekennzeichnete Fahrzeuge mit einer Entleerungsvorrichtung für 120 l - Behälter angelieferte Abfallmasse wurde auf einer Brückenwaage gewogen und separat im Müllbunker gelagert. Ursprünglich war geplant, die in den Trichter der Beschickungsschurre des Rostes aufgegebene Abfallmasse direkt mit einer Seilwaage am Kran zu bestimmen; dies ließ sich jedoch nicht verwirklichen, da die Waage schon beim ersten Wägeversuch zu Bruch ging.

Um sicherzugehen, daß die während des Versuchszeitraums gezogenen Proben von Schlacke, Filterstaub, Abwasser und Filterkuchen repräsentativ für den verbrannten Müll sind, wurde die Anlage bereits 5 Stunden vor Versuchsbeginn mit dem angelieferten Hausmüll beschickt. Die nach der Versuchsdauer von 48 Stunden übriggebliebene Abfallmasse mußte mit Hilfe der Müllbunkerabmessungen abgeschätzt werden.

Die gewogene angelieferte Abfallmasse betrug $2.380 \text{ t} \pm 50 \text{ t}$ ($\pm 50 \text{ kg/Wägung}$)¹. Nach Ablauf der 48 Stunden Versuchsdauer verblieb im Müllbunker ein Rest des angelieferten Mülls dessen Masse folgendermaßen abgeschätzt wurde: Müllmasse(t) = Bunkerbreite (12m) x halbe Bunkerbänge ($15\text{m} \pm 2\text{m}$) x Müllschüttdichte ($0,6\text{t/m}^3 \pm 30\%$) x Müllhöhe ($2,5\text{m} \pm 20\%$) = $270 \text{ t} \pm 180 \text{ t}^2$. Der geschätzte Schwankungsbereich des in 53 Stunden verbrannten Mülls liegt demnach zwischen maximal 2.330 t und minimal 1.880 t. Da die stündliche Anzahl der Greiferfüllungen, die in den Trichter der Aufgabeschurre gelangten, innerhalb des Versuchszeitraumes konstant war (Tab.:61, S. A-22; Mittelwert 15 Greifer/h, Varianz des Mittelwertes 0,06), konnte angenommen werden, daß die pro Stunde verbrannte Müllmenge während der 53 Stunden relativ konstant blieb; die Gesamtmenge wurde daher auf 48 h umgerechnet. Die Schätzung ergibt, daß **während der Versuchsdauer von 48 Stunden eine maximale Müllmasse von 2.110 t bzw. 44 t/h und eine minimale Müllmasse von 1.700 t bzw. 36 t/h**³ verbrannt wurde.

Systemmüll (Versuchszeitraum 2): die im zweiten Versuchszeitraum verbrannte mittlere Müllmasse wurde über den Mittelwert der in den Jahren 1991, 1992 und 1993 in

² Die halbe Intervallbreite wurde als arithmetisches Mittel der oberen und unteren Abweichung vom Mittelwert angegeben

³ Es wurde auf Tonnen gerundet.

den Monaten September, Oktober und November verbrannten Müllmassen (Quelle: Müll-Rückstandsbilanzen der HBW) abgeschätzt (Tab.62, S. A-23), wobei sich folgende Schätzung ergab: es wurden $33\text{ t/h} \pm 1\text{ t/h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $1.590\text{ t} \pm 50\text{ t}$ in 48 Stunden verbrannt. Die während der Versuchsdauer von 48 Stunden geschätzte maximal verbrannte Müllmasse beträgt 1.640 t bzw. 34 t/h und eine minimale Müllmasse von 1.540 t bzw. 32t/h verbrannt.

Für den Versuchszeitraum 2 war eine separate Erfassung der in den 48 Stunden verbrannten Abfallmasse nicht durchführbar, da weder eine Kennzeichnung der anliefernden Fahrzeuge, noch eine separate Ablagerung im Müllbunker stattfand.

- Zuluft

Die Zuluftmasse setzt sich aus der zugeführten Primär- und Sekundärluftmasse zusammen. Die beiden Linien zugeführten Luftmassen wurden während des Versuchszeitraums in der Warte der Müllverbrennungsanlage kontinuierlich aufgezeichnet. Zur Abschätzung der Zuluftmasse wurden 14 Meßwerte in jeweils 3,5 stündlichen Abständen herangezogen (Tab.63, S. A-24).

"reiner" Hausmüll: die aufgezeichneten Werte des Zuluftflusses haben einen Mittelwert von $139.300\text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.200\text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $6.687.000\text{ Nm}^3 \pm 162.000\text{ Nm}^3$ ($\approx 2\sigma$) in 48 h; dies entspricht bei ρ_{Luft} : $1,2928\text{ kg/Nm}^3$ $180.100\text{ kg/h} \pm 4.100\text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $8.645.000\text{ kg} \pm 209.400\text{ kg}$ in 48 h.

Systemmüll: die aufgezeichneten Werte des Zuluftflusses haben einen Mittelwert von $125.300\text{ Nm}^3/\text{h} \pm 2.600\text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $6.031.900\text{ Nm}^3 \pm 133.600\text{ Nm}^3$ ($\approx 2\sigma$) in 48 h; dies entspricht bei ρ_{Luft} : $1,2928\text{ kg/Nm}^3$ $162.000\text{ kg/h} \pm 3.400\text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $7.800.000\text{ kg} \pm 173.000\text{ kg}$ in 48 h.

- Natronlauge (Tab.64, S. A-25)

"reiner" Hausmüll: die zugeführte Masse an Natronlauge wurde am Vorratsbehälter abgelesen. Die Berechnung des Gesamtverbrauches in 48 Stunden ergab $6.100\text{ kg} \pm 400\text{ kg}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $127\text{ kg/h} \pm 8\text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: die zugeführte Masse an Natronlauge wurde am Vorratsbehälter abgelesen. Die Berechnung des Gesamtverbrauches in 48 Stunden ergab $5.940\text{ kg} \pm 1.200\text{ kg}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $124\text{ kg/h} \pm 26\text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$).

- Kalk (Tab.64, S. A-25)

"reiner" Hausmüll und Systemmüll: die während 48 Stunden zugesetzte Kalkmasse wurde anhand der aufgezeichneten Kalkansätze berechnet; sie beläuft sich auf 9.000 kg $\pm$ 900 kg geschätzter Fehler (mündliche Mitteilung HBW) bzw. 188 kg/h $\pm$ 19 kg/h.

– **Wasserzufuhr** (Tab.65, S. A-26)

"reiner" Hausmüll: die Wasserzufuhr zur gesamten Anlage wurde tagsüber in fünfminütigen Abständen an einer Wasseruhr in m³/h abgelesen. Der Mittelwert der Ableseungen betrug 24,3m³/h $\pm$ 1,2m³/h ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: die Wasserzufuhr zur gesamten Anlage wurde tagsüber in fünfminütigen Abständen an einer Wasseruhr in m³/h abgelesen. Der Mittelwert der Ableseungen betrug 25,2m³/h $\pm$ 1,2 m³/h ($\approx 2\sigma$).

5.1.2 Outputgüter der Müllverbrennungsanlage

– **Schlacke- und Schrott** (Tab.66, S. A-27)

Die Masse der anfallenden Schlacke und des im Magnetabscheider abgetrennten Schrotts wurde während des Versuchszeitraumes beim Abtransport durch Wiegen der Fahrzeuge auf einer Brückenwaage vor und nach der Beladung bestimmt.

"reiner" Hausmüll: das gemessene Gewicht der Schlacke betrug 442.700 kg $\pm$ 1.800 kg ($\pm$ 50 kg/Wägung) in 48 Stunden bzw. 9.200 kg/h $\pm$ 38 kg/h.
Das gemessene Gewicht des Schrotts betrug 53.350 kg $\pm$ 1.000 kg ($\pm$ 50 kg/Wägung) in 48 Stunden bzw. 1.100 kg/h $\pm$ 20 kg/h.

Systemmüll: das gemessene Gewicht der Schlacke betrug 382.000 kg $\pm$ 1.700 kg ($\pm$ 50 kg/Wägung) in 48 Stunden bzw. 10.100 kg/h $\pm$ 35 kg/h.
Das gemessene Gewicht des Schrotts betrug 51.500 kg $\pm$ 1.100 kg ($\pm$ 50 kg/Wägung) in 48 Stunden bzw. 1.070 kg/h $\pm$ 20 kg/h.

– **Elektrofilterstaub** (Tab.66, S. A-27)

Der Elektrofilterstaub wurde wie geplant während des Versuchszeitraumes vom Elektrofilter direkt in ein Silofahrzeug überführt und über eine Brückenwaage gewogen.

"reiner" Hausmüll: das gemessene Gewicht des Filterstaubs betrug $46.450 \text{ kg} \pm 200 \text{ kg}$ ($\pm 50 \text{ kg/Wägung}$) in 48 Stunden, bzw. $970 \text{ kg/h} \pm 4 \text{ kg/h}$.

Systemmüll: das gemessene Gewicht des Filterstaubs betrug $35.750 \text{ kg} \pm 200 \text{ kg}$ ($\pm 50 \text{ kg/Wägung}$) in 48 Stunden, bzw. $750 \text{ kg/h} \pm 4 \text{ kg/h}$.

– **Abwasser** (Tab.67, S. A-28)

Da der aus der Verbrennungsanlage ausgeschleuste Abwasserfluß kontinuierlich mit Hilfe einer Wasseruhr (in m^3/h) gemessen und über den gesamten Versuchszeitraum aufgezeichnet werden konnte, wurde zur Berechnung auf die vorliegenden Daten zurückgegriffen.

"reiner" Hausmüll: der Mittelwert der Abwassermasse belief sich in 48 Stunden auf $667 \text{ m}^3 \pm 44 \text{ m}^3$ ($\approx 2\sigma$), bzw. auf $13,9 \text{ m}^3/\text{h} \pm 0,9 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: der Mittelwert der Abwassermasse belief sich in 48 Stunden auf $677 \text{ m}^3 \pm 31 \text{ m}^3$ ($\approx 2\sigma$), bzw. auf $14,1 \text{ m}^3/\text{h} \pm 0,7 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$).

– **Reingas**

Schwierigkeiten: Es wurde versucht, den Reingasfluß im Kamin der Müllverbrennungsanlage mittels Prandtl'schem Staurohr zu messen; die Reingasgeschwindigkeit schwankte jedoch während der ersten beiden Versuchstage zwischen $15,5 \text{ m/s}$ und $2,6 \text{ m/s}$ und während der zweiten Meßperiode zwischen $20,6 \text{ m/s}$ und $4,3 \text{ m/s}$ (Tab.68, S. A-29), sodaß die berechneten Reingasflüsse nicht als repräsentativ gelten können. Wodurch die Schwankungen der Gasgeschwindigkeit verursacht wurden konnte nicht geklärt werden; auch das sog. Rußblasen (Reinigung von Anlagenteilen mit Druckluft) fiel zeitlich nicht mit einem Anstieg der Gasgeschwindigkeit zusammen. Deshalb wurde für die Berechnung der Reingasmenge die von der Müllverbrennungsanlage während des Versuchszeitraums kontinuierlich aufgezeichnete Rohgasmenge vor der Quenche herangezogen. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß für die Regelung der Verbrennungsanlage die Bestimmung der Rauchgasmasse von untergeordneter Bedeutung ist und deshalb nur ungenau über eine vom TÜV erstellte Gleichung berechnet wird. Dazu wird vom Druckunterschied des Rauchgases vor und nach der nassen Rauchgasreinigung über eine Regressionsfunktion auf den Volumenstrom des feuchten Rauchgases geschlossen; die ermittelte Rauchgasmasse stellt somit eine über Regression abgeleitete Größe dar. Zur Abschätzung der Rohgasmenge wurden 14 Meßwerte in jeweils 3,5 stündlichen Abständen herangezogen (Tab.63, S. A-24).

"reiner" Hausmüll: ausgehend von der mittleren Rohgasmasse vor Quenche (Tab. 63, S.A-24), der abgelesenen zugeführten Frischwassermasse (Tab. 65, S. A-26) und der

ebenfalls in der Warte über den Versuchszeitraum aufgezeichneten Abwassermasse (Tab.67, S. A28), läßt sich die mittlere Reingasmenge berechnen.

- mittlerer Rohgasgesamtfluß vor Quenche: $175.400 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.000 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$
bzw. für $p_{\text{Reingasfeucht}}$: $1,2197 \text{ kg/Nm}^3$ (Tab.69, S.A-30): $213.900 \text{ kg/h} \pm 4.900 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$
- zugeführter mittlere Frischwasserfluß : $24.300 \text{ kg/h} \pm 1200 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$
- mittlere Abwasserfluß: $13.900 \text{ kg/h} \pm 1.000 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$.

Es verdampfen daher in der Quenche im Mittel $10.400 \text{ kg/h} \pm 1.600 \text{ kg/h H}_2\text{O}$ ($\approx 2\sigma$). Dies ergibt mit der Normdichte von Wasserdampf $\rho = 0,8038 \text{ kg/Nm}^3$ $12.940 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 1.300 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$ Wasserdampf und einen mittleren Reingasfluß von $188.300 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.400 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$ bzw. $9.038.400 \text{ Nm}^3 \pm 211.200 \text{ Nm}^3$ in 48 h.

Systemmüll: ausgehend von der Rohgasmasse vor Quenche (Tab.63, S.A-24), der abgelesenen zugeführten Frischwassermasse (Tab.65, S. A-26) und der ebenfalls in der Warte über den Versuchszeitraum aufgezeichneten Abwassermasse (Tab.67, S.A-28), läßt sich die Reingasmasse berechnen.

- mittlere Rohgasgesamtfluß vor Quenche: $161.800 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.600 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$
bzw. für $p_{\text{Reingasfeucht}}$: $1,2248 \text{ kg/Nm}^3$ (Tab.70, S. A-31): $198.200 \text{ kg/h} \pm 4.500 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$
- zugeführter mittlerer Frischwasserfluß: $25.200 \text{ kg/h} \pm 1.200 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$
- mittlere Abwasserfluß: $14.100 \text{ kg/h} \pm 600 \text{ kg/h} (\approx 2\sigma)$

Es verdampfen daher in der Quench im Mittel $11.000 \text{ kg/h} \pm 1300 \text{ kg/h H}_2\text{O} (\approx 2\sigma)$. Dies ergibt mit der Normdichte von Wasserdampf $\rho = 0,8038 \text{ kg/Nm}^3$ $13.700 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 1.600 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$ Wasserdampf und einen mittleren Reingasfluß von $175.500 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.000 \text{ Nm}^3/\text{h} (\approx 2\sigma)$ bzw. $8.424.000 \text{ Nm}^3 \pm 192.000 \text{ Nm}^3$ in 48 h.

- Filterkuchen

Schwierigkeiten: die geplante Einzelwägung der jeweils anfallenden Masse konnte nicht durchgeführt werden, da eine Abtrennung von der bereits im Bunker vorhandenen Filterkuchenmasse nicht möglich war; teilweise war auch der Wassergehalt des Filterkuchens so hoch, daß das Produkt in fast flüssigem Zustand anfiel und mit Wasser abgespült wurde.

Zur Massenabschätzung wurde deshalb ein Mittelwert von anfallender Filterkuchenmasse von $1,4 \text{ kg/t}$ Müll herangezogen, der, laut mündlicher Auskunft der HBW, relativ konstant sein soll; in der Folge wurde mit diesem einen Wert gerechnet.

"reiner" Hausmüll: die geschätzte Filterkuchenmasse beträgt demnach in 48 Stunden maximal 2.800 kg bzw. 59 kg/h und minimal 2.520 kg bzw. 53 kg/h .

Systemmüll: die geschätzte Filterkuchenmasse beträgt demnach in 48 Stunden maximal 2.300 kg bzw. 48 kg/h und minimal 2.160 kg bzw. 45 kg/h.

- Gipsschlamm

Eine Massenbestimmung des Gipsschlammes konnte aus verfahrenstechnischen Gründen nicht durchgeführt werden.

5.1.3 Güterbilanz der Müllverbrennungsanlage

Die Güterbilanzen der Müllverbrennungsanlage für "reinen" Hausmüll und Systemmüll werden sowohl mit auf Feucht- als auch auf Trockensubstanz bezogenen Ergebnissen erstellt, da die in der Folge berechneten Stoffkonzentrationen, zur besseren Vergleichbarkeit mit in der Literatur angegebenen Konzentrationswerten, die sich stets auf die Trockensubstanz beziehen, auch auf die Trockensubstanz bezogen werden. Zur Berechnung der Trockensubstanz der einzelnen Güter wurde der Wassergehalt gemessen bzw. berechnet.

- Wassergehalt der Zuluft

Von der Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik wurden die gewünschten Luftdruck- und Dampfdruckwerte für beide Versuchszeiträume zur Verfügung gestellt (Tab. 71, S. A-32); der Wassergehalt x der Zuluft wurde folgendermaßen berechnet:

$x = R_L/R_D \cdot p_D/p_L$, wobei

R_LGaskonstante von Luft

R_D Gaskonstante von Wasserdampf

p_D Dampfdruck

p_L Luftdruck

"reiner" Hausmüll: der mittlere Wassergehalt der Zuluft betrug 1,1 Vol% $\pm$ 0,38 Vol% ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: der mittlere Wassergehalt der Zuluft betrug 1,5 Vol% $\pm$ 0,06 Vol% ($\approx 2\sigma$).

– Wassergehalt des Reingases

Der Wassergehalt des Reingases wurde gravimetrisch bestimmt; ein definiertes Volumen des Reingases wurde durch eine mit trockenem Silikagel gefüllte Flasche geleitet und aus der Gewichts Differenz der Flasche vor und nach Durchleiten des Gases der Wasseranteil des Reingases (Tab.81, S. A-42) berechnet.

"reiner" Hausmüll: der mittlere Wassergehalt des Reingases beträgt $20,7 \text{ Vol\%} \pm 0,9 \text{ Vol\%}$ ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: der mittlere Wassergehalt des Reingases beträgt $19,8 \text{ Vol\%} \pm 0,9 \text{ Vol\%}$ ($\approx 2\sigma$).

– Wassergehalt des "reinen" Hausmülls

Der mittlere Wassergehalt des Reingases beträgt $20,7 \text{ Vol\%} \pm 0,9 \text{ Vol\%}$ ($\approx 2\sigma$), der mittlere feuchte Volumenfluß $188.300 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$); der mittlere trockene Reingasfluß beläuft sich demgemäß auf $149.300 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.800 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$). Da der Volumensunterschied zum Zustand vor der nassen Rauchgasreinigung nur auf der Masse an zugeführtem Wasserdampf beruht, errechnet sich bei einem mittleren Rohgasfluß von $175400 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$) feucht vor der Quenche der von den Inputgütern Zuluft und Müll stammende mittlere Wasserdampffluß zu $26.100 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 5500 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $21.000 \text{ kg/h} \pm 4.400 \text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) Wasser bei $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8038 \text{ kg/Nm}^3$; das heißt, der mittlere Wassergehalt des Rohgases beträgt $14,9 \text{ Vol\%} \pm 3,1 \text{ Vol\%}$ ($\approx 2\sigma$). Da der Wasserinput über die Zuluft 1.500 kg/h ausmacht, beläuft sich der aus dem Müll stammende mittlere Wasserfluß auf $19.500 \text{ kg/h} \pm 4.400 \text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) Wasser; er setzt sich einerseits aus dem im Müll direkt enthaltenen Wasser (Wassergehalt) und andererseits aus dem bei der Verbrennung durch die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser entstehenden Anteil zusammen. Bei einem Müllinput von maximal 44 t/h bzw. minimal 36 t/h und bei einem der Literatur (1) entnommenen H - Gehalt Systemmüll von $2,3 \text{ Gew.\%}$ errechnet sich der Wassergehalt des Mülls zu $18 \text{ \%}$ minimal und $42 \text{ \%}$ maximal.⁴

– Wassergehalt des Systemmülls

Der mittlere Wassergehalt des Reingases beträgt $19,8 \text{ Vol\%} \pm 0,9 \text{ Vol\%}$ ($\approx 2\sigma$), der mittlere feuchte Volumenfluß $175.500 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$); der trockene mittlere Reingasfluß beläuft sich demgemäß auf $140.800 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$). Da der Volumensunterschied zum Zustand vor der nassen Rauchgasreinigung nur auf der

⁴ Die Abschätzung der Intervalle beruht auf einer Best- and Worstcaseannahme

Masse an zugeführtem Wasserdampf beruht, errechnet sich bei einem mittleren Rohgasfluß von $161.800 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ feucht vor der Quenche der von den Inputgütern Zuluft und Müll stammende mittlere Wasserdampffluß zu $21.030 \text{ Nm}^3/\text{h} \pm 3.400 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ($\approx 2\sigma$) bzw. $16.900 \text{ kg/h} \pm 2.700 \text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) Wasser bei $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,8038 \text{ kg/Nm}^3$; das heißt, der mittlere Wassergehalt des Rohgases beträgt $13 \text{ Vol}\% \pm 3,1 \text{ Vol}\%$ ($\approx 2\sigma$). Da der Wassereintrag über die Zuluft 1.500 kg/h ausmacht, beläuft sich der aus dem Müll stammende mittlere Wasserfluß auf $15.400 \text{ kg/h} \pm 2.700 \text{ kg/h}$ ($\approx 2\sigma$) Wasser; sie setzt sich einerseits aus dem im Müll direkt enthaltenen Wasser (Wassergehalt) und andererseits aus dem bei der Verbrennung durch die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser entstehenden Anteil zusammen. Bei einem Müllinput von maximal 34 t/h bzw. minimal 33 t/h und bei einem der Literatur (1) entnommenen H - Gehalt Systemmüll von $2,3 \text{ Gew.}\%$ errechnet sich der Wassergehalt des Mülls zu 17% minimal und 34% maximal.

– Wassergehalt der Schlacke

Der Wassergehalt der Schlacke wurde durch Wägung der Proben vor und nach der Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 45°C bestimmt. (Tab.85, S. A-46)

"reiner" Hausmüll: der mittlere Wassergehalt der Schlacke beträgt $14,9 \text{ Vol}\% \pm 0,39 \text{ Vol}\%$ ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: der mittlere Wassergehalt der Schlacke beträgt $10,9 \text{ Vol}\% \pm 0,23 \text{ Vol}\%$ ($\approx 2\sigma$).

– Wassergehalt des Filterkuchens

Der Wassergehalt des Filterkuchens wurde durch Wägung der Proben vor und nach der Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 45°C bestimmt (Tab.79, S. A-40).

"reiner" Hausmüll: der mittlere Wassergehalt des Filterkuchens beträgt $33,9 \text{ Vol}\% \pm 0,39 \text{ Vol}\%$ ($\approx 2\sigma$).

Systemmüll: der mittlere Wassergehalt des Filterkuchens beträgt $10,9 \text{ Vol}\% \pm 0,23 \text{ Vol}\%$ ($\approx 2\sigma$).

Tab.1: Güterbilanz "reiner" Hausmüll

	Gut	mittlere Masse feucht	mittlere Masse trocken	Minimum trocken	Maximum trocken
Input	"Hausmüll"	1.920 t	1.340 t TS	1.000 t TS	1.730 t TS
	Zuluft	8.644.900 kg	6.613.000 Nm ³ _{tr}	6.453.000 Nm ³ _{tr}	6.773.000 Nm ³ _{tr}
	Wasserzufuhr	1.170 m ³	1.170 m ³	1.110 m ³	1.220 m ³
	Kalk	9.000 kg	9.000 kg	8.100 kg	9.900 kg
	Natronlauge	6.100 kg	6.100 kg	5.700 kg	6.500 kg
Output	Schlacke	442.700 kg	376.700 kg TS	372.200 kg TS	381.200 kg TS
	Schrott	53.350 kg	53.350 kg TS	52.350 kg TS	54.350 kg TS
	Elektrofilterstaub	46.450 kg	46.450 kg TS	46.250 kg TS	46.650 kg TS
	Reingas	11.024.140 kg	7.166.400 Nm ³ _{tr}	6.984.000 Nm ³ _{tr}	7.348.800 Nm ³ _{tr}
	Filterkuchen	2.660 kg	1.760 kg TS	1.650 kg TS	1.870 kg TS
	Abwasser	670 m ³	670 m ³	620 m ³	720 m ³

Die mittlere Gesamtmasse der feuchten Inputgüter beträgt 11.750.000 kg, die der feuchten Outputgüter 12.239.260 kg; $\Delta = 489.260$ kg bzw. 4,0%, bezogen auf die Masse der Outputgüter.

Tab.2: Güterbilanz Systemmüll

	Gut	mittlere Masse feucht	mittlere Masse trocken	Minimum trocken	Maximum trocken
Input	Systemmüll	1.610 t	1.190 t TS	1.050 t TS	1.360 t TS
	Zuluft	7.798.050 kg	5.966.000 Nm ³ _{tr}	5.833.000 Nm ³ _{tr}	6.098.000 Nm ³ _{tr}
	Wasserzufuhr	1.210 m ³	1.210 m ³	1.150 m ³	1.270 m ³
	Kalk	9.000 kg	9.000 kg	8.100 kg	9.900 kg
	Natronlauge	5.940 kg	5.940 kg	4.740 kg	7.140 kg
Output	Schlacke	382.000 kg	340.400 kg TS	336.900 kg TS	343.800 kg TS
	Schrott	51.500 kg	51.500 kg TS	50.400 kg TS	52.600 kg TS
	Elektrofilterstaub	35.750 kg	35.750 kg TS	35.550 kg TS	35.950 kg TS
	Reingas	10.317.700 kg	6.758.400 Nm ³ _{tr}	6.595.200 Nm ³ _{tr}	6.921.600 Nm ³ _{tr}
	Filterkuchen	2.230 kg	1.480 kg TS	1.410 kg TS	1.550 kg TS
	Abwasser	680 m ³	680 m ³	650 m ³	710 m ³

Die mittlere Gesamtmasse der feuchten Inputgüter beträgt 10.632.990 kg, die der feuchten Outputgüter 11.469.180 kg; $\Delta = 836.190$ kg bzw. 7,3%, bezogen auf die Masse der Outputgüter.

Abb. 1: Güterbilanz "reiner" Hausmüll

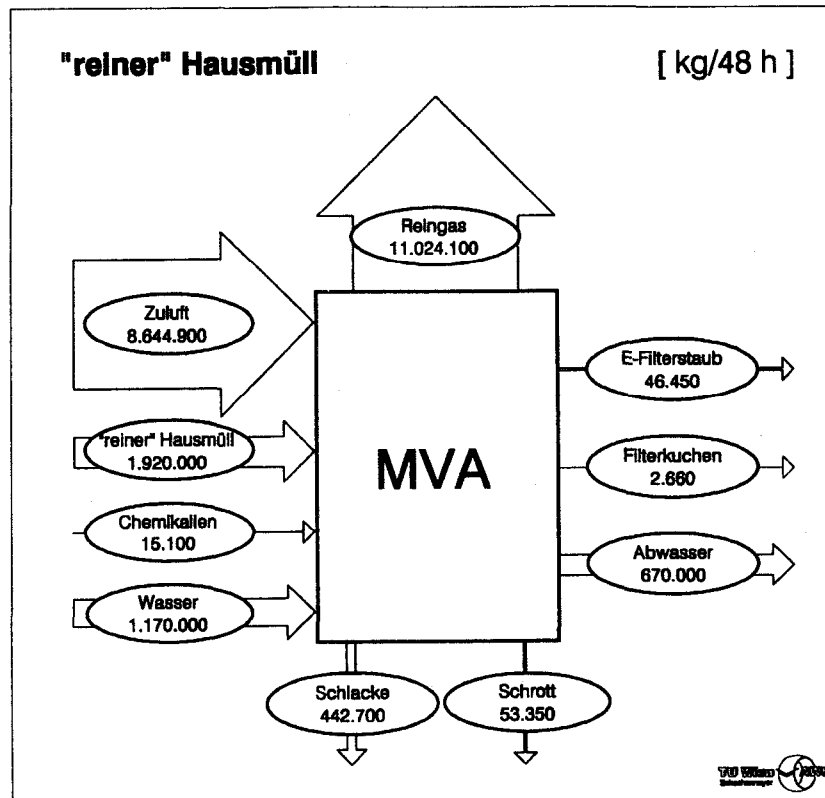


Abb. 2: Güterbilanz Systemmüll

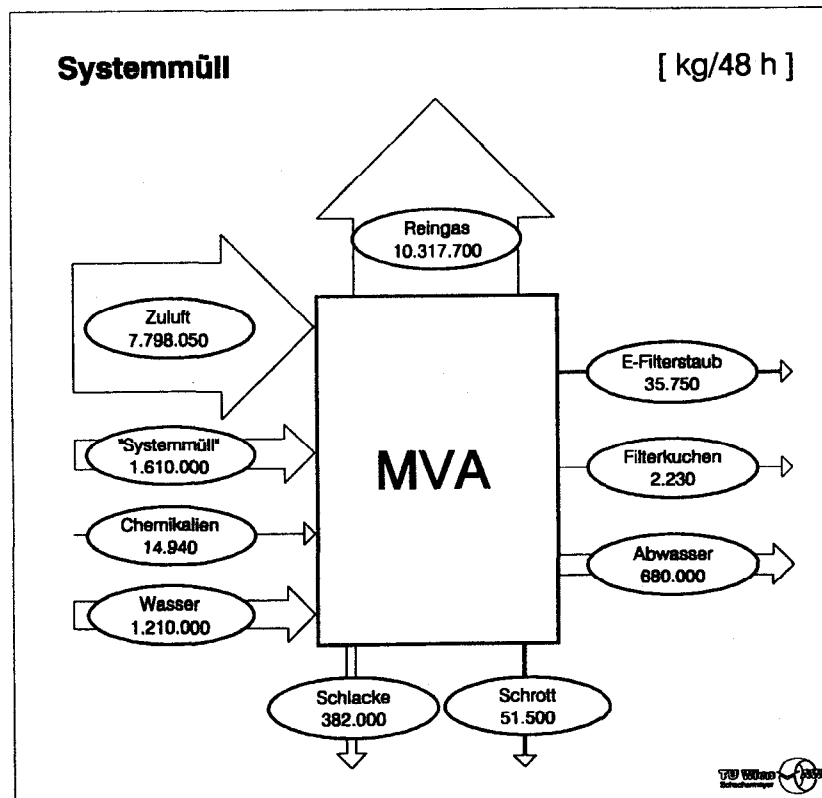
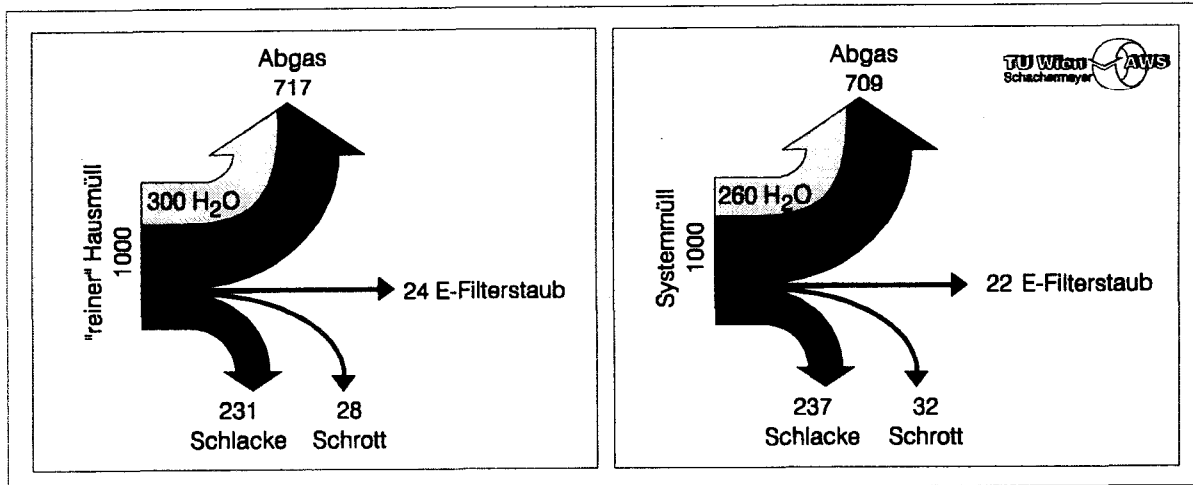


Abb. 3: Massenverteilung bei der Verbrennung in g/kg
"reinem" Hausmüll bzw. Systemmüll

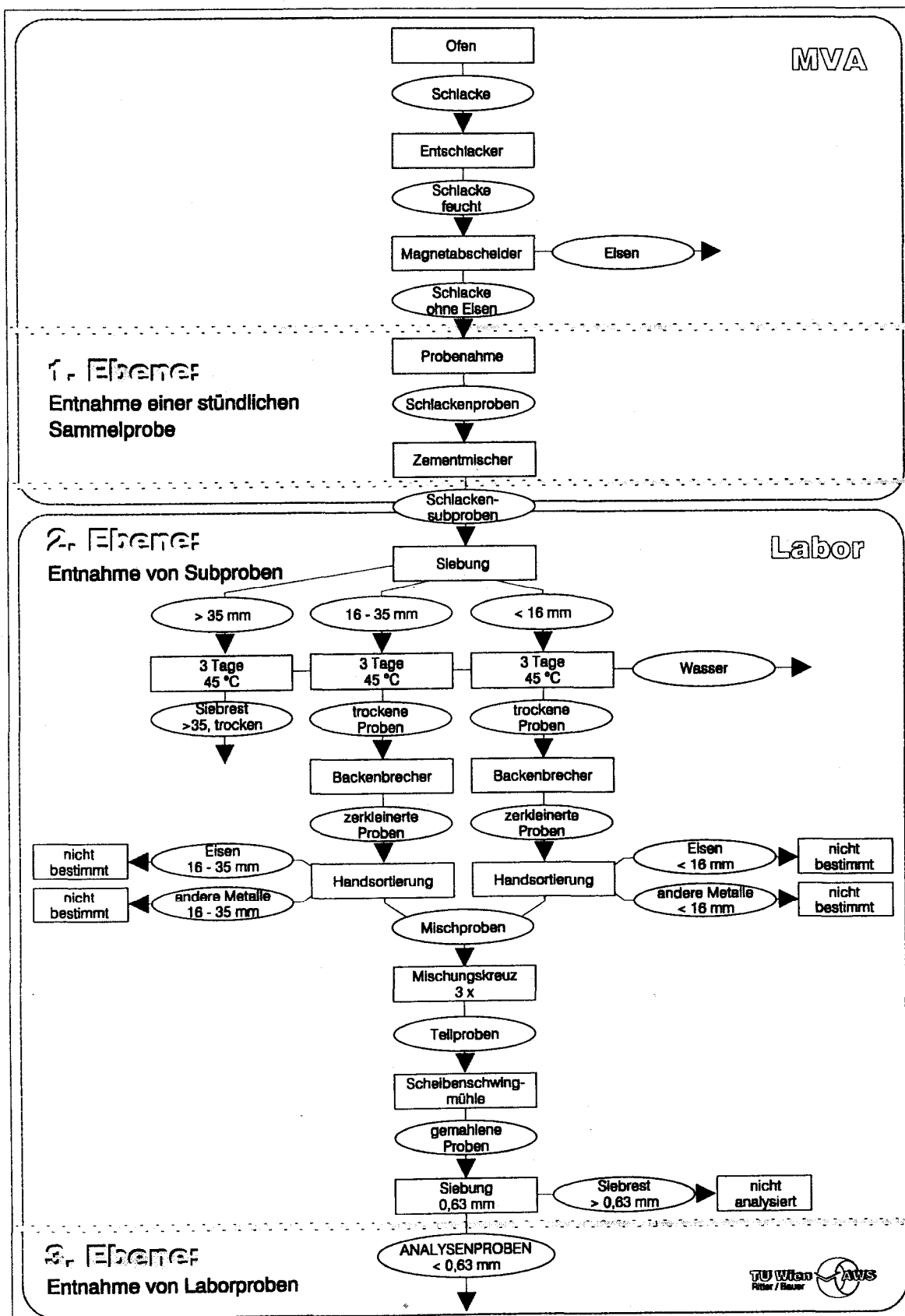


5.2 Probenahme der Güter zur Bestimmung der mittleren Stoffkonzentrationen und der Varianzkomponenten

Die Probenentnahmestellen in der Müllverbrennungsanlage waren aus praktischen Gründen mit denen des Vorversuches ident.

Die **Schlacke** wurde nach dem Magnetabscheider vor dem Austrag in den Schlackebunker direkt vom Förderband entnommen; sie wurde, wie geplant, in beiden Versuchszeiträumen jeweils 19 Stunden lang beprobt, wobei jede Stunde 5 Proben von je ca. 2 kg mechanisch gemischt wurden; dem Gemisch wurden nach Ablauf jeder Stunde zwei Proben (Schlackensubproben) entnommen, sodaß sich insgesamt eine Probenanzahl von 38 Schlackensubproben pro Versuchszeitraum ergab. Im Unterschied zum Vorversuch wurden im Hauptversuch stellvertretend für einen Zeitraum von einer Stunde nicht mehrere Einzelproben genommen, sondern aus Einzelproben eine Sammelprobe gefertigt. Möglicherweise könnte es auf Grund der Homogenisierung (Mischung) zu einer Varianzverkleinerung auf dieser Ebene kommen. Die Probenahme der Schlacke ist in Abbildung 11 dargestellt. Die verschiedenen Einflußfaktoren (hierarchischen Ebenen) sind herausgestrichen.

Abb. 4: Probenahme und Aufbereitung der Schlacke mit den 3 hierarchischen Ebenen des Varianzkomponentenmodells



Bei dieser Probenahmeprozedur ergab sich die Schwierigkeit, daß große Schlackenbestandteile wie z.B. Steine, Ziegel, Zementstücke etc. nicht miterfaßt werden konnten; eine geeignete Lösung zur Erfassung der gesamten Größenfraktionen der Schlacke, wie z.B. ihre Beprobung über den ganzen Querschnitt des Förderbandes, ließ sich nicht realisieren. Dennoch wurde versucht, durch eine **zusätzliche Probenahmeprozedur** mit einem größeren Auffanggerät den Massenanteil der Schlackenbestandteile, die <35 mm sind, abzuschätzen. Dazu wurden im Versuchszeitraum eins 15 Proben von je ca. 5 kg und im Versuchszeitraum zwei 25 Proben von je ca. 5 kg entnommen.

Die Beprobung des **Elektrofilterstaubs** stellte einen regelrechten Eingriff in die Anlage dar, da vor jeder Probenentnahme die Druckluft, die den Filterstaub in einen Zwischenbunker weiterbefördert, ausgeschaltet werden mußte. Die an der ausgewählten Stelle entnommenen Elektrofilterstaubproben können hinsichtlich ihrer Stoffkonzentrationen als repräsentativ für den verbrannten Abfall angesehen werden; die Entnahmestelle selbst ist aber räumlich unpraktisch gelegen und für eine on-line Beprobung sicher nicht geeignet. Der Filterstaub wurde, wie geplant, in beiden Versuchszeiträumen jeweils 16 Stunden lang beprobt, wobei jede Stunde 4 Proben von je ca. 2 kg mechanisch gemischt wurden; dem Gemisch wurden nach Ablauf jeder Stunde zwei Proben entnommen, sodaß sich insgesamt eine Probenanzahl von 32 pro Versuchszeitraum ergab. Aus denselben Gründen wie bei der Schlacke wurde beim Elektrofilterstaub eine Sammelprobe aus Einzelproben gewonnen.

Die Beprobung des **Filterkuchens** mußte wie im Vorversuch von Mitarbeitern der Müllverbrennungsanlage übernommen werden, da wegen der bereits erwähnten Gründe eine zeitliche Fixierung der Probenahme nicht möglich war; in dem Zeitraum, in dem der anfallende Filterkuchen von der stofflichen Zusammensetzung her repräsentativ für den verbrannten Abfall war, wurden pro Versuchszeitraum zwei Kammerfilterpressen entleert. Von jeder Presse wurden 5 Mischproben zu je ca. 10 kg entnommen, die sich aus aliquoten Anteilen jeder einzelnen Filterkuchentafel zusammensetzten. Auch diese Probennahmeprozedur ist für eine on-line Beprobung ungeeignet.

Das **Abwasser** konnte vor Verdünnung mit Wasser des Donaukanals direkt aus einer Leitung entnommen werden; es wurde pro Versuchszeitraum 13 Stunden lang beprobt, wobei jede halbe Stunde eine Probe von 1 l gezogen wurde.

Von der zunächst geplanten Beprobung des **Gipsschlammes** wurde Abstand genommen, da dieses Produkt der Rauchgasreinigung in der MVA der Schlacke zugemischt wird und somit nicht als separater Reststoff anfällt.

5.3 Probenaufbereitung und Analytik

Filterstaubproben, Abwasserproben und Filterkuchenproben wurden analog dem Vorversuch aufbereitet und analysiert (siehe Abschnitt 3.3, S.13).

Die Probenaufbereitung der Schlacke ist in Abbildung 11 dargestellt. Die feuchten Schlackensubproben wurden zunächst mit Sieben der Maschenweiten 35 mm und 16 mm in drei Korngrößenfraktionen zerlegt, die separat bei 45°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurden; das Trockengewicht jeder Fraktion wurde bestimmt und der Wassergehalt berechnet. Die trockenen Proben der Korngrößen 16 -35 mm und <16 mm wurden in einem Backenbrecher zerkleinert und über Handsortierung von Eisen- und Nichteisenmetallen entfrachtet; die Metallanteile wurden gewichtsmäßig erfaßt. Nach Entfernung der Metalle wurden die im Backenbrecher zerkleinerten Fraktionen wieder zusammengemischt, über drei Mischungskreuze geteilt, und die Teilproben in einer Scheibenschwingmühle analysenfein gemahlen; die gemahlenen Proben wurden schließlich noch über 0,63 mm abgesiebt.

Auch die durch eine **zusätzliche Probenahme**prozedur (beschrieben unter Punkt 5.2) entnommene Schlacke wurde mit Sieben der Maschenweite 35 mm und 16 mm in drei Korngrößenfraktionen zerlegt und bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C getrocknet; das Trockengewicht jeder Fraktion wurde bestimmt.

5.4 Auswertung der Analysenergebnisse

In diesem Abschnitt wird die statistische Auswertung der Analysenergebnisse, gegliedert nach den jeweils untersuchten Gütern dargestellt. Die mittleren Stoffkonzentrationen werden analog dem Vorversuch mit Hilfe eines Varianzkomponentenmodells mit zufälligen Effekten geschätzt. Es wird angenommen, daß die zu schätzenden Größen normalverteilt sind⁵.

5.4.1 Stoffkonzentrationen in der Schlacke (Tab.72-75, S. A-33 - A-36)

Auf Grund der Probenahme-prozedur waren keine größeren Steine und Metallteile in den aus dem Schlackestrom entnommenen Proben enthalten. Die Teilchengröße war im allgemeinen <35 mm. Es wurde angenommen, daß die anderen Fraktionen für die Stoffströme vernachlässigbare Beiträge liefern.⁶ Dies gilt ebenfalls für die aus Probenaufbereitungsgründen entstandenen weiteren Fraktionen. Bestimmt wurde die mittlere Stoffkonzentration der abgesiebten Fraktion <35 mm (exklusive händisch aussortierter Fraktionen). Zur Stoffstromberechnung innerhalb der Versuchszeiträume mußte der Anteil <35 mm an der Gesamtmenge geschätzt werden. Dies wurde mit Hilfe einer

⁵ Da Aussagen über den Mittelwert gemacht werden, ist diese Annahme auf Grund des zentralen Grenzwertsatzes gerechtfertigt.

⁶ Für Eisen wurde versucht, alle Fraktionen in die Schätzung einzubeziehen.

eigenen Versuchsreihe durchgeführt (siehe Punkt 5.2). Die Stoffkonzentrationen wurden mit Hilfe eines Varianzkomponentenmodells bestimmt. Die Variation setzt sich demnach aus drei Komponenten²_B, s^2_C und s^2_e zusammen. Es wurden 19 Stunden beprobt. Innerhalb der Stunde wurde aus einer Mischprobe 2 Proben genommen, welche jeweils doppelbestimmt wurden. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Statistikprogramms SAS®.⁷ Chlor konnte aus meßtechnischen Gründen nicht analysiert werden. Fluor wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse gemessen. (Ottitsch (12)). Es gab keine Angaben über die Doppelbestimmung. Dabei ergaben sich folgende Ergebnisse (alle Konzentrationswerte beziehen sich auf Trockensubstanz):

Cadmium	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s^2_B	0,99	19,7	0,50	10,9
s^2_C	3,77	74,8	3,99	87,5
s^2_e	0,28	5,6	0,08	1,7
Mittelwert	3,8 mg/kg	3,8±0,8mg/kg (±21,7%)	3,6 mg/kg	3,6±0,8mg/kg (±21,1%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,4 mg/kg		0,4 mg/kg	

Kupfer	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s^2_B	147414	27,3	42990	16,2
s^2_C	363825	67,4	178936	67,3
s^2_e	28323	5,3	43763	16,5
Mittelwert	1872 mg/kg	1872±280mg/kg (±15,0%)	1934	1934±183mg/kg (±9,5%)
Standardabweichung des Mittelwertes	133 mg/kg		87 mg/kg	

Eisen	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s^2_B	40261718	74,6	55782959	64,2
s^2_C	11681455	21,7	27934488	32,1
s^2_e	1994407	3,7	3189462	3,7
Mittelwert	41245 mg/kg	41245±3290 mg/kg (±8,0%)	50541 mg/kg	50541±4048 mg/kg (±8,0%)
Standardabweichung des Mittelwertes	1566 mg/kg		1927 mg/kg	

⁷ Ein Auswertungsfile wird im Anhang angeführt..

Phosphor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	186454	48,1	282365	57,5
s_C^2	187272	48,3	190798	38,9
s_e^2	13986	3,6	17812	3,6
Mittelwert	4956mg/kg	4956±257 mg/kg (±5,2%)	5272mg/kg	5272±298 mg/kg (±5,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	122mg/kg		142mg/kg	

Blei	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	477911	42,4	719353	49,8
s_C^2	613476	54,4	684149	47,4
s_e^2	36700	3,3	40214	2,8
Mittelwert	1973 mg/kg	1973±429 mg/kg (±21,8%)	2579mg/kg	2579±499 mg/kg (19,3±%)
Standardabweichung des Mittelwertes	204mg/kg		237mg/kg	

Zink	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	37783	21,1	111389	45,6
s_C^2	120500	67,2	110116	45,1
s_e^2	21132	11,8	22633	9,3
Mittelwert	1953 mg/kg	1953±155mg/kg (±8,0%)	2034 mg/kg	2034±200mg/kg (±9,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	74 mg/kg		95 mg/kg	

Quecksilber	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	164928	98,3	5164	48,4
s_C^2	2463	1,5	5151	48,3
s_e^2	306	0,2	354	3,3
Mittelwert	563 µg/kg	563±197 µg/kg (±34,9%)	360 µg/kg	360±43 µg/kg (±11,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	94 µg/kg		20 µg/kg	

Schwefel	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,0124	69,6	0,0222	63,1
s_C^2	0,0050	28,1	0,0123	34,9
s_E^2	0,0004	2,3	0,0007	2,1
Mittelwert	0,75 %	0,75±0,06 % (±8,0%)	0,85 %	0,85±0,08 % (±9,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,03 %		0,04 %	

Fluor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	252600	26,5	313596	55,0
$s_C^2 + s_E^2$	701858	73,5	256140	45,0
Mittelwert	6534mg/kg	6534±374 mg/kg (±5,7%)	6776mg/kg	6776±320 mg/kg (±4,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	178mg/kg		152mg/kg	

Kohlenstoff	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,049	65,2	0,045	53,3
s_C^2	0,021	27,2	0,037	43,6
s_E^2	0,006	7,5	0,003	3,2
Mittelwert	1,6 %	1,6±0,12 % (±7,4%)	1,6%	1,6±0,08 % (±7,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,06 %		0,06%	

In der Schlacke kann von keinem signifikanten Unterschied zwischen den mittleren Konzentrationen der beiden Meßperioden (Versuchszeitraum 1 und 2) ausgegangen werden, denn die Mittelwerte liegen sehr eng beieinander. Betrachtet man die Varianzkomponenten der beiden Meßperioden und will man sie miteinander vergleichen, so folgt aus

$$\frac{(b-1)MSB_i}{E(MSB_i)} \sim \chi_{b-1}^2 \quad i=1,2 \text{ (Meßperioden)} \quad (15)$$

und der Nullhypothese (Varianzkomponenten sind gleich):

$$H_0: E(MSB_1) = E(MSB_2) \quad (16)$$

daß

$$\frac{MSB_1}{MSB_2} = \frac{SSB_1}{SSB_2} \sim F_{b-1; b-1} \quad (17)$$

MSB_i bzw. SSB_i sind die Größen, die sich aus mittleren quadratischen Abweichungen des Varianzkomponentenmodells (Tab.4) ergeben. Die Nullhypothese wird zum vorgegebenen Niveau α verworfen, wenn gilt

$$F = \frac{SSB_1}{SSB_2} > F_{b-1; b-1; 1-\alpha} \quad (18)$$

mit dem $1-\alpha$ Quantil der F-Verteilung bei gegebenen Freiheitsgraden. Für die Schlacke ergibt sich zum Niveau $\alpha=0.05$ kein signifikanter Unterschied⁸.

Tab.3: Werte für den F-Test

	Cd	Cu	Fe	P	Zn	Hg	Pb	S	C	F
MSB_1	212	24221303	3355275372	20416627	7438739	11969037	57155319	1,0783	8,696	21727034
MSB_2	180	10324692	5079424968	27519616	12391558	563655	77146661	2,0560	9,1331	15899958
F^9	1,174	2,346	1,514	1,348	1,666	21,235	1,350	1,908	1,050	1,367
$F_{18;18;0.95}$	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403

5.4.2 Stoffkonzentrationen im Elektrofilterstaub (Tab.76 - 78, S.A-37- A-39)

Die Stoffkonzentrationen im Filterstaub wurden ebenfalls mit Hilfe eines Varianzkomponentenmodells bestimmt. Die Variation setzt sich ebenfalls aus drei Komponenten s_B^2 , s_C^2 und s_e^2 zusammen. Es wurden 16 Stunden beprobt. Innerhalb der Stunde wurde aus einer Mischprobe 2 Proben genommen, welche jeweils doppelbestimmt wurden. Chlor und Fluor wurde mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse gemessen. (Ottitsch (12)). Es gab keine Angaben über die Doppelbestimmungen. Dabei ergeben sich folgende Ergebnisse (alle Konzentrationswerte beziehen sich auf Trockensubstanz):

Cadmium	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	1780	98,1	6757	98,2
s_C^2	20	1,1	97	1,4
s_e^2	14	0,7	30	0,4
Mittelwert	234,2 mg/kg	234,2±22,6 mg/kg (±9,6%)	332,3 mg/kg	332,3±44 mg/kg (±13,2%)
Standardabweichung des Mittelwertes	10,6 mg/kg		20,6 mg/kg	

⁸ Nur für Quecksilber ergibt sich ein signifikanter Unterschied. Dies ist aber möglicherweise auf Extremwerte (Ausreißer) in der ersten Woche zurückzuführen.

⁹ Die größere quadratische Summe wird immer im Zähler geschrieben.

Kupfer	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	6253	86,1	18744	91,1
s_C^2	389	5,4	1206	5,9
s_E^2	618	8,5	614	3
Mittelwert	786,3 mg/kg	786,3±43,3 mg/kg (±5,5%)	976,3 mg/kg	976,3±74,4 mg/kg (±7,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	20,3 mg/kg		33,6 mg/kg	

Eisen	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	1271526	81,01	2239932	89
s_C^2	148750	9,5	122188	4,9
s_E^2	149219	9,5	154063	6,1
Mittelwert	16823,4 mg/kg	16823,4±626,6 mg/kg (±3,7%)	16718,8 mg/kg	16718,8±814,9 mg/kg (±4,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	294,0 mg/kg		382,4 mg/kg	

Phosphor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	26813	30	62974	43,2
s_C^2	30156	33,8	68438	47
s_E^2	32344	36,2	14219	9,8
Mittelwert	6242,1 mg/kg	6242,1±119,1 mg/kg (±1,9%)	6114,0 mg/kg	6114,0±169,1 mg/kg (±2,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	55,9 mg/kg		79,4 mg/kg	

Blei	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	385099	94,1	2141953	97,8
s_C^2	17031	4,2	42031	1,8
s_E^2	7031	1,7	5625	0,3
Mittelwert	4873,4 mg/kg	4873,4±335,0 mg/kg (±6,9%)	6731,3 mg/kg	6731,3±783,8 mg/kg (±11,6%)
Standardabweichung des Mittelwertes	157,2 mg/kg		367,8 mg/kg	

Zink	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	3445182	97,9	14934656	95,5
s_C^2	938	0,02	507344	3,2
s_E^2	74688	2,1	192344	1,2
Mittelwert	14690,6 mg/kg	14690,6±991,6 mg/kg (6,7±%)	21360,9 mg/kg	21360,9±2079,5mg/kg (±9,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	465,3 mg/kg		975,8 mg/kg	

Quecksilber	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	25,3	96,6	126,1	96,4
s_C^2	0,2	0,9	3,7	2,8
s_E^2	0,7	2,5	1,0	0,7
Mittelwert	23,4 mg/kg	23,4±2,7 mg/kg (±11,5%)	34,8 mg/kg	34,8±6,0 mg/kg (±17,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	1,3 mg/kg		2,8 mg/kg	

Schwefel	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	0,0706	81,7	0,3654	96,3
s_C^2	0,0039	4,6	0,0082	2,2
s_E^2	0,0118	13,7	0,0059	1,6
Mittelwert	3,960 %	3,960±0,0146 % (±3,7%)	4,754 %	4,754±0,325 % (±6,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,069 %		0,1522 %	

Fluor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	472337	79,7	556903	96,3
$s_C^2 + s_E^2$	120134	20,1	417773	1,6
Mittelwert	7591mg/kg	7591±388 mg/kg (±5,1%)	8949mg/kg	8949±465mg/kg (±5,2%)
Standardabweichung des Mittelwertes	182mg/kg		218 mg/kg	

Chlor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	73887421	72,6	27866784 1	84,4
$s_C^2 + s_e^2$	27852401	27,4	51164481	10,6
Mittelwert	75676mg/kg	75676±4992 mg/kg (±6,6%)	105670 mg/kg	105670±9393mg/kg (±8,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	2343mg/kg		4361 mg/kg	

Im Filterstaub kann man von einem signifikanten Unterschied in der mittleren Konzentration der Stoffe sprechen. Es zeigt sich, daß sich in fast allen Fällen die Konfidenzintervalle desselben Elements in den verschiedenen Meßperioden nicht überschneiden.

Auch für die Variabilität zeigt sich, daß man bei fast allen Elementen von einem signifikanten Unterschied zwischen den beiden Meßperioden sprechen kann¹⁰. Dies deutet auf eine größere Inhomogenität der Konzentrationen im Filterstaub der zweiten Woche hin.

Tab. 4: Werte für den F-Test

	Cd	Cu	P	Pb	Zn	Hg
SSB ₁	107636	396150	2998594	23722344	207859375	1535,716
SSB ₂	408823	1170036	6044844	129862500	914184844	7693,0493
SSB ₁ /SSB ₂	3,798	2,954	2,016	5,474	4,398	5,009
F _{15;15;0.95}	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403	2,403

	F	Cl	Fe	S
SSB ₁	15973307	2634408649	82992344	4,534
SSB ₂	22973683	9127502459	140372500	22,26
SSB ₁ /SSB ₂	1,4	3,464	1,691	4,9
F _{15;15;0.95}	2,403	2,403	2,403	2,403

¹⁰ Für Eisen ergibt sich diese Schlußfolgerung nicht.

5.4.3 Stoffkonzentrationen im Filterkuchen (Tab.79 - 80, S.A-40- A-41)

Bei der Messung der Filterkuchen wurden mehrere Proben entnommen. Es wurde eine unterschiedliche Anzahl von Probenwiederholungen durchgeführt. Die der Varianzkomponentenanalyse zu Grunde liegenden Verteilungsannahmen sind daher strenggenommen nicht gerechtfertigt. Das Konfidenzintervall für den Mittelwert wird durch folgende Formel approximiert:

$$\bar{x} - Z_{1-\alpha/2} s_{\bar{y}} \leq \mu \leq \bar{x} + Z_{1-\alpha/2} s_{\bar{y}} \quad (19)$$

Dabei ist Z_p das p-Quantil der Standardnormalverteilung. Im vorliegenden Fall wird ein $\alpha=0,05$ angenommen. Chlor und Fluor wurden mit Hilfe der Neutronenaktivierungsanalyse gemessen. (Ottitsch (12)) Es gab keine Angaben über die Doppelbestimmung.

Cadmium	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_{B+C}^2	1,423	86,9	1,204	80,1
s_e^2	0,215	13,1	0,298	19,8
Mittelwert	12,7 mg/kg	12,7±0,8 mg/kg (±5,9%)	5,7 mg/kg	5,7±0,7 mg/kg (±12,2%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,4 mg/kg		0,4 mg/kg	

Eisen	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_{B+C}^2	423462	67,9	989647	84,0
s_e^2	199926	32,1	189319	16,1
Mittelwert	9240 mg/kg	9240±427mg/kg (±4,7%)	3076 mg/kg	3076±624mg/kg (±20,3%)
Standardabweichung des Mittelwertes	218 mg/kg		318 mg/kg	

Zink	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_{B+C}^2	5961	89,6	7659	84,3
s_e^2	693	10,4	1431	15,7
Mittelwert	601 mg/kg	601±49 mg/kg (±8,1%)	293 mg/kg	293±55 mg/kg (±19%)
Standardabweichung des Mittelwertes	25 mg/kg		28 mg/kg	

Quecksilber	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_{B+C}^2	31093	88,8	35062	84,8
s_e^2	3911	11,2	6301	15,2
Mittelwert	1203 mg/kg	1203±110mg/kg (±9,2%)	538 mg/kg	538±117mg/kg (±21,8%)
Standardabweichung des Mittelwertes	57 mg/kg		60 mg/kg	

Schwefel	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_{B+C}^2	1,03	95,3	0,57	85,9
s_e^2	0,05	4,7	0,09	14,1
Mittelwert	0,1517 kg/kg	0,1517±0,0074kg/kg (±4,8%)	0,1766 kg/kg	0,1766±0,0056kg/kg (±3,2%)
Standardabweichung des Mittelwertes	0,0032 kg/kg		0,0025 kg/kg	

Fluor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Mittelwert	9492 mg/kg	9492±504mg/kg (±5,3%)	5810 mg/kg	5810±970mg/kg (±16,7%)
Standardabweichung des Mittelwertes	223 mg/kg		429 mg/kg	

Chlor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Mittelwert	4322 mg/kg	4322±670mg/kg (±15,5%)	4515 mg/kg	4515±309mg/kg (±6,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	296 mg/kg		137 mg/kg	

Es zeigt sich in den Konzentrationswerten ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Meßperioden.

5.4.4 Stoffkonzentrationen im Reingas bzw. Rohgas (Tab.81-82, S.A-42 - A-43)

Auf Grund der von der Spittelau zur Verfügung gestellten Reingasmeßwerte der Metalle konnte überschlagsmäßig berechnet werden, daß ihr Stofffluß zu weniger als 1% in das Reingas verläuft. Deshalb wurde im Reingas nur die CO₂-Konzentration gemessen und der SO₂-Gehalt on-line Messungen der Spittelau entnommen. Die CO₂-Messung erfolgte kontinuierlich im Kamin; das Meßgerät der Type GMA 052 der

Firma Gesellschaft für Gerätebau mbH mit dem Meßprinzip des Infrarot-Zweistrahlverfahrens besitzt einen Meßbereich von 0 Vol.-% bis 10 Vol.-% CO₂; die Meßgaszufuhr erfolgt über eine eingebaute Pumpe, der Temperaturbereich liegt zwischen 0°C und 45° C, der Feuchtebereich zwischen 0 % r.F. und 100 % r.F. Das Reingas wurde vor dem Eintritt in das Meßgerät gekühlt und getrocknet. Die Umrechnung des CO₂-Anteiles des Reingases auf kgC/Nm³ Reingas trocken erfolgte über $\rho_{\text{CO}_2} = 1,977 \text{ kg/Nm}^3$ und den Kohlenstoffanteil des CO₂. Der SO₂-Gehalt des Reingases wurde kontinuierlich in der Warte der Müllverbrennungsanlage in mg/Nm³ aufgezeichnet; der Schwefelgehalt wurde über den Schwefelanteil des SO₂ berechnet. Zusätzlich wurde der Schwefel im Rohgas nach dem Elektrofilter kontinuierlich von der Firma Austrian Energy AE gemessen. Folgende mittlere Stoffkonzentrationen und Konfidenzintervalle (über t-Verteilung) wurden gemessen:

Tab. 5: "reiner" Hausmüll

Element		mittlere Stoffkonzentration	Standardabweichung des Mittelwertes	Konfidenzintervall ¹¹
Kohlenstoff	kg/Nm ³	0,0439	0,0001	0,0439±0,0001
Schwefel (Reingas)	mg/Nm ³	0,7	0,14	0,7±0,28
Chlor (Reingas)	mg/Nm ³	4,1	0,46	4,1±0,92
Schwefel (Rohgas)	mg/Nm ³	96	3,5 ³	96±7

Tab. 6: Systemmüll

Element		mittlere Stoffkonzentration	Standardabweichung des Mittelwertes	Konfidenzintervall
Kohlenstoff	kg/Nm ³	0,0454	0,0002	0,0454±0,0005
Schwefel (Reingas)	mg/Nm ³	1,3	0,14	1,4±0,28
Chlor (Reingas)	mg/Nm ³	2,6	0,47	2,6±0,95
Schwefel (Rohgas)	mg/Nm ³	143	0,5	143±1

5.4.5 Stoffkonzentrationen im Abwasser (Tab. 83, S.A-44)

Die Schwefelkonzentration im Abwasser wurde über Einzelmessungen bestimmt. Es ergaben sich folgende Ergebnisse:

Schwefel	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Mittelwert	556,6 mg/l	556,6±41,0mg/l (±7,4%)	566,2 mg/l	566,2±22,1mg/l (±3,9%)
Standardabweichung des Mittelwertes	19,97 mg/l		10,73 mg/l	

¹¹ 95% Konfidenzintervall

Chlor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Varianzkomponenten		% an Gesamtvarianz		% an Gesamtvarianz
s_B^2	1228483	80,5%	43823	40,4%
s_C^2	0	0%	1416	3,2%
s_e^2	297423	19,5%	24695	56,4%
Mittelwert	8170 mg/l	8170±649 mg/l (±7,9%)	8590 mg/l	8590±91,6 mg/l (±1,1%)
Standardabweichung des Mittelwertes	300,5 mg/l		43,5 mg/l	

Fluor	"reiner" Hausmüll		Systemmüll	
Mittelwert	4,1 mg/l	4,1±0,02mg/l (±0,5%)	3,5 mg/l	
Standardabweichung des Mittelwertes	0,01 mg/l		x	

Im zweiten Versuchszeitraum ergab die Messung immer einen konstanten Wert für Fluor.

5.5 Bestimmung der Stoffflüsse und ihrer Unsicherheit

Im folgenden werden die Stoffflüsse durch die Müllverbrennungsanlage innerhalb der beiden Meßzeiträume bestimmt. Da verschiedenste Parameter zur Bestimmung dieser Größen mit einer Unsicherheit behaftet sind, wird versucht, die Streubereiche der Stoffflüsse anzugeben.

5.5.1 Schlacke

Auf Grund der Probenahmeprozedur waren keine größeren Steine und Metallteile in den aus dem Schlackestrom entnommenen Proben enthalten. Die Teilchengröße war im allgemeinen <35mm. Es wurde angenommen, daß die anderen Fraktionen für die Stoffströme vernachlässigbare Beiträge liefern.¹² Dies gilt ebenfalls für die aus Probenaufbereitungsgründen entstandenen weiteren Fraktionen. Bestimmt wurde die mittlere Stoffkonzentration der abgesiebten Fraktion <35 mm (exklusive händisch aussortierter Fraktionen). Das zur Berechnung der Stoffflüsse notwendige mittlere Verhältnis der Fraktion < 35 mm (inklusive aller händisch aussortierten Fraktionen) zur Gesamtmenge der Schlacke wurde mittels eines eigenen Experiments bestimmt (siehe Kapitel 5.2). Es wurden m Proben von ca. 5 kg genommen und sowohl das Gesamtgewicht als auch das Gewicht der Teilfraktion bestimmt (Tab. 84, S.A-45). Das Verhältnis läßt sich durch das Verhältnis der beiden arithmetischen Mittelwerte schätzen

¹² Für Eisen wurde versucht, alle Fraktionen in die Schätzung einzubeziehen.

(Maximum Likelihood Schätzer (ML) (8)). Ein $100(1-\alpha)$ Prozent Konfidenzintervall für das Verhältnis θ kann durch Lösung folgender Ungleichung ermittelt werden (8):

$$(\bar{x}^2 - \frac{t_\alpha^2}{m-1} s_1^2) \theta^2 - 2(\bar{x}\bar{y} - \frac{t_\alpha^2}{m-1} s_{12}) \theta + (\bar{y}^2 - \frac{t_\alpha^2}{m-1} s_2^2) \leq 0 \quad (20)$$

mit den empirischen Schätzern der jeweiligen Größen. Hier bedeutet

$$t_\alpha^2 = t_{m-1, 1-\alpha/2}^2 \quad (21)$$

mit $t_{m-1, 1-\alpha/2}^2$, dem Quadrat der Student-Verteilung zum Niveau $1-\alpha/2$ und mit $(m-1)$ Freiheitsgraden. Es ergeben sich folgende Werte:

Tab.7: Verhältnis des Massenanteils der Fraktion <35 mm zur Gesamtmasse der Schlacke

	ML-Schätzwert	Untere Grenze des Intervalls	Obere Grenze des Intervalls
"reiner" Hausmüll	0,81	0,76	0,85
Systemmüll	0,85	0,82	0,89

Die Fraktion <35 mm, die zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wurde, wurde in weitere Fraktionen aufgespalten. Größere Eisen und Nichteisenanteile wurden händisch aussortiert (siehe Abbildung 11). Diese Anteile wurden gemessen (Tab.85, S. A-46) und das mittlere Verhältnis der Masse dieser Fraktionen zur Gesamtfraktion bestimmt.¹³ Auch ein Konfidenzintervall für diese Fraktionen wurde ermittelt. Es ergeben sich folgende Ergebnisse:

Tab.8: Verhältnis der Masse der händisch aussortierten Metalle zur Gesamtmasse der Schlackenfraktion <35 mm

	mittleres Verhältnis	untere Grenze	obere Grenze
"reiner" Hausmüll	0,033	0,024	0,041
Systemmüll	0,035	0,030	0,039

Nach der Probenaufbereitung in der Scheibenschwingmühle wurde eine Siebung vorgenommen. Der Siebrest >0,63 mm hat dabei einen Gewichtsanteil von unter 1%. In der Berechnung der zur Hochrechnung benötigten Masse wird er vernachlässigt.

Zur weiteren Hochrechnung wurde die Trockensubstanz der Fraktion <35 mm aus den jeweils 38 Proben der beiden Meßperioden bestimmt. Ein $100(1-\alpha)$ Konfidenzintervall für den Mittelwert wurde bestimmt.

¹³ 76 Stichproben zur Bestimmung der Stoffkonzentrationen. Dabei wurde nur die Fraktion <35mm berücksichtigt. Es wird angenommen, daß die Fraktion <35mm hauptsächlich aus Steinen besteht.

Tab. 9: Trockensubstanz der Schlackenfraktion < 35 mm

	mittlere Trockensubstanz	untere Grenze	obere Grenze
"reiner" Hausmüll	0,852	0,845	0,859
Systemmüll	0,888	0,883	0,892

Die Bestimmung des mittleren Stoffflusses in der Schlacke läßt sich durch folgende Gleichung darstellen:

$$\bar{S}' = M_i \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}' = M_i \cdot \bar{TS} \cdot \frac{\bar{M}_{<0,35}}{\bar{M}_{ges}} \cdot \frac{\bar{M}_{sch}}{\bar{M}_{p<0,35}} \cdot \bar{C}' \quad (22)$$

$\bar{S}'$...Stofffluß des i-ten Elements.

$\bar{V}_1$...mittleres Verhältnis der Fraktion <0,35 mm ($\bar{M}_{<0,35}$) in den Proben. ($\bar{M}_{ges}$)¹⁴

$\bar{V}_2$...mittleres Verhältnis der in der Scheibenschwingmühle ($\bar{M}_{sch}$) gemahlenen Proben zur Fraktion <0,35 mm ($\bar{M}_{p<0,35}$)¹⁵

M_i ...Massefluß der Schlacke innerhalb des Versuchszeitraums (nicht fehlerbehaftet)

$\bar{C}'$...mittlerer Konzentration des i-ten Elements in der Schlacke

$\bar{TS}$...mittlerer Anteil der Trockensubstanz an der Fraktion <0,35 mm

Bei der Berechnung von Stoffflußgrößen in der **Schlacke** muß auf die Tatsache hingewiesen werden, daß zur Berechnung stochastische Größen miteinander multipliziert werden. Über die Verteilung der abgeleiteten Größen kann im allgemeinen keine Aussage gemacht werden. Die Bestimmung der Unsicherheit ist nur über Näherungsformeln möglich. Bei dieser Berechnung wird die Unsicherheit in der Wägung (<1%) vernachlässigt. Der Chlorfluß konnte aus meßtechnischen Gründen nicht ermittelt werden. Da bei der Schlacke verschiedenste Parameter einen Einfluß auf den Streubereich haben, wurden zwei verschiedene Methoden zur Berechnung dieses Bereiches angewandt:

5.5.1.1 Worst- und Bestcaseanalyse

Für die verschiedenen Parameter¹⁶ werden die oberen und unteren Grenzen der Konfidenzintervalle als Worst- und Bestcase Werte genommen. Damit ergibt sich für den Stoffstrom ebenfalls ein Worst- und Bestcaseintervall.

¹⁴ Proben zur Bestimmung des Verhältnisses der Fraktion <0,35 zur Gesamtfraktion.

¹⁵ Dieser Wert wird aus den 76 Stichproben geschätzt.

¹⁶ Der Streubereich der Schlackenmasse wurde vernachlässigt.

Tab. 10: mittlere Stoffflüsse Schlacke "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll mit Worst-
Bestcaseintervall

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	1,12	0,82	1,47	1,01	0,75	1,28
Cu	550	436	680	540	460	620
Fe	12100	10400	14100	14100	12300	16000
P	1460	1290	1650	1470	1320	1630
Pb	580	420	760	720	550	900
Zn	580	490	670	570	490	650
Hg	0,170	0,100	0,240	0,100	0,084	0,118
S	2200	1880	2550	2370	2030	2720
F	1920	1720	2150	1890	1650	1980
C	4710	4070	5440	4470	3920	5050

5.5.1.2 Fehlerfortpflanzungsgesetz

Um die Varianz der Stoffflüsse in die Schlacke abzuschätzen, kann man das Fehlerfortpflanzungsgesetz anwenden. Es folgt daher aus (13):

$$\begin{aligned}
 Var(\bar{S}^i) \approx & (M_s \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{TS})^2 \cdot Var(\bar{C}^i) + \left(\frac{M_s}{\bar{M}_{ges}} \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}^i \cdot \bar{TS}\right)^2 \cdot Var(\bar{M}_{<0,35}) + \left(\frac{M_s}{\bar{M}_{ges}} \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}^i \cdot \bar{TS}\right)^2 \cdot Var(\bar{M}_{ges}) \\
 & + \left(\frac{M_s}{\bar{M}_{P<0,35}} \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{C}^i \cdot \bar{TS}\right)^2 \cdot Var(\bar{M}_{SCH}) + \left(\frac{M_s}{\bar{M}_{P<0,35}} \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}^i \cdot \bar{TS}\right)^2 \cdot Var(\bar{M}_{P<0,35}) + (M_s \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}^i)^2 Var(\bar{TS}) - \\
 & 2\left(\frac{M_s}{\bar{M}_{P<0,35}}\right)^2 \cdot \bar{V}_1^2 \cdot \bar{V}_2 \cdot \bar{C}^{i2} \cdot \bar{TS}^2 \cdot Cov(\bar{M}_{P<0,35}, \bar{M}_{SCH}) - 2\left(\frac{M_s}{\bar{M}_{ges}}\right)^2 \cdot \bar{V}_1 \cdot \bar{V}_2^2 \cdot \bar{C}^{i2} \cdot \bar{TS}^2 \cdot Cov(\bar{M}_{<0,35}, \bar{M}_{ges})
 \end{aligned}
 \quad (23)$$

Andere Kovarianzterme wurden null gesetzt. Die Kovarianzterme bzw. Varianzen der Mittelwerte ergeben sich durch Division der empirischen Kovarianz der Stichproben durch die Probenanzahl. Damit kann man näherungsweise ein 100(1-α)Prozent Konfidenzintervall für den mittleren Stofffluß ermitteln :

$$\left[\bar{S}_i - Z_{1-\alpha/2} \sqrt{Var(\bar{S}_i)}; \bar{S}_i + Z_{1-\alpha/2} \sqrt{Var(\bar{S}_i)} \right] \quad (24)$$

Tab. 11: mittlere Stoffflüsse Schlacke "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll mit näherungsweise Konfidenzintervall

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	1,12	0,88	1,36	1,006	0,80	1,21
Cu	550	470	630	540	490	590
Fe	12100	11000	13200	14100	12900	15200
P	1460	1360	1560	1470	1370	1560
Pb	580	460	700	720	590	850
Zn	570	520	630	570	510	620
Hg	0,166	0,110	0,220	0,100	0,089	0,112
S	2200	2000	2400	2360	2100	2600
F	1920	1830	2020	1890	1810	1960
Cl	1080			1020		
C	4700	4300	5100	4500	4100	4800

Der Stofffluß für Chlor wurde aus den Stoffkonzentrationswerten des Vorversuchs ermittelt (Tab.38-39, S.A-3- A-4). Aus meßtechnischen Gründen war eine Bestimmung der mittleren Chlorwerte in der Schlacke für den Hauptversuch nicht möglich. Deshalb fehlt auch die Angabe der oberen und unteren Grenzen.

5.5.2 Filterstaub

Der mittlere Stoffstrom über den **Filterstaub** ergibt sich durch Multiplikation der angegebenen Filterstaubmenge (Unsicherheit dieser Größe wird vernachlässigt) mit der mittleren Konzentration des Elements im Versuchszeitraum. Die Unsicherheit berechnet sich in analoger Weise über die Konfidenzintervalle der Konzentration. Dies führt zu folgenden Ergebnissen:

Tab.12: mittlere Stoffflüsse E-Filterstaub "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	10,9	9,8	11,9	11,9	10,3	13,4
Cu	36,5	34,5	38,5	34,9	32,3	37,5
Fe	782	752	811	598	569	627
P	290	284	295	219	213	225
Pb	226	211	242	241	213	269
Zn	682	636	728	764	689	838
Hg	1,08	0,96	1,21	1,24	1,03	1,46
S	1840	1770	1910	1700	1580	1820
F	350	335	370	319	300	340
Cl	3520	3280	3750	3780	3340	4200

5.5.3 Filterkuchen

Der mittlere Stoffstrom über den **Filterkuchen** ergibt sich durch Multiplikation der angegebenen Filterkuchenmenge (TS) mit der mittleren Konzentration des Elements im Versuchszeitraum. Zur Berechnung der Unsicherheit wurden folgende Verfahren angewendet:

5.5.3.1 Fehlerquadratgesetz

Dem Streuungsbereich der Trockensubstanzmenge wurde eine Normalverteilungskurve angepaßt. Dabei wird angenommen, daß die angegebene Intervallbreite dem $100(1-0,5)\%$ ($\approx 2\sigma$) Konfidenzintervall entspricht. Daraus wurde die Varianz berechnet ($(\text{Intervallbreite}/4)^2$). Ein Streuungsbereich für den Stoffstrom wurde mit Hilfe des Fehlerquadratgesetzes (13) und Formel (24) ausgerechnet:

Tab.13: mittlere Stoffflüsse Filterkuchen "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll mit näherungsweise Konfidenzintervall

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	0,022	0,020	0,025	0,009	0,007	0,010
Zn	1,06	0,91	1,2	0,43	0,34	0,54
Fe	16,2	14,5	18,1	4,6	3,5	5,7
Hg	2,12	1,80	2,46	0,80	0,59	1,02
S	267	245	289	260	246	274
F	16,9	15,5	17,9	8,6	7,1	10,1
Cl	7,6	6,5	8,9	6,9	6,2	7,2

5.5.3.2 Worst-Bestcaseanalyse

Um den unkritisch berechneten Wert (Anpassung einer Normalverteilung) zu überprüfen, wurde eine Worst-Bestcaseanalyse durchgeführt. Für dieses Verfahren wurden die oberen bzw. unteren Grenzen des Konfidenzintervalls für die Konzentrationen und die abgeschätzte obere bzw. untere Grenze für die Trockensubstanz als Extremfälle eingesetzt. Für die mittleren Werte wurde jeweils das Intervallmittel herangezogen. Es ergaben sich für die Stoffflüsse folgende Werte:

Tab.14: mittlere Stoffflüsse *Filterkuchen* "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll mit Worst-Bestcaseintervall

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	0,022	0,020	0,025	0,009	0,007	0,010
Zn	1,06	0,91	1,22	0,43	0,34	0,54
Fe	16,3	14,5	18,1	4,6	3,5	5,7
Hg	2,12	1,80	2,46	0,80	0,59	1,02
S	267	238	298	260	240	281
F	16,9	15,0	18,6	8,6	7,0	10,3
Cl	7,6	6,2	9,2	6,9	5,0	7,4

5.5.4 Rohgas bzw. Reingas

Der mittlere Stoffstrom über das **Roh- bzw. Reingas** ergibt sich durch Multiplikation der in Kapitel 5.1.3 berechneten trockenen Gasmenge mit der mittleren Konzentration des Elements im Versuchszeitraum. Der Schwefel im Rohgas wurde ebenfalls gemessen, obwohl er für die Input- Outputbilanz nicht verwendet wird. Die Unsicherheit der Flüsse berechnet sich über das Fehlerquadratgesetz (13) und Formel (24):

Tab. 15: mittlere Stoffflüsse *Rein- und Rohgas* "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
C	315000	307000	323000	307000	299000	315000
Cl(Reingas)	29,2	25,8	32,6	18,5	15,0	22,0
S(Reingas)	5,0	3,9	6,0	9,1	8,1	10,1
S(Rohgas)	686	635	737	963	939	986

5.5.5 Abwasser

Der mittlere Stoffstrom über das **Abwasser** ergibt sich durch Multiplikation der angegebenen Abwassermenge mit der mittleren Konzentration des Elements im Versuchszeitraum. Die Unsicherheit berechnet sich über das Fehlerquadratgesetz und Formel (24)

Tab. 16: mittlerer Stofffluß Abwasser "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
S	373	336	410	385	364	406
Cl	5490	5030	5960	5530	5080	5990
F	2,8	2,6	3,0	2,4	2,3	2,5

5.6 Die Bestimmung der stofflichen Müllzusammensetzung

Der mittlere Gesamtstoffstrom durch eine MVA ergibt sich als Summe der mittleren Stoffströme über die Outputs. Die Schätzung der Unsicherheit ergibt sich durch einfache Addition (Fehlerfortpflanzung) bzw. durch Formel (24) für ein approximatives Konfidenzintervall. Auf Grund der ähnlichen Intervallbreiten, die sich bei der Worst-Caseanalyse und bei der Fehlerfortpflanzungsrechnung der einzelnen Teilfraktionen ergeben, wurde zur Bestimmung des Gesamtstoffflusses durch die MVA das Verfahren der Fehlerfortpflanzung angewendet.^{17 18} Es wurden alle Stoffströme miteinbezogen die größer als 1% sind. Dabei ist zu beachten, daß für die Schrottfraktion, die nach der Verbrennung über den Magnetabscheider abgeführt wird, nur Eisen berücksichtigt wurde.

¹⁷ Für Eisen mußte der Schrott miteinbezogen werden. Dem geschätzten Intervall wurde eine Normalverteilung angepaßt (Intervallbreite=4 σ).

¹⁸ Obere und untere Grenze entsprechen den Intervallen des approximativen 100(1-0,05)% Konfidenzintervalls.

Tab. 17: mittlerer Stofffluß durch die MVA "reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]	mittlerer Stofffluß [kg/48h]	untere Grenze [kg/48h]	obere Grenze [kg/48h]
Cd	12,0	11,0	13,0	12,9	11,4	14,4
Cu	587	505	668	573	522	625
Zn	1260	1190	1320	1330	1240	1420
Hg	3,4	3,1	3,6	2,1	1,9	2,4
Pb	810	680	930	960	820	1100
P	1750	1650	1850	1670	1590	1780
C	320000	312000	327000	312000	304000	320000
Fe	66300 ¹⁹	64800	67700	66200	64600	67800
S	4679	4470	4890	4710	4460	4980
Cl	10100			10300		
F	2280	2180	2370	2220	2140	2290

Der Stofffluß für Chlor wurde mit den Schlackekonzentrationswerten des Vorversuchs ermittelt. Deshalb fehlt die Angabe der oberen und unteren Grenzen. Aus meßtechnischen Gründen war eine Bestimmung der mittleren Chlorwerte in der Schlacke für den Hauptversuch nicht möglich..

Um auf eine mittlere Stoffkonzentration pro kg Müll zu kommen, wurde der mittlere Gesamtstrom der verschiedenen Stoffe durch die MVA im Versuchszeitraum durch die mittlere Gesamtmenge des im Versuchszeitraum verbrannten Mülls dividiert. Hier muß darauf hingewiesen werden, daß die Beiträge aus der Schrottfraction (nach der Verbrennung) nicht berücksichtigt werden.

Um eine Abschätzung für die Unsicherheit dieses Wertes zu bekommen, wurde ein Worst- und Bestcaseszenario²⁰ durchgerechnet. Folgende mittlere Konzentrationen mit dazugehörigen Streubereichen wurden, bezogen auf feuchte bzw. trockene Müllmasse, errechnet:

¹⁹ Die für Eisen berechneten Wert basieren auf der Annahme, daß der Schrott zu 100% aus Eisen besteht und sind daher mit Vorsicht zu betrachten.

²⁰ Eine Anpassung einer Normalverteilung an das geschätzte Intervall des Gesamtmüllaufkommens mit anschließender Fehlerquadratrechnung wurde nicht vorgenommen. Die Konfidenz in die Voraussetzungen war nicht gegeben.

*Tab. 18: mittlere Stoffkonzentrationen im verbrannten Müll (FS)
"reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll*

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlere Stoffkonzentration [g/kg Müll]	untere Grenze [g/kg Müll]	obere Grenze [g/kg Müll]	mittlere Stoffkonzentration [g/kg Müll]	untere Grenze [g/kg Müll]	obere Grenze [g/kg Müll]
Cd	0,0063	0,0052	0,0075	0,0080	0,0070	0,0091
Cu	0,31	0,24	0,39	0,36	0,32	0,39
Zn	0,66	0,56	0,77	0,83	0,76	0,90
Hg	0,0018	0,0015	0,0021	0,0013	0,0012	0,0015
Pb	0,42	0,32	0,54	0,60	0,50	0,69
P	0,91	0,78	1,06	1,05	0,97	1,12
C	170	150	190	190	180	200
Fe	35	31	39	42	40	43
S	2,4	2,1	2,8	2,9	2,7	3,1
Cl	5,3			6,4		
F	1,2	1,0	1,4	1,2	1,0	1,3

*Tab. 19: mittlere Stoffkonzentrationen im verbrannten Müll (TS)
"reiner" Hausmüll bzw. Systemmüll*

Element	"reiner" Hausmüll			Systemmüll		
	mittlere Stoffkonzentration [g/kg Müll]	untere Grenze [g/kg Müll]	obere Grenze [g/kg Müll]	mittlere Stoffkonzentration [g/kg Müll]	untere Grenze [g/kg Müll]	obere Grenze [g/kg Müll]
Cd	0,0090	0,0064	0,013	0,011	0,0084	0,014
Cu	0,44	0,29	0,67	0,48	0,38	0,60
Zn	0,94	0,70	1,3	1,1	0,90	1,4
Hg	0,0025	0,0018	0,0036	0,0018	0,0014	0,0023
Pb	0,60	0,40	0,93	0,81	0,60	1,0
P	1,3	0,95	1,8	1,4	1,2	1,7
C	240	180	330	260	220	300
Fe	50	37	68	56	47	65
S	3,5	2,6	4,9	4,0	3,3	4,7
Cl	7,5			8,7		
F	1,7	1,3	2,4	1,7	1,2	2,3

Der Stofffluß für Chlor wurde mit den Schlackekonzentrationswerten des Vorversuchs ermittelt. Deshalb fehlt die Angabe der oberen und unteren Grenzen. Aus meßtechnischen Gründen war eine Bestimmung der mittleren Chlorwerte in der Schlacke für den Hauptversuch nicht möglich..

5.7 Die Bestimmung der Transferkoeffizienten und eine Abschätzung ihrer Unsicherheit

Im folgenden werden die Transferkoeffizienten für die verschiedenen Outputfraktionen geschätzt. Die Transferkoeffizienten beziehen sich auf die Stoffe die sich anschließend nicht im Schrott des Magnetabschneiders befinden, also auch auf Stoffe die während der Verbrennung aus bzw. von den Metallen abdampfen. Zur Abschätzung der Unsicherheit wird das Gaussche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet. Der Transferkoeffizient eines Stoffflusses zur Summe ergibt sich durch folgende Formel:

$$k_i = \frac{\bar{S}_i}{\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3}$$

S_1 , S_2 und S_3 sind die Stoffflüsse des betrachteten Elements über die gemessenen Outputfraktionen.²¹

Wendet man das Fehlerfortpflanzungsgesetz (13) an, so ergibt sich unter der Annahme, daß die Kovarianzterme und Terme höherer Ordnung null gesetzt werden können:

$$\begin{aligned} \text{Var}(k_1) &= \left[\frac{(\bar{S}_2 + \bar{S}_3)^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_1) + \left[\frac{\bar{S}_1^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_2) + \left[\frac{\bar{S}_1^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_3) \\ \text{Var}(k_2) &= \left[\frac{(\bar{S}_1 + \bar{S}_3)^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_2) + \left[\frac{\bar{S}_2^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_1) + \left[\frac{\bar{S}_2^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_3) \\ \text{Var}(k_3) &= \left[\frac{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2)^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_3) + \left[\frac{\bar{S}_3^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_1) + \left[\frac{\bar{S}_3^2}{(\bar{S}_1 + \bar{S}_2 + \bar{S}_3)^4} \right] \text{Var}(\bar{S}_2) \end{aligned}$$

Die Varianzen der Stoffflüsse der Outputfraktionen wurden in den Kapiteln über die Stoffflüsse ermittelt. Um ein approximatives Konfidenzintervall zu ermitteln wurde Formel (24) angewendet. Folgende Bereiche der Transferkoeffizienten lassen sich für die Verhältnisse angeben:

²¹ Für Schwefel sind es mehr als drei Fraktionen.

Tab. 20: Transferkoeffizienten mit näherungsweisen Konfidenzintervallen ($\approx \pm 2\sigma$)

	Cd	Cu	P	Zn	Hg	Pb	S	C	F	Cl	Fe
Schlacke											
"reiner" Hausmüll	0,09± 0,02	0,94± 0,01	0,83± 0,01	0,46± 0,03	0,049± 0,016	0,72± 0,04	0,47± 0,07	0,015 ± 0,001	0,84± 0,01	0,11	0,18± 0,02
Systemmüll	0,08± 0,02	0,94± 0,01	0,87± 0,01	0,43± 0,03	0,047± 0,008	0,75± 0,04	0,50± 0,07	0,014 ±0,01	0,85± 0,01	0,10	0,21± 0,02
Filterstaub											
"reiner" Hausmüll	0,90± 0,02	0,06± 0,01	0,17± 0,01	0,54± 0,03	0,30± 0,03	0,28± 0,05	0,39± 0,06	n.b.	0,15± 0,01	0,35	0,01± 0,005
Systemmüll	0,92± 0,02	0,06± 0,01	0,13± 0,01	0,57± 0,03	0,51± 0,06	0,25± 0,04	0,36± 0,06	n.b.	0,14± 0,01	0,37	<0,01
Filterkuchen											
"reiner" Hausmüll	<0,01	n.b. ²²	n.b.	<0,01	0,66± 0,06	n.b.	0,06± 0,01	n.b.	<0,01	<0,01	<0,01
Systemmüll	<0,01	n.b.	n.b.	<0,01	0,44± 0,05	n.b.	0,06± 0,01	n.b.	<0,01	<0,01	<0,01
Reingas											
"reiner" Hausmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	0,99± 0,02	n.b.	n.b.	n.b.
Systemmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	<0,01	0,99± 0,03	n.b.	n.b.	n.b.
Schrott											
"reiner" Hausmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,80± ? ²³
Systemmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,78± ?
Abwasser											
"reiner" Hausmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,08± 0,01	n.b.	<0,01	0,54	n.b.
Systemmüll	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,08± 0,01	n.b.	<0,01	0,54	n.b.

²² n.b.: nicht bestimmt, da auf Basis der Ergebnisse des Vorversuchs davon ausgegangen werden kann, daß der Wert unter 0,01 liegt.

²³ Eine Intervallbreite konnte nicht angegeben werden, da der Schrott sicherlich nicht zu 100% aus Eisen besteht. Wie groß der Fehler ist, konnte nicht ermittelt werden. Auch könnte es sein, daß der Transferkoeffizient etwas zu hoch geschätzt ist.

Abb. 5: Graphische Darstellung der Transferkoeffizienten

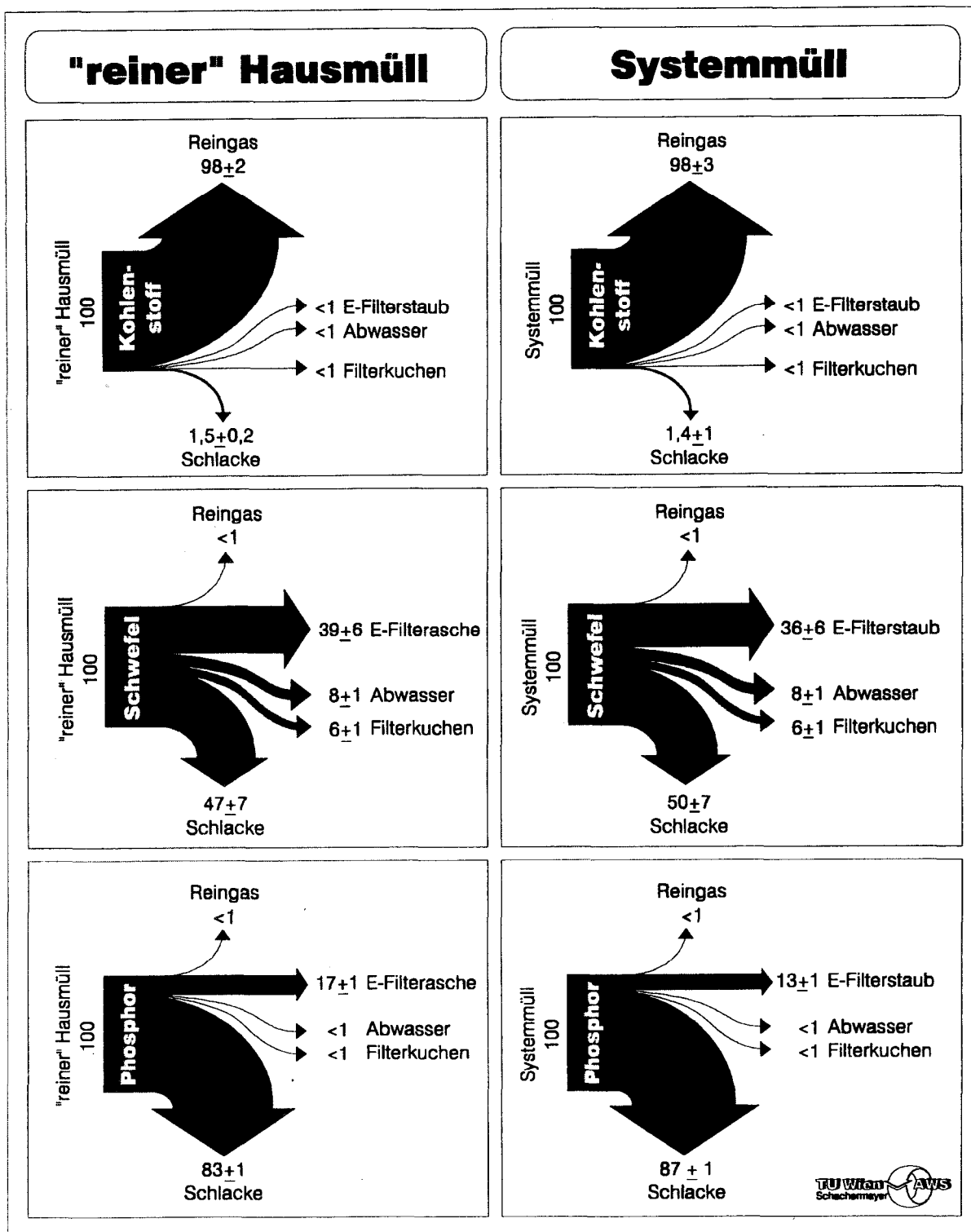
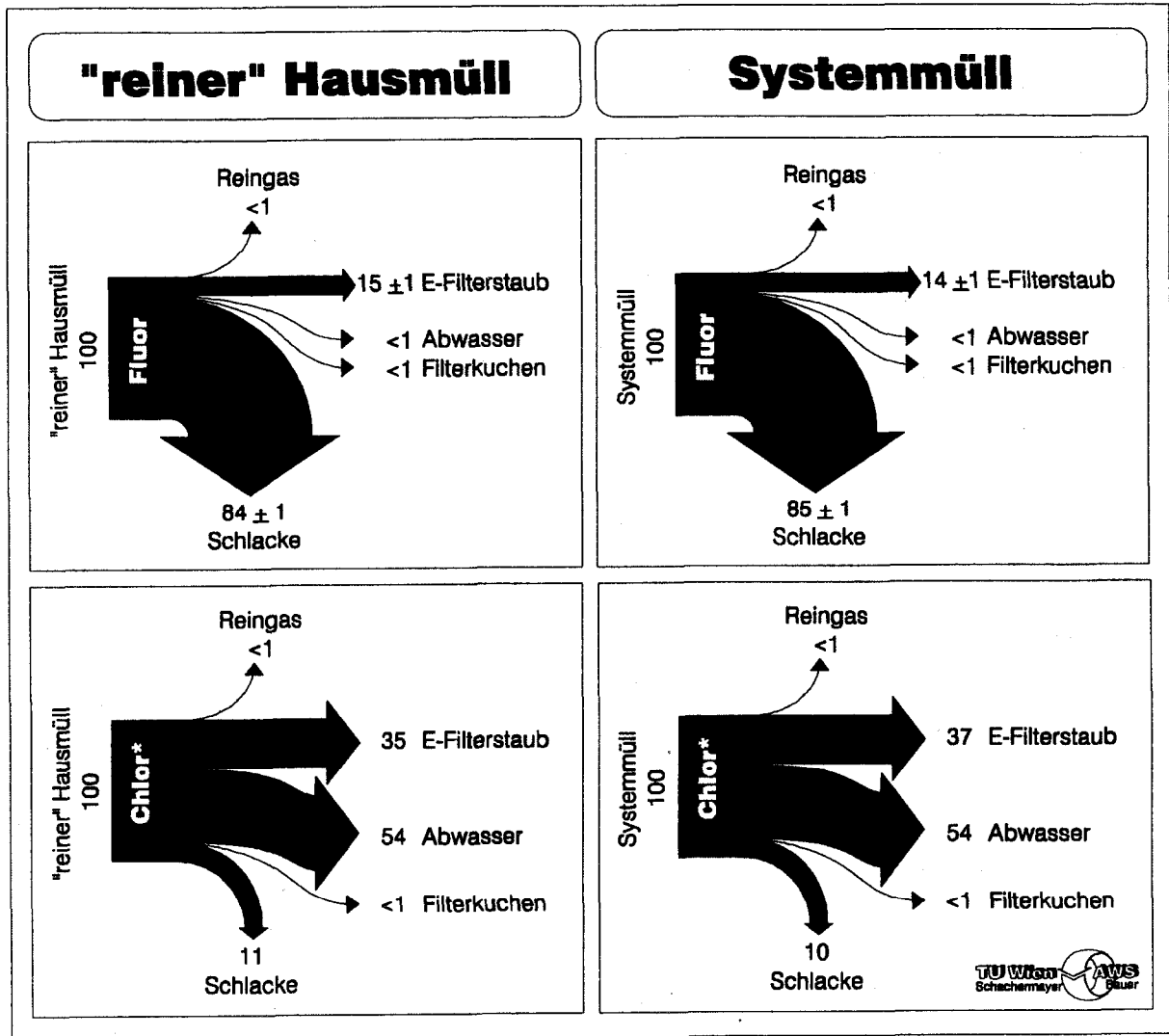


Abb. 13: Graphische Darstellung der Transferkoeffizienten



*...aus meßtechnischen Gründen war eine Bestimmung der mittleren Chlorwerte in der Schlacke für den Hauptversuch nicht möglich; der Stofffluß für Chlor in der Schlacke wurde aus den Stoffkonzentrationswerten des Vorversuchs ermittelt (Tab.38-39, S.A-3- A-4); deshalb fehlt auch die Angabe der oberen und unteren Grenzen der Transferkoeffizienten.

Abb. 6: Graphische Darstellung der Transferkoeffizienten

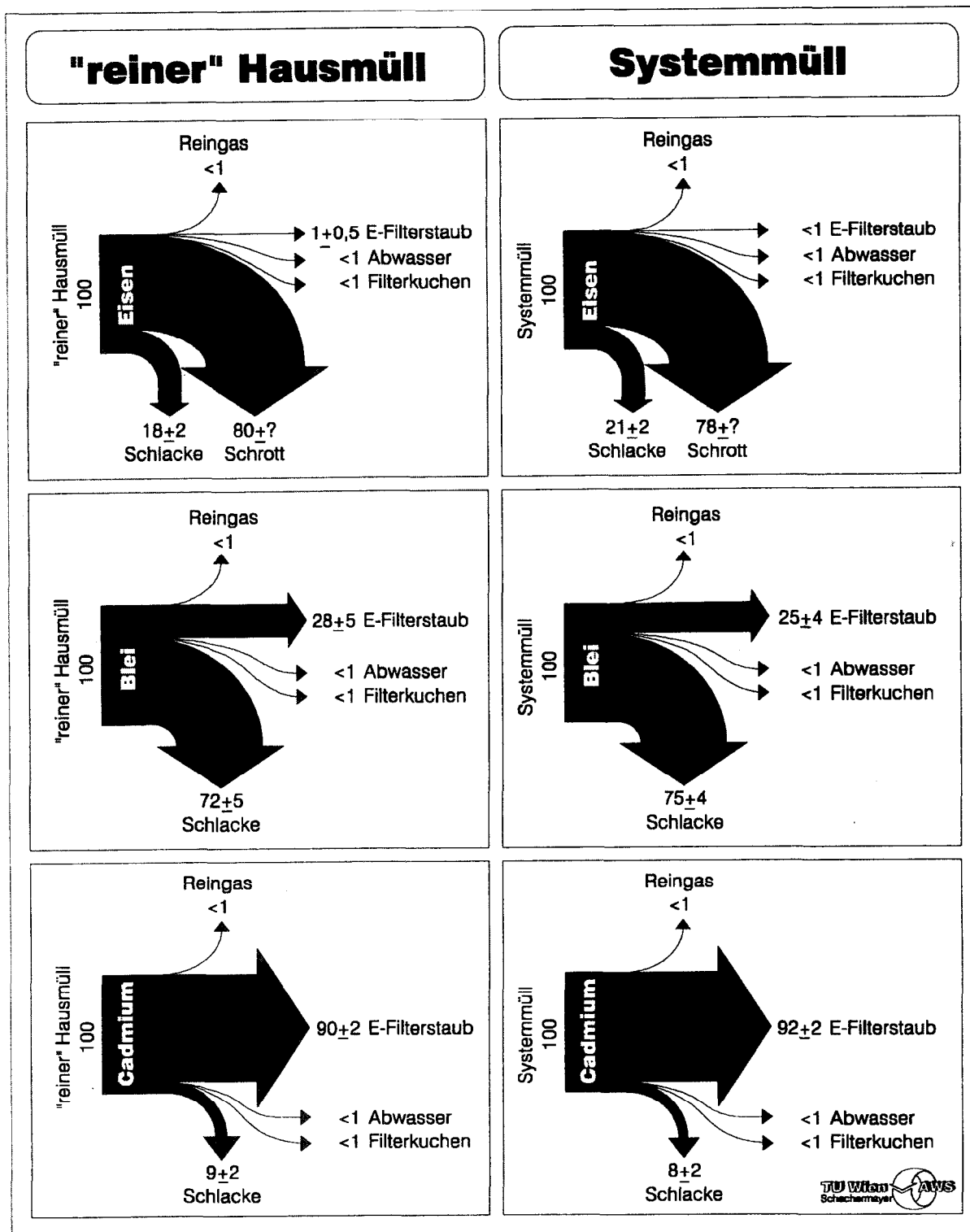
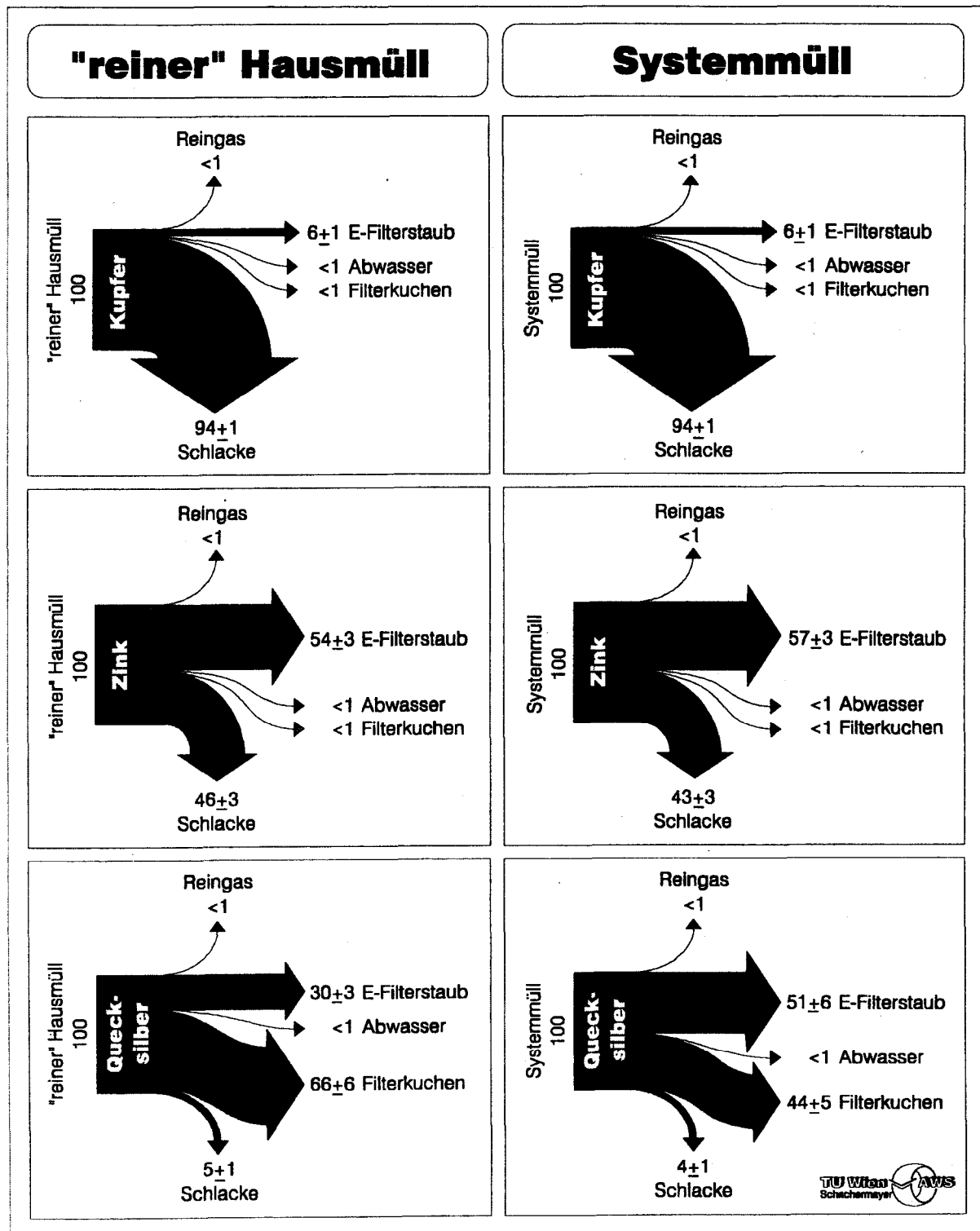


Abb. 7: Graphische Darstellung der Transferkoeffizienten



6. Beantwortung der im Kapitel "Zielsetzung" formulierten Fragen

Im Folgenden wird nun auf die unter Punkt 1 "Zielsetzung und Problemstellung" gestellten Fragen eingegangen.

6.1 Wie groß sind die Transferkoeffizienten ausgewählter Stoffe in der Müllverbrennungsanlage (MVA)?

In den nächsten Kapiteln wird auf die Unterschiede in den beiden Versuchszeiträumen bezüglich Stoffflüssen, Transferkoeffizienten und Müllzusammensetzung eingegangen. Über die zeitlichen Veränderungen konnte keine Aussage gemacht werden, da keine saisonale Untersuchung erfolgte.

6.1.1 Vergleich der Versuchszeiträume bezüglich ihrer Stoffflüsse und daraus abgeleiteter Größen

Für die über die Schlacke abgeführten Stoffflüsse läßt sich kein Unterschied der beiden Meßperioden feststellen. Die Unterschiede liegen weit unter der Größe der berechneten Unsicherheitsintervalle.

Die in der zweiten Meßperiode über den Filterstaub abgeführten Stoffflüsse von Phosphor und Eisen zeigen eine starke Abweichung zur ersten Meßperiode. Sie waren über 20 % kleiner, und ihre berechneten Unsicherheitsintervalle überschneiden sich nicht. Der Unterschied der beiden Meßperioden bezüglich der anderen Stoffflüssen lag unter der Größe der berechneten Unsicherheitsintervalle. Demnach gingen die Mengen der anfallenden Schlacke in der zweiten Woche im selben Ausmaß zurück, wie die Stoffkonzentrationen zunahmen.

Obwohl ein signifikanter Unterschied in der Stoffkonzentration des Filterstaubs der beiden Meßperioden festgestellt wurde, war dieser Unterschied in den Transferkoeffizienten im allgemeinen nicht erkennbar. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß die über die verschiedenen Fraktionen abgeführten Stoffflüsse sehr ähnlich waren. Dort wo z.B. ein Unterschied im Stofffluß festgestellt wurde, konnte dieser auch für den Transferkoeffizienten festgestellt werden (z.B. Transferkoeffizient für Phosphor im Filterstaub).

Auch bezüglich der mittleren Müllzusammensetzung konnte kein großer Unterschied festgestellt werden. Die Breite der berechneten Unsicherheitsintervalle waren höher als die Unterschiede in den berechneten mittleren Stoffkonzentrationen. Im Mittel sind aber erhöhte Werte des Systemmülls feststellbar (bezogen auf Feuchtsubstanz). Ob dieser Unterschied auf eine tatsächliche Veränderung in der Siedlungsabfallzusam-

mensetzung, oder auf systematischen Fehler (z.B. in der Massenbestimmung des verbrannten Mülls) zurückzuführen ist, kann nicht geklärt werden.

- *Sowohl in der Müllzusammensetzung als auch in den Transferkoeffizienten konnten im allgemeinen keine Unterschied in den beiden Meßperioden festgestellt werden. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen wird die relative Änderung der Stoffkonzentrationen durch eine relative Änderung der zugehörigen Massenflüsse kompensiert. Ob dieses Verhalten zufälliger Natur ist, oder sich auf Grund der Verfahrenstechnik ergibt, wäre interessant abzuklären.*
- *Inwiefern der Schrottanteil des Mülls beeinflussend auf die verschiedenen Stoffflüsse wirkt, konnte nicht ermittelt werden, da dieser für beide Meßperioden sehr ähnlich war.*
- *Die Hypothese, daß die Transferkoeffizienten bezogen auf die Meßperioden konstant sind, konnte nicht verworfen werden. Die Tatsache, daß die Stoffkonzentrationen im Filterstaub verschieden sind und ein anderes Streungsverhalten aufweisen, und die Tatsache, daß beim Vorversuch sowohl die Schlacke- als auch die Filterstaubkonzentrationen wesentlich kleiner als die Vergleichbaren im Hauptversuch sind, erfordert aber einen vorsichtigen Umgang mit dieser Hypothese und ihrer Verallgemeinerung auf andere Meßperioden.*

6.2 Welche Erfahrungen wurden mit ähnlichen Untersuchungen bereits gemacht?

In diesem Kapitel werden in der Literatur beschriebene Ergebnisse ähnlicher Untersuchungen mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit verglichen.

6.2.1 Ausgewählte Literatur

In der Veröffentlichung mit dem Titel: "Der Flux von Metallen durch Müllverbrennungsanlagen" von Brunner & Mönch (2) wird in zwei Müllverbrennungsanlagen (MVA A und B) der Transfer von Metallen und Nichtmetallen aus dem Abfall in die Schlacke, den Elektrofilterstaub und das Reingas untersucht. Die Proben wurden stündlich während acht aufeinanderfolgenden Stunden genommen. Beide Müllverbrennungsanlagen waren Rostfeuerungsanlagen, die nur mit Elektrofiltern als Rauchgasreinigungseinrichtung ausgestattet waren. Das Ziel der Arbeit war, durch Messung der Elementkonzentrationen in den gesamten Produkten der Verbrennung die Stoffbilanzen für einige Elemente in den beiden Müllverbrennungsanlagen zu bestimmen. Zusätzlich sollte untersucht werden, ob die Stoffbilanz einer Anlage durch Änderung der Verbrennungsparameter verändert wird; dazu wurden die Stoffbilanzen unterschiedlicher Müllverbrennungsanlagen miteinander verglichen.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

- Massenbilanz : 1 kg Müll ergibt bei der Verbrennung 770g Reingas, 25g Elektrofilterstaub und 205 g Schlacke
- Transferkoeffizienten

Tab. 21: Transferkoeffizienten (Brunner & Mönch)

Transferkoeffizient k									
Produkt	MVA	Cadmium	Zink	Blei	Kupfer	Eisen	Quecksilber	Schwefel	Kohlenstoff
Schlacke	A	0,1	0,5	0,6	0,9	0,99	0,04	0,34	0,016
	B	0,4	0,7	0,8					
E-Filterstaub	A	0,8	0,5	0,4	0,10	0,01	0,24	0,26	0,004
	B	0,6	0,4	0,2					
Reingas	A	0,1	0,04	0,05	0,01	0,0002	0,72	0,40	0,98
	B	0,02	0,01	0,01					

In der Müllverbrennungsanlage A wurde der Abfall sorgfältig oxidiert, wobei eine Schlacke mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt und geringen Metallgehalten anfiel und die atmosphilen Metalle effektiver in das Rauchgas transferiert wurden. Die Müllverbrennungsanlage B besaß eine weniger effektive Verbrennungseinrichtung, sodaß die Schlacke einen höheren Kohlenstoffgehalt und eine höhere Konzentration an atmosphilen Metallen aufwies. Der Elektrofilter von Anlage B hatte einen höheren Abscheidegrad für Staubpartikel, was sich in den niederen k-Werten für das Reingas niederschlägt, während Anlage A über einen weniger effektiven Elektrofilter verfügte. Die Ergebnisse weisen darauf hin, daß die Verteilung der Metalle während der Verbrennung, der Abkühlung des Rohgases und der Gasreinigung sowohl von der Zusammensetzung des Abfalls, als auch von dem chemisch-physikalischen Verhalten der einzelnen Elemente und den Betriebsbedingungen der Verbrennungsanlage abhängt. Die chemische Zusammensetzung des untersuchten Restabfalls, berechnet aus den Massen und Stoffkonzentrationen der Outputgüter, stellte sich folgendermaßen dar:

Tab. 22: Systemmüllzusammensetzung (FS) (Brunner & Mönch)

MVA	Cadmium	Zink	Blei	Kupfer	Eisen	Quecksilber	Schwefel	Kohlenstoff
	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]
A	8,7±1,9	2,0±1,5	0,43±0,13	0,2±0,07	67±36	0,83±0,81	2,7±0,5	270±50
B	12±5,6	1,1±0,5	0,57±0,43	0,46±0,19	n.b.*	2	n.b.	n.b.

*n.b.....nicht bestimmt

In der Dissertation mit dem Titel "**Erstellung von Schadstoffbilanzen und Untersuchungen des Abbaus von organischen Schadstoffen der Müllverbrennungsanlage Spittelau**" von Schmickl (3) wird versucht, die Verteilung der im Müll vorhandenen Schadstoffe über die Reststoffströme zu bilanzieren. Es wurden Schadstoffbilanzen aus Rohdaten erstellt, die bei Messungen bzw. Probenahmen und anschließenden Analysen an insgesamt 24 Meßstellen in der Anlage entstanden. Einen Hauptschwerpunkt der Dissertation stellt die Bilanzierung der hochtoxischen chlororganischen Schadstoffe Dioxine/Furane dar, auf den aber in der Folge nicht eingegangen wird, da er für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung ist. Es wird im Weiteren nur auf die in der Dissertation ermittelten Transferkoeffizienten und Stoffkonzentrationen jener Elemente im verbrannten Abfall eingegangen, die auch in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Die Müllverbrennungsanlage Spittelau wurde in der Dissertation zeitlich gesehen punktuell bilanziert; die Ergebnisse stellen daher eine Momentaufnahme dar.

Tab. 23: Transferkoeffizienten (Schmickl)

Transferkoeffizient k						
Produkt	Cadmium	Zink	Blei	Kupfer	Quecksilber	Schwefel
Schlacke	0,23	0,49	0,48	0,82	0,04	0,48
E-Filterstaub	0,77	0,51	0,51	0,18	0,4	0,28
Filterkuchen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,56	0,01
Abwasser	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,20
Reingas	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04

Die mittlere chemische Zusammensetzung des untersuchten Restabfalls, berechnet aus den Massen und Stoffkonzentrationen der Outputgüter, stellte sich folgendermaßen dar:

Tab. 24: Systemmüllzusammensetzung (Schmickl)

Cadmium	Zink	Blei	Kupfer	Quecksilber	Schwefel
[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
6	669	183	139	1,64	645

In dem Artikel "**Einfluß der Eigenschaften des Siedlungsabfalls und Verfahrenstechnik auf die Produktqualitäten in Kehrichtverbrennungsanlagen**" von Belevi et al. (4) werden die Ergebnisse zweier verschiedener Verbrennungsversuche präsentiert. Im ersten Versuch (1) wurden als Input nur häusliche Siedlungsabfälle verbrannt; im zweiten Versuch (2) wurden die gemischten Siedlungsabfälle, d.h. die Haushaltsabfälle und die ähnlichen Gewerbeabfälle verbrannt. Für ausgewählte Elemente wurden die Konzentrationen im Abfall und in den Produkten der

Müllverbrennung sowie die Transferkoeffizienten ermittelt. Die Beprobung der Schlacke und des Filterstaubs erfolgte stündlich im Zeitraum von neun Stunden. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Tab. 25: Transferkoeffizienten (Belevi et al.)

Transferkoeffizient k									
Produkt	Ver-such	Cd	Zn	Pb	Cu	Fe	S	C	P
Schlacke	1	0,10	0,45	0,59	0,95	0,98	0,24	0,014	0,87
	2	0,11	0,37	0,45	0,93	0,98	0,20	0,011	0,88
E-Filterstaub u. Kesselstaub	1	0,90	0,55	0,41	0,05	0,02	0,61	<0,01	0,13
	2	0,89	0,63	0,55	0,07	0,02	0,68	<0,01	0,12
Reingas	1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	0,985	<0,01
	2	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	0,988	<0,01

Die mittlere chemische Zusammensetzung des untersuchten Siedlungsabfalls, berechnet aus den Massen und Stoffkonzentrationen der Outputgüter, stellte sich folgendermaßen dar:

Tab. 26: Systemmüllzusammensetzung (TS) (Belevi et al.)

Versuch	Cadmium	Zink	Blei	Kupfer	Eisen	Schwefel	Kohlenstoff	Phosphor
	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
1	14,7	1,6	0,67	0,60	41	1,9	400	1,1
2	14,7	1,9	0,93	0,57	37	1,7	490	0,84

* Brunner & Mönch fanden für alle untersuchten Elemente höhere Transferkoeffizienten in das Reingas, was auf die fehlende Rauchgaswäsche der beprobten Anlagen zurückzuführen ist

** ... die sowohl bei Schmickl als auch bei den eigenen Untersuchungen abweichenden Tranferkoeffizienten für Schwefel lassen sich durch die Zumischung von REA-Gips zur Schlacke als verfahrenstechnische Besonderheit der Müllverbrennungsanlage Spittelau erklären

Beim Vergleich der Tranferkoeffizienten fällt auf, daß sich die Verteilung des Bleis auf Schlacke und E-Filterstaub in den eigenen Untersuchungen wesentlich von der in der Literatur Beschriebenen unterscheidet; die Gründe dafür können nicht in den Betriebsbedingungen der Verbrennungsanlage zu suchen sein, da die Transferkoeffizienten der übrigen Elemente durchaus mit den in der Literatur beschriebenen vergleichbar sind. Es ist aber bekannt, daß die Spittelauer Schlacke im Vergleich zu anderen MVA-Schlacken einen hohen Bleigehalt aufweist (mündliche Mitteilung), was bei dem im Vergleich zu anderen Untersuchungen ähnlichen Bleigehalt im Siedlungsabfall durch die abweichende Verteilung erklärbar ist.

Tab. 28: Vergleich der mittleren Systemmüllzusammensetzung (TS) der ausgewählten Literatur mit eigenen Ergebnissen

Versuch	Cd	Zn	Pb	Cu	Fe	Hg	S	C	P
	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[g/kg]
"reiner" Hausmüll	9,0	0,94	0,60	0,44	50	2,5	3,5	240	1,3
Systemmüll	10,8	1,1	0,81	0,48	56	1,8	3,8	260	1,4
Brunner&Mönch A	10,5	2,4	0,51	0,24	81	1,0	3,25	325	n.b.
Brunner&Mönch B	14,5	1,3	0,69	0,55	n.b.	2,4	n.b.	n.b.	n.b.
Schmickl	6	0,67	0,18	0,14	n.b.	1,64	0,65	n.b.	n.b.
Belevi et al. (1)	14,7	1,6	0,67	0,60	41	n.b.	1,9	400	1,1
Belevi et al. (2)	14,7	1,9	0,93	0,57	37	n.b.	1,7	490	0,84

Mit Ausnahme der Ergebnisse von Schmickl, die, wie bereits erwähnt, auf einer punktuellen Beprobung der Müllverbrennungsanlage Spittelau basieren, und insgesamt für alle Elemente niedriger liegen als die der eigenen Untersuchung und der Literaturwerte, sind die berechneten Elementkonzentrationen im Systemmüll einander ähnlich. Die hohe Kohlenstoffkonzentration bei Belevi et al. ist laut Verfasser auf Gewerbeabfall zurückzuführen, der im Durchschnitt höhere Kohlenstoffkonzentrationen aufweist als die Haushaltsabfälle. Auffallend ist die hohe Quecksilberkonzentration im "reinen" Hausmüll; eine mögliche Erklärung hierfür könnte ein größerer Vegetabilienanteil mit höherem Quecksilbergehalt sein. In dem Gutachten: "Bewertung verschiedener Verfahren der Systemmüllbehandlung in Wilhelmshaven" wurde bei der Untersuchung der Vegetabilienfraktion von Hausmüll eine Quecksilberkonzentration von 20,3 mg/kg gemessen, wobei jedoch aufgrund des geringen Stichprobenumfangs nicht auszuschließen war, daß es sich um einen Ausreißer handelte (5).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die in der eigenen Untersuchung berechneten Transferkoeffizienten der einzelnen Elemente mit Ausnahme des Bleis, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Betriebsweisen der bilanzierten Müllverbrennungsanlagen, sehr ähnlich denjenigen der Literatur sind; das Gleiche gilt für die mittlere Systemmüllzusammensetzung.

6.3 Wie muß eine Müllverbrennungsanlage untersucht werden um eine repräsentative Jahresbilanz zu erstellen?

In folgenden Kapitel werden die gewonnenen methodischen Erkenntnisse über die Untersuchung präsentiert. Diese beziehen sich auf Versuchszeiträume von 48 Stunden.

6.3.1 Probenahme-prozedur

Auf Grund der Probenentnahme und -aufbereitungsprozeduren wurde der statistischen Analyse zur Bestimmung der mittleren Stoffkonzentrationen ein Modell der zufälligen Effekte mit hierarchischer Struktur zu Grunde gelegt. Dieses ist insbesondere bei der Beprobung der Schlacke einsichtig, da sich auf Grund der Probenaufbereitung (Abb.11) eine deutliche hierarchische Struktur herauskristallisiert. Im Manuskript wurden die hierarchischen Ebenen als Ebene der Stunden, Ebene innerhalb der Stunden und Ebene der Mehrfachbestimmungen bezeichnet. Diese Bezeichnung ergibt sich aus der Prozedur der Probenahme, bei der Sammelproben von einzelnen Stunden genommen werden. Da aber die Entnahme von Sammelproben, mit anschließender Aufbereitung (Brechen, Trocknen usw.) und Entnahme von Subproben eine Standardprozedur bei der Beprobung von mineralischen Fraktionen darstellt, und die Effekte der einzelnen Ebenen auf die Messung der Konzentration als zufällig angenommen werden kann, wird das hierarchische Modell mit zufälligen Effekten bei Konzentrationsbestimmungen in Schlacke und Filterstaub als sinnvoll angesehen. Mit Hilfe dieses Instruments kann auch der Einfluß der einzelnen Ebenen auf das Streuverhalten der Messungen geschätzt werden oder unterschiedliches Streuverhalten verschiedener unabhängiger Meßperioden untersucht werden. Werden auf jeder Eben gleich viele Subproben entnommen und setzt man Normalverteilung voraus, so lassen sich Konfidenzintervalle für die Mittelwerte und Varianzen mit Hilfe gängiger Statistikpakete angeben. Ist dies nicht der Fall, muß auf Näherungsverfahren, wie das Gaussche Fehlerquadratgesetz, zurückgegriffen werden.

Bei der Probeentnahmeprozedur bereitet die Schlacke besondere Schwierigkeiten. Es müssen repräsentative Proben genommen werden, d.h. die Probenahme-prozedur darf die Teilchenverteilung der Schlacke nicht verzerren. Es zeigte sich, daß die vorgesehene Beprobung am Band mit Hilfe eines kleinen Auffangerätes, diese Voraussetzung nicht erfüllte. Um diesen Effekt miteinzubeziehen wurde eine eigene Probennahme mit einem größeren Auffangerät durchgeführt. Bei zukünftigen Messungen sollte die Probenahme diese Schwierigkeiten berücksichtigen. Das Verhältnis von Fläche des Auffangerätes zum Durchmesser des größten Teilchens sollte mindestens 20:1 sein (9).

Das Auffangerät soll gleichmäßig den ganzen Querschnitt des Schlackestromes beproben. Leisten die größten Teile (z.B. Bauschutt) keinen Beitrag zum Stoffdurchsatz der MVA so ist es durchaus sinnvoll diesen Teil zu separieren und mengenmäßig zu erfassen, aber nicht chemisch zu analysieren. Die Beprobung der Restfraktion benötigt dann kleinere Auffanggeräte um die physikalische Repräsentativität zu gewährleisten. Eine Beprobung an Orten der Schlackeaufbereitung, wo eine derartige Trennung aus technischen Gründen sowieso vorgesehen ist, wäre damit kostengünstiger.

Die Beprobung des Filterstaubes brachte auf Grund der Homogenität der Fraktion viel weniger Schwierigkeiten. Auch hier wurde auf Grund der Probeentnahme bzw. -aufbereitung zur statistischen Analyse ein Modell mit zufälligen Effekten (3 Ebenen) gewählt.

Im Unterschied zu den anderen Fraktionen wurden beim Filterkuchen keine Sammelproben entnommen. Grund war, daß der Filterkuchen innerhalb der Meßperioden nur in kleinen Mengen anfiel. Aus einer einzigen Sammelprobe wurden Subproben entnommen. Da mehrere Probewiederholungen durchgeführt wurden, wurde ein Varianzkomponentenmodell mit 2 Ebenen der statistischen Analyse zu Grunde gelegt.

Da das Abwasser sehr homogen ist, wurden on-line Proben entnommen, welche direkt analysiert wurden. Es gab keine Probewiederholungen. Zur statistischen Analyse wurde die Theorie der Normalverteilung herangezogen.

Folgende methodische Erkenntnisse wurden gewonnen :

- *Varianzkomponentenmodelle sind geeignet zur statistischen Auswertung von Messungen der mineralischen Outputfraktionen von Müllverbrennungsanlagen.*
- *Konfidenzintervalle als Maß für den Streubereich eines Wertes müssen bei der Interpretation von Ergebnissen herangezogen werden.*
- *Über einen saisonalen Probeplan konnten keine Aussagen gemacht werden, da es nicht möglich war, saisonale Effekte zu untersuchen.*

6.3.2 Mittlere Stoffkonzentrationen und Varianzkomponenten

Die mittleren Stoffkonzentrationen in der Schlacke konnten für Fe, P, Zn, S und C innerhalb der gewünschten Genauigkeit bestimmt werden. Die gewünschte Genauigkeit für Cu lag knapp darüber; für Cd, Pb und Hg wurde sie bei weitem nicht erreicht. Dieses Resultat entspricht im wesentlichen dem im Vorprojekt prognostizierten Verhalten. Nur für Schwefel kam es zu einer Verbesserung gegenüber der Prognose.

Der Unterschied der mittleren Stoffkonzentrationen in den beiden Meßperioden ist minimal und sicherlich nicht signifikant. Betrachtet man das Streuverhalten der verschiedenen Einflußfaktoren, so ist feststellbar, daß die Mehrfachbestimmungen im

allgemeinen einen geringen Einfluß auf die Gesamtstreuung haben. Betrachtet man die beiden anderen Ebenen, so kann man von keinem Trend bezüglich eines größeren oder kleineren Einflusses einer der beiden sprechen. Es ist festzustellen, daß die Streuung zwischen den Sammelpuben (Stunden) und die zwischen den daraus genommen Subproben von ähnlicher Größe ist. Ein signifikanter Unterschied im Gesamtstreuverhalten der beiden Meßperioden konnte mit Hilfe eines F-Testes nicht festgestellt werden.

Beim Filterstaub wurde bis auf Quecksilber, Blei (2. Meßperiode) und Cadmium (2. Meßperiode) die angestrebte Genauigkeit für die mittlere Stoffkonzentration erreicht. Auch hier entspricht dies im wesentlichen der im Vorversuch prognostizierten Genauigkeit.

Betrachtet man die beiden Meßperioden, so ist ein starker Unterschied zwischen den mittleren Stoffkonzentrationswerten einiger Elemente feststellbar. Da im Streuverhalten ein signifikanter Unterschied in den beiden Meßperioden sehr wahrscheinlich ist, konnte kein Test auf signifikanten Mittelwertsunterschied vorgenommen werden, da diese alle von gleichen Varianzen ausgehen. Da aber die Konfidenzintervalle für Cd, Cu, Pb, Zn, Hg, und S nicht überlappen, kann bei diesen Elementen durchaus von einem signifikanten Unterschied ausgegangen werden. In der zweiten Meßperiode sind alle Werte höher als in der ersten. Betrachtet man die Einflußgrößen auf das Gesamtstreuverhalten, so zeigt sich bei allen Elementen, daß der Haupteinflußfaktor die Streuung zwischen den Sammelpuben ist. Dies deutet darauf hin, daß bei der Probenaufbereitung ein hoher Homogenisierungsgrad erreicht worden ist.

Beim Filterkuchen wurden unterschiedliche Meßwiederholungen durchgeführt. Daher konnten die Modelle nicht in konsequenter Weise, wie zum Beispiel beim Filterstaub, angewendet werden. Die mittleren Stoffkonzentrationen der beiden Meßperioden zeigen sehr starke Unterschiede für alle Elemente. Bis auf Schwefel sind alle Werte der zweiten Woche wesentlich kleiner. Das Streuverhalten dürfte ähnlich sein (ähnliche Standardabweichungen des Mittelwertes), mit dem Resultat, daß die viel kleineren Werte der 2. Woche viel größere approximative Konfidenzintervalle aufweisen.

Vergleicht man die mittleren Stoffkonzentrationen in Schlacke und Filterstaub der zweiten Meßperiode mit denen des Vorversuchs (die Müllzusammensetzung entsprach in beiden Perioden der des Normalbetriebs), so zeigt sich ein deutlicher Unterschied. In beiden Fraktionen waren die Werte für Cadmium, Zink, Blei, Kupfer, Quecksilber und Phosphor im Vorversuch deutlich kleiner.

Folgende methodische Erkenntnisse konnten gewonnen werden:

- *Die Anzahl an entnommenen Proben reicht aus, um einen Unterschied in der mittleren Stoffkonzentration und dem Streuverhalten der Konzentrationen im Filterstaub der beiden Meßperioden festzustellen. Für die Schlacke gilt diese Aussage nicht.*
- *Die Anzahl der entnommenen Proben reicht aus, um innerhalb der gewünschten Konfidenz die mittleren Stoffkonzentrationen im Filterstaub zu ermitteln.*
- *Im Normalbetrieb dürfte die mittlere Stoffkonzentration bezogen auf eine Meßperiode von mehreren Tagen, sowohl in der Schlacke als auch im Elektrofilterstaub, starken Schwankungen unterliegen (Vergleich Hauptversuch Systemmüll-Vorversuch "reiner" Hausmüll). Ob diese Schwankungen saisonalen Ursprungs sind oder den Schwankungsbreiten der Transferkoeffizienten entsprechen, müßte durch einen Langzeitversuch ermittelt werden.*

6.4 Wie kann man die Unsicherheit der Daten bei der Berechnung der Stoffflüsse und bei ihrer Interpretation berücksichtigen?

Im folgenden Kapitel sollen die Aspekte der Unsicherheit diskutiert werden.

6.4.1 Konfidenzintervalle

Bei Input- Outputbilanzen im Rahmen von Stoffflußanalysen sollen hauptsächlich Aussagen über Gesamtstoffströme und deren Verhältnis zueinander gewonnen werden. Da diese Größen über Messungen nicht direkt bestimmt werden können, müssen sie aus fehlerbehafteten Parametern berechnet werden. Über mittlere Stoffkonzentrationen (aus Stichproben geschätzt) multipliziert mit der Gesamtmasse kommt man so auf die zugehörige Gesamtmenge eines im Versuchszeitraum anfallenden Stoffes. Da besonders bei der Beprobung von Müllverbrennungsanlagen Extremwerte von Stoffkonzentrationen in den Outputfraktionen üblich sind, müssen diese Werte bei der Mengenberechnung berücksichtigt werden. Daher wird das arithmetische Mittel als Lagemaß zur Schätzung herangezogen.

Anstatt den unbekannten Parameter durch einen einzigen Wert zu schätzen, von dem man auf Grund der stochastischen Eigenschaften höchstens weiß, daß er meist in der Näher des wahren Wertes liegt, erscheint es sinnvoll einen Bereich anzugeben, in dem der Parameter mit großer Wahrscheinlichkeit liegt. Dies sind die sogenannten Konfidenzintervalle zum Niveau $1-\alpha$. α ist dabei die sogenannte Irrtumswahrscheinlichkeit. Die statistische Theorie stellt dabei zur exakten Bestimmung dieser Intervalle eine Fülle von Methoden zu Verfügung.

- *Die Angabe eines absoluten und relativen Konfidenzintervalls für die mittleren Stoffkonzentrationen ist ein Maß für die Streubreite eines mittleren Wertes.*

6.4.2 Approximative Methoden

Da viele Größen bei der vorliegenden Untersuchung aus mehreren Parametern mit stochastischen Eigenschaften berechnet werden, ist eine Bestimmung der mittleren Werte und ihrer Streuung nur über Näherungsverfahren möglich. Welche Verzerrung bzw. welche Irrtumswahrscheinlichkeit mit den über dieses Verfahren berechneten Werten bzw. Intervallen verknüpft ist, müßte im speziellen untersucht werden. Berechnungen höherer Ordnungen der Fehlerterme zeigen, daß diese wahrscheinlich vernachlässigbar sind. Diese Hypothese sollte aber in Zukunft näher untersucht werden.

- *Die abgeleiteten Größen, wie Transferkoeffizienten oder Stoffkonzentrationen des Inputs, und ihre Streubreiten sind nur näherungsweise berechenbar.*
- *Sind höhere Ordnungen vernachlässigbar, so überdecken die angegebenen Konfidenzintervalle mit einer hohen Wahrscheinlichkeit ($\approx 0,95$) die unbekannten Größen.*

6.5 Wie groß ist der aus privaten Haushaltungen herrührende Stoffflux durch die MVA?

Dadurch, daß die Messungen auf der MVA Spittelau in zwei Perioden unterteilt wurden, in denen einerseits Systemmüll, d.h. gemischter Restmüll aus privaten Haushaltungen und Gewerbe, und andererseits ausschließlich Restmüll aus privaten Haushaltungen verbrannt wurden, konnte die Zusammensetzung der Abfälle aus privaten Haushaltungen für die Untersuchungsperiode bestimmt werden (vgl. *Tab. 25 mittlere Stoffkonzentrationen im verbrannten Müll* berechnet aus den Produkten der Müllverbrennung). Um den Stoffflux in Masse eines Stoffes je Zeiteinheit und Einwohner zu berechnen, muß die Stoffkonzentration mit der Masse an Restmüll je Einwohner multipliziert werden. Diese Masse ist nur approximativ bestimmbar; es gibt noch keine Untersuchungen über die pro Kopf gesammelte Hausmüllmenge in Wien. Als obere Grenze kann die Zahl des Bundesabfallwirtschaftsplanes herangezogen werden (Wien: 357 kg/E.a); allerdings ist diese Zahl mit Sicherheit zu hoch, da darin auch Gewerbeabfall und Abfälle, die durch Arbeitsplätze in Wien entstehen, enthalten sind. In einer Arbeit aus der Schweiz wurde für die Stadt St. Gallen in einer spezifisch auf diese Frage ausgerichteten Untersuchung ein Wert von 200 kg/E.a Hausmüll gefunden, bei einem Systemmüllaufkommen von 400-500 kg. Umgerechnet auf Wien käme man auf eine spezifische Hausmüllmenge von rund 180 kg/E.a. Diese Zahl liegt vermutlich am unteren Ende des Bereiches. Anhand dieses Bereiches können folgende Angaben über den Stoffflux aus privaten Haushaltungen gemacht werden:

Element	Stofffluß	
	[g/Einwohner und Jahr]	
	von	bis maximal
Kohlenstoff	31.000	61.000
Eisen	6.300	13.000
Schwefel	430	860
Phosphor	160	330
Zink	120	240
Blei	76	150
Kupfer	56	110
Cadmium	1,1	2,3
Quecksilber	0,31	0,61
Chlor	950	1900
Fluor	220	430

Die Funktion der Verbrennung besteht darin, diesen Stofffluß umweltverträglich zu entsorgen, und die Energie und Stoffe optimal zu verwerten. In bezug auf den Kohlenstoff ist dies maximal erfüllt, indem rund 99 % des Kohlenstoffs unter Ausnützung der Energie zu Kohlendioxid und Karbonaten umgewandelt werden. Auch das Element Eisen ist bei der Verbrennung gut wiederverwertbar, indem es nach der Magnetabscheidung aus der Schlacke in hygienischer Form vorliegt ohne größere organische Verschmutzungen. Bei entsprechender Nachbehandlung der Reststoffe können die Schwermetalle sowohl in der Schlacke, wie auch im Filterrückstand und dem Neutralisationsschlamm immobilisiert werden. Langfristig sollte allerdings die Möglichkeit untersucht werden, Schwermetalle im Filterstaub oder dem Neutralisationsschlamm aufzukonzentrieren, und diese Güter der Wiederverwertung zuzuführen.

Aufgrund der heute verfügbaren Technologien ist die thermische Behandlung die beste Möglichkeit, den aus privaten Haushaltungen herrührenden Stofffluß im Restmüll umweltverträglich zu entsorgen und teilweise sogar zu verwerten. Allerdings ist auch die Möglichkeit zu untersuchen, die Flüsse problematischer Stoffe aus privaten Haushaltungen zu reduzieren. Wie Untersuchungen unseres Institutes gezeigt haben (Veröffentlichung demnächst im Waste Magazin 1994), ist die gesetzlich vorgeschriebene sog. Problemstoffsammlung nur *eine* Möglichkeit, deren Effizienz für viele Stoffe gegenüber der Sammlung über den Handel unterlegen ist. Langfristig gilt es, die Zusammensetzung von Produkten so zu ändern, daß die Reststoffe besser wiederverwertbar und entsorgbar werden. Um hierzu Rezepte anzubieten und Prioritäten zu setzen, muß zuerst *quantitativ* bekannt sein, in welchen Produkten die problematischen Stoffe enthalten sind. Die vorliegenden Resultate bieten eine erste Grundlage zur Beantwortung dieser Frage. Sie zeigen auf, welche Größenordnungen an Stoffflüssen aus Haushaltungen vorhanden sind und erlauben es damit, zu

beurteilen, ob eine vorgesehene Maßnahme, z.B. ein Verbot oder eine separate Sammlung für gewisse Stoffe und Güter, eine wesentliche Entlastung der Abfallwirtschaft bringen würde. Mit anderen Worten, diese Arbeit ist ein wichtiger Schritt zu einem Monitoring in der Abfallwirtschaft.

7. Folgerungen

Dieses Kapitel enthält zuerst die inhaltlichen und methodischen Folgerungen bezüglich des Vor- und Hauptversuches. Im Anschluß daran werden diese Resultate auf die Abfallwirtschaft und den Stoffhaushalt Österreichs angewendet, um für diese beiden Bereiche einerseits Schlüsse zu ziehen, und andererseits die Anwendbarkeit des entwickelten Instrumentes auf aktuelle Themen zu demonstrieren.

7.1 Spezifische Folgerungen

7.1.1 Methodische Folgerungen

- Die Transferkoeffizienten der Müllverbrennung und die Zusammensetzung von Restmüll lassen sich aus den Produkten der Verbrennung bestimmen. Für die Bestimmung genügt eine Beprobung über zwei Tage. Die Streuungen der Meßwerte sind relativ gering. Allerdings können mit dieser kurzen Probenahmedauer keine saisonalen Schwankungen der Müllzusammensetzung bestimmt werden, und die Resultate stellen bezüglich der Müllzusammensetzung nur eine Momentaufnahme dar.
- In dieser Arbeit hatten die Massenströme der verbrannten Abfälle, die nicht gemessen werden konnten (die vorgesehene Waage versagte den Dienst), den größten Einfluß auf die Unsicherheit der Resultate. Bei zukünftigen Messungen von Stoffbilanzen ist es unabdingbar, die Masse des Inputs möglichst genau zu erfassen. Bei Abfallbehandlungsanlagen müssen die Stoffkonzentrationen im Input nicht direkt gemessen werden, da eine solche Messung mit einer im Verhältnis zur Bilanzierungsmethode viel zu großen Unsicherheit behaftet wäre. Allgemein ist es empfehlenswert, die Masse der verbrannten Abfälle im Stunden- oder wenigstens Tagesrhythmus zu erfassen, da sich damit zusammen mit den ohnehin ausgewerteten Angaben über die Dampfmenge der Energieinhalt der Abfälle relativ leicht täglich bestimmen läßt.
- Die Hypothese, daß sich anhand der Transferkoeffizienten aus der Konzentration eines Stoffes in einem Verbrennungsprodukt auch die Konzentration im verbrannten Abfall bestimmen lasse, kann nach dieser Arbeit nicht mehr aufrechterhalten werden. In den beiden Versuchsperioden 1 und 2 wurden einerseits normaler Systemmüll (Restmüll aus Haushaltungen und Gewerbe), und andererseits ausschließlich Restmüll aus privaten Haushaltungen verbrannt. Obwohl die aus den Verbren-

nungsprodukten berechnete Müllzusammensetzung für die beiden Brennstoffe unter Berücksichtigung der Streuung sehr ähnlich waren, wichen die Konzentrationen in den Filteraschen der beiden Brennstoffe z.T. signifikant voneinander ab. Dies bedeutet, daß zumindest die Masse des Gutes, in dem die Konzentration gemessen wird, unbedingt berücksichtigt werden muß, um die Müllzusammensetzung zu bestimmen. Ein zukünftiges Monitoring anhand der Verbrennungsprodukte muß demzufolge sowohl die Konzentration des Stoffes wie auch den Massenstrom des Gutes umfassen.

- Für zukünftige Bestimmungen der Transferkoeffizienten von Abfallbehandlungsanlagen allgemein sollte bereits in der *Planungsphase der Anlage* der späteren Beprobung für eine Stoffbilanz Aufmerksamkeit geschenkt werden. Nach der neuen UVP Gesetzgebung sind neue Anlagen zu einer Überprüfung ihres Betriebes innert 3-5 Jahren verpflichtet. Falls der Zugang zur Probenahme und Masse- resp. Volumensbestimmung (Abwasser, Abluft) auf einfache Art und Weise gewährleistet ist, kann diese Kontrolle wesentlich kostengünstiger, genauer und aussagekräftiger durchgeführt werden. Für Müllverbrennungsanlagen soll der Massestrom während der Stoffbilanz an Schlacke, Filterstaub, Neutralisationsschlamm, und der Volumenstrom an Abwasser und Abluft in möglichst kleinen Zeiträumen bestimmt werden.
- Probenahmeprozeduren für heterogene Güter mit stark unterschiedlichen Korngrößen, die in der Abfallwirtschaft häufig anzutreffen sind, müssen optimiert werden. Es sind vermehrt die Kenntnisse, die im Bergbau und der Stein- und Erzeindustrie gewonnen wurden, in der Entsorgung anzuwenden. Beispielsweise ist die in dieser Arbeit durchgeführte Beprobung der Schlacke (mit Hilfe einer Schaufel wurde Schlacke von einem Förderband entnommen) möglicherweise nicht repräsentativ für die Korngrößenverteilung der Schlacke. Das Verhältnis von Fläche des Auffanggerätes zum Durchmesser des größten Teilchens sollte mindestens 20:1 sein (9). Leisten die größten Teile (z.B. Steine, Ziegel) keinen Beitrag zum Durchsatz der untersuchten Stoffe (Aluminium und Silizium waren nicht unter den ausgewählten Stoffen), so ist es durchaus sinnvoll, diese Teile zu separieren und mengenmäßig zu erfassen, aber nicht chemisch zu analysieren. Die Beprobung der Restfraktion benötigt dann kleinere Auffanggeräte um die physikalische Repräsentativität zu gewährleisten. Eine Probenahme hinter der Schlackenaufbereitung, bei der die Schlacke aufgrund der verschiedenen Korngrößen aufgetrennt wird, wäre wesentlich effizienter und kostengünstiger.

7.1.2 Inhaltliche Folgerungen

- Die in dieser Arbeit gefundenen Werte für die Müllzusammensetzung und die Transferkoeffizienten sind im selben Bereich wie Werte, die in Österreich und in der Schweiz gemessen wurden. Die Werte entsprechen einer gut geführten, modernen Müllverbrennungsanlage mit effizienter Rauchgasreinigung. Sie unterscheiden

sich in Bezug auf abgasseitige Emissionen sehr deutlich und positiv von Messungen der Transferkoeffizienten, die bei Anlagen älterer Generationen gefunden wurden.

- Die atmophilen Metalle wie Cadmium und Zink finden sich im Filterstaub stark angereichert. Quecksilber wird hauptsächlich mit dem Neutralisationsschlamm ausgetragen. Kohlenstoff findet man zu 98 % als CO₂ im gereinigten Abgas; Eisen kann als hygienisierter Schrott nach der Magnetabscheidung wiederverwertet werden.
- Der aus der Müllzusammensetzung berechnete Stofffluß durch die privaten Haushaltungen liegt im Bereich g/E.a für Quecksilber und Cadmium, 100 g/E.a für Blei, Kupfer und Zink, kg/E.a für Schwefel und Phosphor, 7 - 13 kg/E.a für Eisen und 30 - 60 kg/E.a für Kohlenstoff. Mit Ausnahme des Kohlenstoffs kann die Verbrennung inkl. Nachbehandlung der Verbrennungsprodukte für diese Stoffe eine Behandlung bis zur letzten Senke darstellen.
- Die Transferkoeffizienten, d.h. die Verteilung der Stoffe auf die Produkte der Verbrennung waren in beiden Meßperioden (d.h. für beide Brennstoffe) gleich; die Stoffkonzentrationen in den Verbrennungsprodukten waren aber z.T. signifikant unterschiedlich. Die Massenströme waren für beide Meßperioden unterschiedlich, was möglicherweise mit dem unterschiedlichen Heizwert der Brennstoffe (s.u.) erklärt werden kann.
- Zwischen der Zusammensetzung des Systemmülls (Abfälle aus Gewerbe und privaten Haushaltungen) und des Restmülls aus Haushaltungen besteht bezüglich der untersuchten Stoffe kein signifikanter Unterschied. Der Wassergehalt des Hausmülls ist vermutlich wesentlich höher (vgl. nächsten Absatz).
- Der massenmäßige Durchsatz des Brennstoffs "Restmüll" war während der zweiten Meßperiode, als nur Hausmüll verbrannt wurde, signifikant und erheblich größer; er weicht auch vom langjährigen Durchschnitt ab. Da eine Müllverbrennungsanlage ein leistungsgeregeltes System ist und der massenmäßige Durchsatz über die kalorische Leistung geregelt wird, bedeutet dies, daß der Heizwert des verbrannten Hausmülls wesentlich geringer ist als derjenige der Mischung Gewerbe- und Hausmüll. Ohne weitere Untersuchungen kann die Hypothese aufgestellt werden, daß der höhere Wassergehalt des Hausmülls (Biomasse besteht zu 70-80 % aus Wasser) für den tieferen Energieinhalt und damit den größeren Durchsatz verantwortlich ist.
- Aufgrund seiner auch in dieser Arbeit bestätigten Homogenität eignet sich der Elektrofilterstaub am besten für eine Probenahme und die Bestimmung der Müllzusammensetzung derjenigen Stoffe, die hauptsächlich über den Elektrofilter abgeschieden werden (z.B. Cadmium, Zink, Zinn, Antimon usw.). Quecksilber wird am effizientesten über den Neutralisationsschlamm bestimmt. Kohlenstoff und Eisen liegen zu weniger als 1 % im Filterstaub vor; Kohlenstoff wird am besten im Reingas, wo das CO₂ on-line aufgezeichnet wird, gemessen. Da der luftbürtige CO₂

Anteil nur 0.3% beträgt, genügt die Konzentration im Reingas zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Abfall. Eisen kann einfach über die Messung des am Magnetabscheider anfallenden Schrottes bestimmt werden

- Die Anwendung mathematisch-statistischer Methoden erlaubt den Umfang der Probenahmen und der Laboranalysen wesentlich einzuschränken. In Zukunft sind vermehrt solche Methoden bereits im Vorfeld der Beprobung anzuwenden.

7.2 Generelle Folgerungen

7.2.1 Überprüfung von Maßnahmen der Abfallwirtschaft

Das Hauptziel dieser Arbeit war, ein erstes Monitoringinstrument für die Abfallwirtschaft zu entwickeln. Dies ist notwendig zur Überprüfung von Maßnahmen in der Abfallwirtschaft: Welche Wirkung haben Gesetze, Verordnungen, fiskalische und erzieherische Steuerungsinstrumente in stofflicher Hinsicht, d.h. welche Stoffe sind durch welche Maßnahmen steuerbar? Diese Frage ist wichtig für die Erfüllung der Ziele des Abfallwirtschaftsgesetzes §1 im Hinblick auf die Reduktion von Umweltbelastungen und die optimale Ressourcennutzung. Beispielsweise kann die stoffliche Wirkung der Verpackungsverordnung anhand der in dieser Arbeit entwickelten Methodik überprüft werden, indem die Menge und Zusammensetzung des Restmülls im Jahre 1994 mit dem Restmüll im Jahre 1993 verglichen wird. Dies ließe sich im Anschluß an die vorliegende Arbeit relativ kostengünstig durchführen. Aufgrund der Annahmen, die der Verpackungsverordnung zugrunde liegen, müßte man insbesondere beim Kohlenstofffluß im Restmüll der privaten Haushalte für 1994 Unterschiede feststellen können, falls die Teilnahme am Sammelsystem der in Umfragen ermittelten Akzeptanz der Verpackungsverordnung entspricht.

Ein weiteres Beispiel ist die separate Sammlung von Problemstoffen aus Haushaltungen. Durch die Gegenüberstellung der stofflichen Zusammensetzung einzelner Problemabfälle mit der in dieser Arbeit bestimmten Zusammensetzung des Hausmülls kann beurteilt werden, welche Stoffe durch separate Sammlung eine maßgebliche Veränderung des Restmülls bewirken. Eine entsprechende Arbeit unseres Institutes (11) zeigt, wie wertvoll es ist, Referenzgrößen für einen solchen Vergleich zu haben. Die Untersuchung kommt zum Schluß, daß nur bezüglich einiger weniger Stoffe die kommunale Problemstoffsammlung eine Entlastung des Restmülls bringt. Die wesentlich effizientere Sammlung durch den Handel bewirkt eine viel stärkere Reduktion von Schadstoffen im Restmüll.

Falls in Zukunft in verschiedenen thermischen Anlagen Österreichs Zeitreihen der Müllzusammensetzung anhand einzelner Produkte der Verbrennung gemessen werden (vgl. Kap. 8 Ausblick), bestünde eine erheblich bessere Datenlage für abfallwirtschaftliche Maßnahmen und Entscheide. Langfristige Trends wären ersichtlich und könnten zum Aufbau eines Frühwarnsystems dienen (welche Problemstoffe nehmen zu, welche

Ressourcenpotentiale nehmen ab, wie entwickelt sich der Energieinhalt und welches sind die stofflichen Gründe dafür etc.)

7.2.2 Stoffhaushalt Österreich

Ein zweites Ziel des Projektes war die Schaffung von Grundlagen zur Optimierung des Stoffhaushaltes von Österreich. Unter der Optimierung wird die Steuerung von Stoffströmen nach den Gesichtspunkten "langfristige Umweltverträglichkeit" und "optimale Rohstoffnutzung resp. maximale Rohstoffschonung" verstanden. Diese beiden Ziele sind auch im Abfallwirtschaftsgesetz §1 enthalten. Für die Stoffflußsteuerung werden *quantitative* Angaben über Stoffflüsse benötigt. Diese Kenntnisse existieren in Österreich noch nicht in genügender Menge. Die vorliegenden Arbeiten zeigen, daß der Ansatz, aus den Produkten der Müllverbrennung die Müllzusammensetzung und damit den wesentlichsten Teil der Stoffströme durch den privaten Haushalt zu bestimmen, machbar ist, und daß sich diese Technik als Monitoringinstrument eignet.

Die in dieser Arbeit gemessenen Stoffverteilungen bei der Müllverbrennung ergeben Möglichkeiten für die Optimierung des Stoffhaushaltes. Einerseits sieht man, daß mit fortschreitender Entwicklung das postulierte Ziel der Müllverbrennung (10) je länger je mehr erreicht wird. Sowohl die Mineralisierung, wie auch die Stoffverteilung wird verbessert. Beispielsweise beträgt für Cadmium die Entlastung der Schlacke, gemessen gegenüber dem Brennstoff Müll, bereits mehr als 90 %. Der erwünschten Verkleinerung der Schwermetallgehalte in der Schlacke geht die Anreicherung dieser Metalle im Filterstaub einher: Die Gehalte an Zink, Blei, Cadmium und anderen atmophilen Metallen nehmen von einer Generation Müllverbrennungsanlagen zur nächsten zu und sind in der MVA Spittelau bereits so hoch, daß eine Zurückgewinnung von Metallen nicht mehr ausgeschlossen erscheint.

Für den Stoffhaushalt Österreich ist die vorliegende Arbeit auch deshalb wichtig, weil sich aus ihr erstmals quantifizieren läßt, welche Menge an Metallen über den Entsorgungsweg in die letzten Senken "Deponie Rautenweg" und "Untertagedeponie" gelangen (vgl. Tab.18/Tab.19 über die Stoffflüsse in der Schlacke/Filterstaub und dem Neutralisationsschlamm Tab.20). Stellt man diesen Zahlen die Angaben über *konsumierte Stoffe* gegenüber, so kann man zukünftig die Lager und die diffusen Einträge in die Umwelt abschätzen. Heute ist der Entsorgungsweg über die Verbrennung, wie er in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, in der Abfallwirtschaft der einzige bekannte und geordnete Weg für Stoffe in die Umwelt. Bei den Wiederverwertungsverfahren sind in der Regel weder die stofflichen Zusammensetzungen des Inputs bekannt, noch bestehen Kenntnisse über die Transferkoeffizienten. Der Standard, der hier für Kenntnisse bezüglich der Müllverbrennung gesetzt wurde, sollte in Zukunft auch für andere Entsorgungsverfahren angestrebt werden.

Im Bundesabfallwirtschaftsplan BAWP können die Angaben aus dieser Arbeit benutzt werden, um sowohl das Rohstoff- wie auch das Schadstoffpotential in Haushaltsabfällen und im Restmüll abzuschätzen, und daraus Maßnahmen abzuleiten. Als Beispiel

dient Cadmium: Die Menge an Cadmium im Hausmüll (1.1 - 2.3 g/E.a) beträgt rund 10-20 % der in Österreich gebrauchten Cadmiummenge. Bei geschickter Verfahrensführung kann diese Menge praktisch vollständig (Spittelau >90 %) in den Filterstaub transferiert werden. Wie technologische Entwicklungen aufzeigen, kann der Filterstaub verfahrenstechnisch minimiert werden, sodaß er nur rund 1% des Brennstoffinputs beträgt. Damit gelingt eine 100 fache Anreicherung für Cadmium. Im Sinne des AWG § 1 ist eine separate Behandlung des Filterstaubs in mehrfacher Hinsicht zielführend. Durch entsprechende Weichenstellungen im BAWP könnten für Österreich wenige, zentrale Filterstaubdeponien geschaffen werden, die nach einer Akkumulierung von "Schadstoffen" über Jahrzehnte bis Jahrhunderte durch zukünftige Generationen als "Rohstoffe" wieder genutzt werden können. Verdünnt man hingegen die Filterasche wieder durch die Vermischung mit der Schlacke, geht dieses Rohstoffpotential verloren. Innerhalb eines Jahrhunderts könnte man auf diese Art und Weise nicht nur für Cadmium sondern auch für andere Metalle "anthropogene Erzlager" aufbauen, die die Anthroposphäre wieder für ein bis zwei Jahrzehnte mit Rohstoffen versorgen könnten.

8. Ausblick

Im nächsten Schritt wäre die Müllzusammensetzung über einen längeren Zeitraum zu untersuchen, um bessere Kenntnisse über saisonale Schwankungen zu gewinnen. Dazu eignet sich die in diesem Projekt entwickelte Methodik gut. Allerdings müßte nicht nur, wie bisher vorgeschlagen, der *Gehalt* im Abgas, Filterstaub, Schrott und Neutralisationsschlamm gemessen werden, sondern auch parallel dazu die Masse dieser Güter erfaßt werden. Da dies in der MVA Spittelau noch nicht routinemäßig möglich ist, wäre es sinnvoll, bei der nächsten, in Österreich geplanten Müllverbrennungsanlage entsprechende Vorkehrungen zu treffen, daß die wichtigsten Hauptbestandteile und ausgewählte Spurenstoffe im Müll quasi online auch über längere Zeiträume kostengünstig erfaßt werden können. Eine wichtige Frage methodischer Art lautet, ab welcher Größe eine Änderung der Müllzusammensetzung signifikant ist, d.h. ob tatsächlich signifikante saisonale Schwankungen beobachtbar sind, und für welche Stoffe. Auch für die Frequenz und die Menge der Proben gibt es noch keine Standardrezepte.

Der Fluß von Stoffen durch den privaten Haushalt ist für Dienstleistungsregionen der wichtigste Stofffluß. Er kann im wesentlichen auf zwei Art und Weisen bestimmt werden: Einerseits durch den Input in die Haushaltungen (Daten über den Konsum, beispielsweise über die Marktforschung oder den Detailhandel), und andererseits über den Stofffluß durch die Abwasserreinigung, die Entsorgung und die Abluft. Je nach Stoff ist das eine oder das andere "Abgut" wichtiger. Die vorliegenden Ergebnisse über den Pfad "Entsorgung" sind ein erster Schritt zur Erfassung und Steuerung des gesamten Stoffflusses durch die Anthroposphäre. Dieser erste Schritt ist deshalb wichtig, weil die Entsorgung ein Nadelöhr ist, durch das schlußendlich alle Stoffe hindurch müssen; d.h. die Untersuchung der Entsorgung eignet sich besonders gut zur Beobachtung der Anthroposphäre, auch wenn die Resultate "zu spät kommen".

In diesem Sinne ist auch der Klärschlamm als zweiter wichtiger Stoffpfad in die Stoffflußanalyse Österreichs und von Regionen miteinzubeziehen. Die Marktforschung könnte in Zukunft einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Kenntnisse über Güter- und Stoffströme liefern. Bisher ist es im Gegensatz zu anderen Ländern in Österreich noch nicht gelungen, die Marktforscher für dieses Thema zu begeistern. Eine optimale Strategie wäre eine Kombination aus Marktforschung und aus Stoffbilanz von Entsorgungsanlagen, damit mit möglichst wenig (teurem) analytischem Aufwand ein Maximum an Ertrag erhalten werden kann.

Ein interessantes Resultat der vorliegenden Arbeit war der wesentlich größere Durchsatz für die Verbrennung von Hausmüll im Vergleich zum Gewerbemüll. Es wäre interessant, einerseits zu berechnen, und andererseits zu messen, inwiefern die heutigen und die noch geplanten Maßnahmen (Verpackungsverordnung, Verordnung über Druckerzeugnisse, Biomasseverordnung etc.) den Masse-, Energie- und den Stofffluß durch die Müllverbrennung verändern können

Die Messungen zu dieser Arbeit wurden noch vor dem Inkrafttreten der Verpackungsverordnung durchgeführt. Um die Wirkung der Verpackungsverordnung in stofflicher und energetischer Hinsicht ein Jahr nach dem Inkrafttreten abzuschätzen, könnte im Herbst 1994 nochmals durch eine (reduzierte) Meßkampagne die Systemmüllzusammensetzung gemessen und die Unterschiede zur Müllzusammensetzung vor einem Jahr bestimmt werden.

Wien, im Dezember 1994

i.V. Institutsvorstand

Projektleiterin

o.Univ.Prof.Dr. Paul H. Brunner

Dipl.-Ing. Dr. E. Schachermayer

Zitierte Literatur

- (1) Reimann, D.O. Zeitgemäße Restabfallverbrennung, Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg **1993**.
- (2) Brunner, P.H.; Mönch H. *Waste Management & Research* **1986**, 4, 105-119.
- (3) Schmickl, H. Dissertation, Technische Universität Wien, Österreich, **1993** (unveröffentlicht).
- (4) Belevi, H.; Langmeier, M.; Moench, H. EAWAG Dübendorf, Schweiz; in Vorbereitung **1994**
- (5) Franke, B.; Giegrich, J.; Heinsteins, F. Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg e.V. **1991**.
- (6) Burdick R.K., Graybill F.A. Confidence Intervals on Variance Components, New York **1992**
- (7) Morgan G.; Henrion M. A Guide to Dealing with Uncertainty in Quantitative Risk and Policy Analysis, Cambridge **1990**
- (8) Kendall M.G.; Stuart A. The Advanced Theory of Statistics II, London **1979**
- (9) Wills B.A. Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, Oxford **1992**
- (10) Brunner P.H. *Müll und Abfall* **1989**, 4, 166-180
- (11) Damberger B.; Spanzel M. Auswirkungen der Problemstoffsammlung aus Haushalten auf die Zusammensetzung des Restmülls, Technische Universität Wien, Inst. f. Wassergüte u. Abfallwirtschaft, Abtlg. Abfallwirtschaft, **1994**
- (12) Ottitsch M., Analyse von Rückständen aus Müllverbrennungsanlagen, MA22 Wien, **1994**