

Chloranalytik in heizwertreichen Abfällen - nicht mehr (als) nötig!

Ralf Ketelhut (Neumünster)

Die Untersuchung von EBS-Vorprodukten, Ersatzbrennstoffen, heizwertreichen Schwerstofffraktionen und automatisch abgetrenntem PVC in Schleswig-Holstein zeigt auf, dass die Erzeugung von hochwertigem Ersatzbrennstoff eine PVC-Abtrennung erfordert. Bei der Bestimmung des Chlorgehaltes bewähren sich Sortieranalysen.

In der vom Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und ländliche Räume des Landes Schleswig-Holstein geförderten Untersuchung wurden über den Zeitraum eines halben Jahres aus neunzehn Vor- und Endprodukten der Ersatzbrennstoffaufbereitung insgesamt 833 kg heizwertreiche Abfälle mit 142.620 Artikeln > 15 mm gewonnen, sortiert, verwogen und fraktioniert analysiert.

Nachdem in Teil 1 die Grundlagen der artikelbezogenen Vorgehensweise dargestellt worden sind und über die Ergebnisse der EBS-Vorprodukte berichtet worden ist, behandelt der hier vorliegende Teil 2 die Ergebnisse der Untersuchungen der Ersatzbrennstoffe sowie der Sonderfraktionen. Darüber hinaus wird auf der Basis des umfangreichen Analysenmaterials eine Quellenbetrachtung der einzelnen Parameter vorgenommen.

1 Vorgehensweise

Im Rahmen des Projektes wurden insgesamt

- ▶ 5 Ersatzbrennstoffe (EBS)
 - ▶ 10 EBS-Vorprodukte (EBS-VP)
 - ▶ 2 heizwertreiche Schwerstofffraktionen sowie
 - ▶ 2 mit Nahinfrarot abgetrennte PVC-Fraktionen
- in jeweils sieben Tages-Mischproben charakterisiert.

Jede Tagesmischprobe wurde nach Möglichkeit in mindestens acht Einzelproben über einen längeren Zeitraum aus dem fallenden Strom der produzierenden Anlage gewonnen. Zielgröße der Artikelzahl für die Tagesmischproben waren etwa 1.000 Teile. Die Tagesproben wurden ins Sortierkontor verbracht. Der Feinkornanteil < 15 mm wurde abgesiebt und für eine Anlagensammelprobe zurückgestellt. Die Artikel > 15 mm wurden in die Fraktionen

- ▶ Fe-Metall (Neodym magnetisierbar)
- ▶ NE-Metall (Aluminium, Kupfer etc.)
- ▶ Mineralik (Glas, Steine, Keramik)
- ▶ native Organik (PPK, Pflanzen, Tierprodukte, Naturfasertextilien)
- ▶ Beilstein positive Kunststoffe (FT¹)
- ▶ Beilstein negative Kunststoffe (NFT²)

sortiert.

Von jeder Sortierfraktion einer Tagesprobe wurden Stückmassenverteilungen erstellt. Von den Sortierfraktionen Organik und NFT wurden jeweils Rückstellproben für eine Anlagen-Mischprobe gebildet, die gefundenen FT wurden vollzählig in die Anlagenmischprobe übernommen.

Die fraktionierten Anlagenmischproben wurden bei der Firma Behrendt Rohstoffverwertung GmbH mit einem 11 kW Shredder der Firma Tria unter Einsatz eines 15 mm Rundlochbleches vorzerkleinert.



Abbildung 1: Vorzerkleinerer

Die vorzerkleinerten Proben wurden durchmischt und mit der Schüttkegelmethode auf ein Volumen von 5 Litern (ca. 10.000 Teile) eingengt und gemeinsam mit den Anlagenmischproben des Materials < 15 mm zur chemischen Analyse an die NUTECH Gesellschaft für Lasertechnik, Materialprüfung und Meßtechnik mbH übergeben.

Die Nutech verfügt über profunde Erfahrung bei der kontinuierlichen Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen. Dort wurden die Proben in zwei weiteren Zerkleinerungsaggregaten auf eine Korngröße von 0,5 mm gebracht.

¹ FT: (Chlor-)Frachttträger

² NFT: Nicht-(Chlor-)Frachttträger



Abbildung 2: Probenvorbereitung Nutech

Die chemische Analytik bei der Nutech erfolgte mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie (WDXRF) auf 30 chemische Elemente inklusive Chlor. Weiterhin wurden der Wassergehalt sowie der Aschegehalt der Proben bestimmt.

Die 76 Rückstellproben < 0,5 mm der fraktionierten Anlagenproben wurden zur Absicherung der Chloranalytik parallel im Chemisch-Technischen Laboratorium Luers KG nach DIN 51577 auf ihren Chlorgehalt untersucht.

2 Ergebnisse Ersatzbrennstoffe

Bei den betrachteten fünf Ersatzbrennstofffraktionen handelt es sich in zwei Fällen um Material aus der Hausmüllaufbereitung. In den anderen drei Anlagen wird EBS vornehmlich aus Gewerbeabfall hergestellt. In zwei der Anlagen erfolgt eine automatische PVC-Abreicherung mittels Nahinfraroterkennung.

2.1 Feinkorn < 15 mm

Die Feinkorngehalte in den EBS-Fractionen sind aufgrund der Zerkleinerung des Brennstoffes durchweg höher als in den Vorprodukten. Die in insgesamt 38 Untersuchungen ermittelten Gehalte liegen im Mittel bei 35 Gew%. In 5% der Fälle werden Feinkorngehalte > 60 Gew% erreicht.

2.2 Fe-Metall



Abbildung 3: Fe-Metall einer Sortierprobe EBS

Die Stückzahlgehalte neodym-magnetisierbarer Artikel sind deutlich geringer als auf der Vorproduktebene. In einem EBS waren keine Fe-Metalle auffindbar. Die Stückzahlgehalte liegen sicher unter 1%, der Mittelwert erreicht 0,3%.

Die Massengehalte der einzelnen Fraktionen liegen in der Regel unter 1 Gew%.

2.3 NE-Metall



Abbildung 4: NE-Metalle in einer Sortierprobe EBS

Die Stückzahlgehalte für NE-Metalle im EBS liegen im Mittel etwa bei 1,5%, das 95er Perzentil weist einen Wert von 3 Gew% aus.

Die auf den Anlagen gefundenen Massengehalte liegen an NE-Metallen liegen entweder knapp oberhalb von 1 Gew% oder deutlich darunter.

2.4 Mineralik



Abbildung 5: Mineralik in einer Sortierprobe EBS

Die Stückzahlgehalte an Mineralik sind anlagen-spezifisch sehr unterschiedlich. 95% der Werte aus 38 Untersuchungen lagen unter 3,5%, der Mittelwert stellte sich bei 1,2% ein. Die ermittelten Massegehalte zeigen Werte zwischen 1 und 3,5 Gew%.

2.5 FT

Auf der Ebene der Ersatzbrennstoffe werden die Chlorfrachtträger durch die Zerkleinerung homogener.



Abbildung 6: FT in einer Sortierprobe EBS

Die gefundenen Stückzahlgehalte streuen im Bereich von 0,5 bis etwa 6%. Im Mittel handelt es sich bei etwa 2,5% aller Artikel > 15 mm um Chlorfrachtträger.

2.6 Massenfaktor κ

Das Massenverhältnis der mittleren Artikelgewichte von Frachtträgern und Gesamtfraktion ist ähnlich zu dem auf der Vorprodukteebene ermittelten Wert.

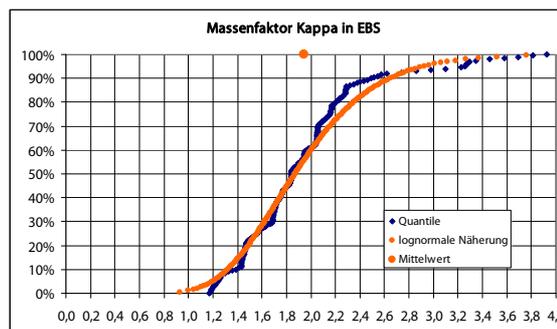


Abbildung 7: Massenfaktor κ in EBS-Vorprodukten

Allerdings sind die Chlorfrachtträger hier stets schwerer als die übrigen Artikel. Im Mittel sind Chlorfrachtträger nach wie vor etwa doppelt so schwer wie der Durchschnittsartikel.

2.7 Chloranalysen

Wie bereits bei den Vorprodukten sichtbar gewesen ist, scheint die chemische Analytik trotz identischen, fein vermahlenden Probenmaterials sehr schwierig zu sein. Nachfolgende Abbildung zeigt die relative Abweichung der von Labor A ermittelten Werte zum Mittelwert aus A und B. Für Labor B ergeben sich die entsprechend reziproken Werte.

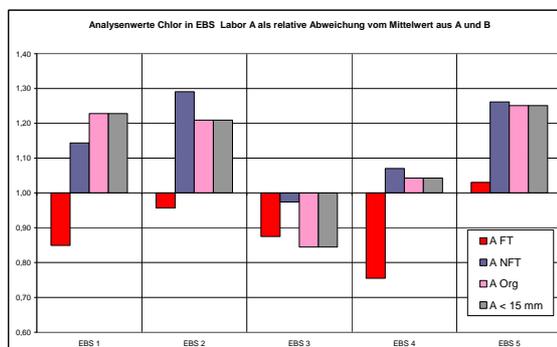


Abbildung 8: Analysenwerte Chlor Labor A relativ zum Mittelwert aus A und B

Auch hier schwanken die Werte stark. Für die Ermittlung der Chlorwerte ist mit den Mittelwerten aus Labor A und B gerechnet worden.

Die in 38 Sortierungen ermittelten Einzelwerte zeigen folgende Verteilung:

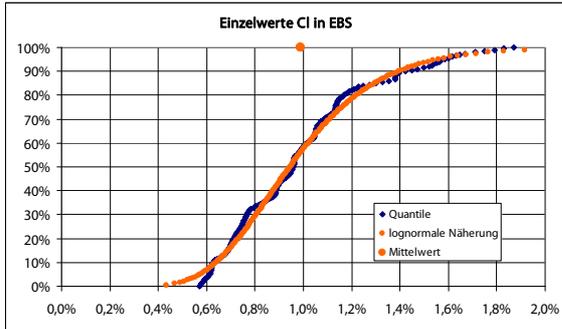


Abbildung 9: Chlorgehalte in EBS (38 Sortieranaysen)

Der typische Spezifikationswert von 1 Gew% Chlor wird im Mittel erreicht, von 40% der Proben jedoch auch überschritten. Extremwerte oberhalb von 2% sind bei sorgfältig durchgeführter Probenahme ebenso unwahrscheinlich wie das Unterschreiten der 0,5%-Marke.

Für die Anlagen ergeben sich je nach Input und technischen Möglichkeiten leichte Unterschiede:

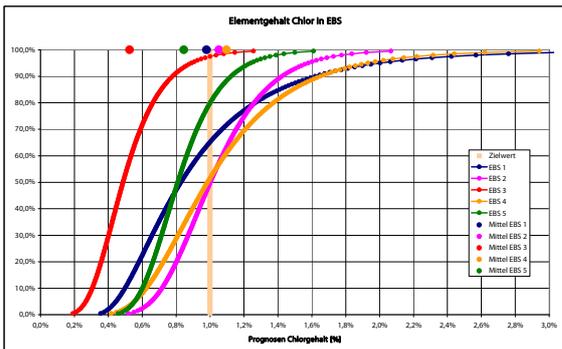


Abbildung 10: Chlorwerte in EBS-Vorprodukten
Die Auswertung der Mittelwerte der fraktionierten Analysen zeigt ein zur Vorproduktebene quasi identisches Bild:

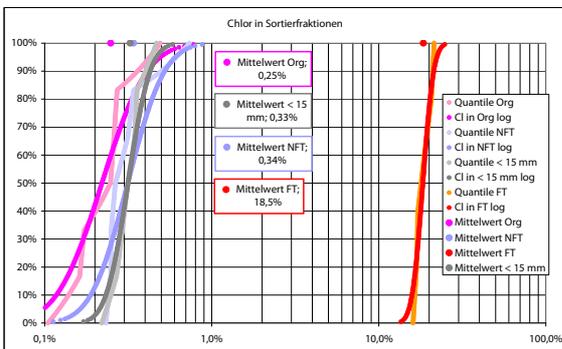


Abbildung 11: Chlorwerte in den Sortierfraktionen EBS

Während die Chlorgehalte in Organik, NFT und auch der Feinfraktion kleiner 15 mm klar unter 1 Gew% liegen, zeigen die Frachtträgerfraktionen Chlorgehalte um 20 Gew%.

Der Anteil des durch die Frachtträger eingetragenen Chlors liegt je nach dem in der Anlage verarbeiteten Material zwischen 45 und über 70%. Im Mittel liegt die durch Frachtträger eingetragene Chlorfracht bei 59%.

2.8 Begleitelemente

Der Vergleich zu den 80er Perzentilen der RAL 724 ergibt, dass Vanadium und auch Chrom relativ hohe Werte zeigen. Möglicher Weise ist dies auf den Eintrag aus Schneidwerkzeugen zurückzuführen. Erwähnenswert erscheint der Parameter Antimon sowie die schon auf der Vorproduktebene erwähnten auffällig hoch gemessenen Kupfergehalte (Vergleich zum 50er Perzentil).

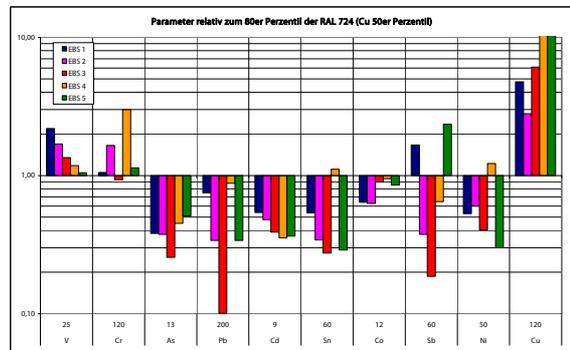


Abbildung 12: Schwermetallgehalte im EBS im Vergleich zu den 80er Perzentilen der RAL 724 (Cu 50er Perzentil)

3 Sonderfraktionen

Neben den EBS-Vorprodukten und den Ersatzbrennstoffen selbst sind im Rahmen des Projektes vier weitere Fraktionen untersucht worden. Es handelt sich je zwei Mal um heizwertreiche Schwerstofffraktionen (sogenannte „Turnschuhfraktionen“) sowie um in den Brennstoffaufbereitungsanlagen abgesteuertes PVC. Diese Fraktionen sollen in Ihren wesentlichen Eigenschaften kurz diskutiert werden.

3.1 Heizwertreiche Schwerstofffraktionen

Diese Fraktionen weisen einerseits einen sehr hohen Mineralikanteil auf, andererseits sind sie zu heizwertreich, um Deponiefähigkeit zu erreichen.



Abbildung 13: Mineralik aus Sortierprobe Schwer
Folgende Aspekte sind in den Untersuchungen aufgefallen.

- ▶ Der Stückzahlgehalt mineralischer Artikel liegt im Mittel bei ca. 27%.
- ▶ Die Massengehalte können je nach Anlageninput variieren. Sie liegen jedoch in der Regel deutlich über 25 Gew%.
- ▶ Der Gehalt an NE-Metallen lag mit 2 bis 3 Gew% relative hoch, während der Fe-Metallgehalt deutlich unter 1 Gew% lag
- ▶ Wenn PVC-Artikel in der Anlage anzutreffen sind, dann sind sie auch in der Schwerstofffraktion enthalten. Die Chlorgehalte können trotz des hohen Mineralikgehaltes Werte um 2 Gew% erreichen

3.2 PVC-Fraktionen

Für die PVC-Fraktionen wäre prinzipiell ein stoffliches Recycling anzustreben.



Abbildung 14: FT aus Sortierprobe PVC

Die Sortieranalysen zeigen, dass PVC-Fraktionen im Mittel lediglich 28% echte Frachtträger enthalten. Ein höherer Frachtträgergehalt als 50% wird in der Praxis nicht erreicht. Die Chlorgehalte der Frak-

tionen liegen in der Größenordnung von etwa 15%. Die Störstoffgehalte sind gering.

4 Eintragspfade

In Bezug auf die Herkunft der betrachteten Parameter ist es hilfreich, zu betrachten, welche Elemente in den untersuchten Teilfraktionen an- oder auch abgereichert vorliegen.

Zu diesem Zweck ist unter Außerachtlassung der Fraktionen aus der Metallaufbereitung aus den vorliegenden Daten ein „durchschnittliches EBS-Vorprodukt“ berechnet worden.

Dieses rechnerische Vorprodukt weist folgende Zusammensetzung auf:

▶ Feinkorn < 15 mm	10,2 Gew%
▶ Organik	41,1 Gew%
▶ NFT	35,9 Gew%
▶ FT	6,6 Gew%
▶ Mineralik, Fe- und NE-Metalle	6,2 Gew%

Die dargestellten Frachtanteile lassen die Gruppe Mineralik und Metalle unberücksichtigt, da sie nicht analysiert worden sind.

Bezogen auf die oben dargestellten Massengehalte ergeben sich für die analysierten Parameter in den betrachteten Fraktionen An- bzw. Abreicherungen, die die Eintragspfade der Parameter sichtbar machen. Für die Fraktionen wurde mit den Mittelwerten aus jeweils 16 vorliegenden Untersuchungen gerechnet.

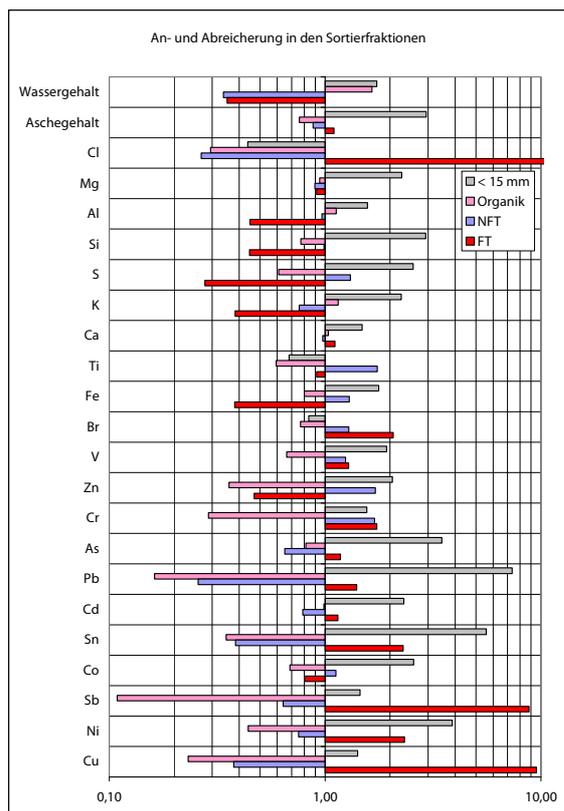


Abbildung 15: Elementspezifische An- und Abreicherungen in einem theoretischen mittleren EBS-Vorprodukt

Die Feinfraktion erweist sich als Konzentrat. Mit Ausnahme von Chlor, Brom und Titan finden sich alle Parameter angereichert wider.

Für die genannten Elemente gibt es relevante großtechnische Anwendungen: Chlor als PVC, Titandioxid als Standardweißpigment und Brom als Flammschutzmittel. Alle anderen Elemente erscheinen vergleichsweise mobil.

Die Organikfraktion ist gering belastet. Die hohen Gehalte an Wasser, Aluminium, Kalium und Calcium sind erwartungsgemäß.

Nichtfrachtträger zeigen das Spektrum großtechnisch relevanter Kunststoffadditive (Ti, Fe, V, Zn, Cr, Co) sowie erhöhte Brom und Schwefelgehalte. Ersteres mag auf den Einsatz von Flammschutzmitteln zurückzuführen sind, der Schwefel deutet ggf. auf die Präsenz von Gummi oder auch Sulfaten als Additiv hin.

Die Frachtträgerfraktion zeigt neben der erwarteten Chloranreicherung sehr hohe Gehalte an Kupfer (Kabel!) und Antimon (Flammschutzmittel wie auch Brom). Die erhöhten Gehalte von Zinn, Cadmium, Blei und Calcium überraschen nicht, da die

Elemente bei der PVC-Additivierung eingesetzt werden. Überraschend ist eher, dass das ebenfalls eingesetzte Zink keine Anreicherung erfährt.

Die Verstärkte Präsenz von Vanadium, Chrom, Arsen und Nickel ist nicht unmittelbar erklärbar.

Insgesamt wird erkennbar, dass die Abtrennung von Chlorfrachtträgern nicht nur den Eintrag von Chlor sondern auch den Gehalt einer Vielzahl unerwünschter Begleitelemente vermindern kann.

5 Diskussion

Mit dem artikelbezogenen Ansatz und der Durchführung von Sortieranalysen konnte den Zielsetzungen einer einheitlichen Probenahme und der validen Bestimmung von Störstoff- und Chlorgehalten für Materialien verschiedener Aufbereitungsebenen voll entsprochen werden.

Sortieranalysen ermöglichen mit der Erstellung von Stückmassenverteilungen und unter Einsatz angewandter statistischer Methoden die Ermittlung von Massengehalten als statistische Verteilungen mit zugehörigen Vertrauensbereichen.

Die analytische Bestimmung von Chlor bedarf für eine aussagesichere Bestimmung großer Probenmassen, die je nach Frachtträgergehalt im EBS bei Artikelgewichten von 1 bis 2 g bis zu 20 kg umfassen. Die aliquote Aufbereitung dieser Probenmassen bis zu einer Analysenprobe von 2 bis 5 Gramm ist aufwändig und birgt das Risiko systematischer Fehler. Darüber führt die Analytik selbst bei identischem, fein vermahlenem Probenmaterial zum Teil auf stark divergierende Ergebnisse.

Durch Sortieranalysen können die Fehler in der Probenaufbereitung und Analytik vermieden werden. Für die kontinuierliche Qualitätssicherung bietet es sich an, analytische Untersuchungen auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Für orientierende Untersuchungen kann sogar gänzlich darauf verzichtet werden.

Im Ergebnis zeigen sich die untersuchten EBS trotz heterogener Inputs von guter Qualität. Die Fe- und NE-Metallgehalte liegen in der Regel bei 1 Gew%. Mineralische Partikeln > 15 mm können bis zu 4 Gew% enthalten sein. Bei den Begleitelementen fallen Chrom, Vanadium, Kupfer und teilweise Antimon auf. Andere Schwermetalle sind überwiegend im Feinkorn enthalten. Die Chlorgehalte der EBS liegen im Mittel bei etwa 1%.

Die in Brennstoffaufbereitungsanlagen erzeugten Schwerstofffraktionen erfüllen die Deponievoraussetzungen nicht. Sie sind sehr heterogen, gehören aufbereitet und sollten angesichts von Mineralikgehalten > 25Gew% nicht direkt in eine Verbrennungsanlage gelangen.

Hinsichtlich der mit automatischer Sortiertechnik erzeugten PVC-Fraktionen wäre für eine Verwertung zumindest eine Abtrennung der Nichtfrachtträger erforderlich, die mehr als 50% der enthaltenen Artikel ausmachen. Darüber hinaus ist angesichts der Heterogenität der Frachtträger unklar, ob eine reine Fraktion verwertet werden könnte. Damit werden abgetrennte PVC-Fraktionen zu einem echten Entsorgungsproblem, da die Deponierung zurzeit rechtlich nicht möglich ist und andererseits in Mitteleuropa kaum ein mengenmäßig relevanter und ökonomisch interessanter Verwertungsweg für das Material offen steht.

Eine Verbrennung des Materials erscheint ebenso wenig zielführend wie die Einstufung als besonders überwachungsbedürftig, da dieses aufgrund identischer Zusammensetzung in Konsequenz bedeuten würde, PVC-Produkte als gefährlich einzustufen.

Hier ist der Gesetzgeber gefordert, denn der Wunsch nach hochwertigen, sprich chlorarmen, Ersatzbrennstoffen führt angesichts der im Abfall zukünftig weiter ansteigenden PVC-Präsenz³ notwendiger Weise dazu, dass hoch chlorhaltige Abfallfraktionen entstehen. Auch die Arbeitsgemeinschaft PVC und Umwelt ist aus der Erzeugerverantwortung heraus gefordert, gemeinsam mit Ihren Mitgliedsunternehmen gangbare Verwertungswege aufzuzeigen.

Literatur

- Bilitewski 2007: Bilitewski, B.; Schirmer, M.; Hoffmann, G.: Klassierung reicht nicht. In: Müllmagazin 3/2007, Seite 14 f
- Bonner, Viertel 2007: Herstellung und Verwertung von Ersatzbrennstoffen unter besonderer Berücksichtigung des Werkstoffes PVC. Studienarbeit an der FH Köln unter Co-Betreuung der AGPU
http://www.agpu.de/fileadmin/user_upload/di/plomarbeiten/StudienarbeitPVC_Endfassung3.pdf

- Ketelhut 2004: Schadstoffentfrachtung und Qualitätssicherung heizwertreicher Abfälle - Abschlussbericht. Neumünster: 21. Dezember 2004
- Ketelhut 2005: Abfälle sauber definieren Vortrag auf der 11. Freiburger Probenahmetagung
- Ketelhut 2006: Abfälle sauber definieren Teil I: physikalische Parameter In: Müll und Abfall 1/2006, Seite 35 ff
- Ketelhut 2006 a: Abfälle sauber definieren Teil II: chemische Parameter In: Müll und Abfall 2/2006, Seite 84ff
- Ketelhut 2006 b: Fortschritte bei Probenahme und Qualitätssicherung von Abfällen. Vortrag auf der 12. Freiburger Probenahmetagung . Freiberg: 4. November 2006
- Ketelhut 2007: Sortieranalysen zur Qualitätssicherung von Abfällen. In: Eckstedt, H. (Hrsg.) 10. Dialog Abfallwirtschaft MV, 12. Juni 2007 in Rostock, Universität Rostock, Agrar- und Umweltwissenschaftliche Fakultät, Rostock, 2007, Seite 45ff
- LfU 2003: Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg]: Zusammensetzung und Schadstoffgehalte von Siedlungsabfällen, Augsburg: 2003
[http://www.abfallratgeber-bayern.de/arba/allglfu.nsf/44CC5F699519542EC1256EB4002C9874/\\$file/zus_schad_siedabf.pdf](http://www.abfallratgeber-bayern.de/arba/allglfu.nsf/44CC5F699519542EC1256EB4002C9874/$file/zus_schad_siedabf.pdf)
- LfUG 1998: Richtlinie zur einheitlichen Abfallanalytik in Sachsen Teile I, II und III: Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie. April 1998
<http://www.umwelt.sachsen.de/de/wu/umwelt/lfug/lfug-internet/SabfaWeb/sabfaweb-nt/>
- RAL 2003: Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe Stand: November 2003. Berlin RAL
- Schirmer 2007: Ersatzbrennstoffe und Chlor – ein noch immer ungelöstes Problem. In: Faulstich, M.; Urban, A. I.; Bilitewski B. (Hrsg.): 12. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung Schriftenreihe des Fachgebietes Abfalltechnik Universität Kassel, Seite 186 ff
- Spanke 1998: Aufbereitung der Shredderleichtfraktion aus der Altautoverwertung. In: EntsorgungsPraxis 16 (1998) Heft 5, Seite 26ff
- Wilker 2006: Systemoptimierung in der Praxis, Teil 1 – Leitfaden zur statistischen Versuchsauswertung. Norderstedt: Books on Demand, 2006

³ vgl. Bonner, Viertel 2007, Seite 39