

DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades

DOKTOR DER MONTANISTISCHEN WISSENSCHAFTEN (Dr.mont.)

an der Montanuniversität Leoben

Lösungskonzepte für die Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

erstellt am

Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft

Montanuniversität Leoben

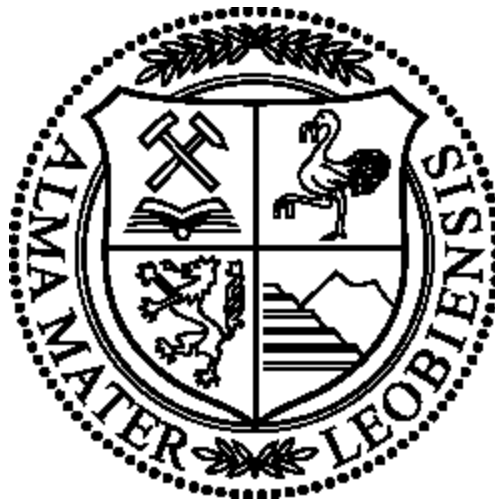
Vorgelegt von:

DI Alexia Aldrian
0230275

Betreuer:

Univ.-Prof. DI Dr.mont. Roland Pomberger
Univ.Prof. DI Dr.nat.techn. Marion Huber-Humer

Leoben, 18.09.2017



EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

DANKSAGUNG

Ich möchte mich zunächst bei meinem wissenschaftlichen Betreuer, Univ.-Prof. Dr. mont. Roland Pomberger, Leiter des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft an der Montanuniversität Leoben, für die Ermöglichung dieser Dissertation und seine ausgezeichnete Unterstützung in fachlicher und organisatorischer Hinsicht und die gute Zusammenarbeit besonders herzlich bedanken.

Großer Dank gebührt auch Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.nat.techn Marion Huber-Humer für ihre wissenschaftliche Begleitung und Unterstützung.

Ein großes Dankeschön ergeht auch an em.O.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Karl E. Lorber, der mir 2009 ermöglicht hat, Teil des (damaligen) Instituts für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik zu werden. Ich habe in den vergangenen Jahren sehr viel von ihm gelernt.

Ich möchte auch meinem langjährigen beruflichen Weggefährten, Dr. mont. Renato Sarc, für die Unterstützung bei dieser Dissertation und die fruchtende Zusammenarbeit bei einer Vielzahl von Projekten sehr, sehr herzlich danken.

Ein herzliches Dankeschön möchte ich auch meinen langjährigen Kollegen der Arbeitsgruppe „Umweltanalytik“ aussprechen: Manuel Riedl, Corinna Grasser, Romana Primig, Filipa Correia Brites, Sophie Tatschl, Martina Petrovic und Carina Tauterer. Ich bedanke mich für den guten Zusammenhalt und die Unterstützung in all den Jahren.

Ich bedanke mich außerdem sehr herzlich bei folgenden derzeitigen und ehemaligen Arbeitskollegen und Arbeitskolleginnen: Tanja Trieb, Bettina Hirska, Mag. Therese Schwarz, Dr. mont. Tanja Wolfsberger, Dr. mont. Gernot Kreindl, DI (FH) Josef Adam, Ass.Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Höllen.

Ich danke auch Univ.-Prof. Dr.phil. Johann Raith für seine Unterstützung.

Des Weiteren möchte ich auch meinen Forschungspartnern der Industrie, die eine Veröffentlichung von experimentellen Daten immer befürwortet haben, ein herzliches Dankeschön aussprechen: Mag. Alfred Ledersteger, Dr. Ernst-Michael Sipple und DI Herbert Fohringer.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Familie. Ich danke von Herzen meinen Eltern, die immer das Beste für mich wollten, meiner Schwester Anja, meinem Freund Markus sowie der gesamten Masser-Großfamilie. Ohne sie wäre dieser Weg zur Dissertation nie beschritten worden.

KURZFASSUNG

Lösungskonzepte für die Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Die Festlegung von Grenzwerten für verschiedenste Parameter von Proben im Rahmen von Gesetzen, Verordnungen oder Richtlinien stellt einen wichtigen und Einfluss nehmenden Faktor in der Abfallwirtschaft dar. Gründe für die Implementierung von Grenzwerten sind beispielsweise die Begrenzung von Emissionen, die Definition von Gefährlichkeitsmerkmalen, die Schaffung ordnungsgemäßer Entsorgungswege und Rechtssicherheit. Die Vorschreibung von Grenzwerten bedingt jedoch auch deren Überprüfung, was nur durch die Anwendung analytischer Verfahren erfolgen kann. In Österreich und der Europäischen Union (EU) existieren zahlreiche Gesetze, Verordnungen oder Richtlinien, die Vorgaben für die Probenahme, Probenaufbereitung sowie Analytik von festen Abfällen direkt festlegen oder auf die anzuwendenden technischen Regelwerke (d.h. Normen) verweisen. Sind die zu untersuchenden Abfälle jedoch heterogen und grobstückig, so sind diese Vorgaben nicht immer geeignet und aufgrund der beträchtlichen Probemengen oftmals in der Praxis nicht umsetzbar. Ein weiteres Problem sind unpraktikable oder nicht vorhandene Analysemethoden für die Messung von grenzwertrelevanten Parametern. Bestimmte Standardmethoden sind zudem für speziellere Fragestellungen z.T. gar nicht anwendbar. Daraus ergaben sich in den vergangenen Jahren zahlreiche Problemstellungen von industriellen Forschungspartnern aus unterschiedlichen Bereichen der Abfallwirtschaft. Diese wurden im Zuge der gegenständlichen Dissertation bearbeitet und wissenschaftlich fundierte Lösungskonzepte für die jeweilige Fragestellung entwickelt. Im Bereich der Probenahme wurde eine einfache, rasche und zugleich repräsentative Probenahmemethode, die sogenannte „Ballenbeprobung“, für Abfallfraktionen wie Papier, Kunststoffe, Textilien und Mischungen dieser, entwickelt. Eine weitere Problemstellung war die gesetzeskonforme Qualitätsüberwachung in Zementwerken für sogenannte HotDisc-Ersatzbrennstoffe, deren Probenvorbereitung für die nachfolgende analytische Untersuchung aufgrund der hohen Probemengen eine große Herausforderung darstellte. Hierfür wurde ein Lösungskonzept unter Verwendung einer halbautomatischen Probenaufbereitungseinheit entwickelt. Im Bereich der Analytik von TV- und PC-Bildschirmgehäusen wurde die tragbare Röntgenfluoreszenzanalyse für die zeitnahe Vor-Ort-Analyse von bromierten Flammschutzmitteln (PBB, PBDE) validiert und etabliert. Für die Überwachung dieser Parameter stand bislang keine geeignete Methode zur Verfügung. Eine weitere Thematik waren die Gesamtgehalte von diversen Elementen und Verbindungen, die in den meisten Verordnungen als Grenzwerte festgelegt sind. Diese lassen jedoch z.B. im Falle einer Elektroofenschlacke nur bedingt Aussagen zur Umweltgefährdung zu. Eine wichtige Information für die Optimierung der mechanischen Aufbereitung von Werkstättenabfällen und Ersatzbrennstoffen ist die Kenntnis der Elementspezies (z.B. metallisch, oxidisch) bzw. der Bindungsform von Schadstoffen. In der vorliegenden Dissertation wurden für beide Fälle Lösungskonzepte erarbeitet, die jeweils eine gezielte Adaption klassischer analytischer Methoden in Abstimmung mit mechanischer Probenaufbereitung beinhalteten.

ABSTRACT

Proposed solutions for sampling, sample preparation and analysis of coarse and heterogeneous solid wastes

Setting limit values for different parameters to confirm legal compliance with laws is an important and essential subject in waste management. Some arguments for setting limit values are control of emissions, defining hazard characteristics, designing proper disposal routes and obtaining legal certainty. Stipulating limit values requires their verification, however, and this needs appropriate analytic procedures to be applied. Austria as well as the European Union (EU) have defined quite a number of laws, regulations or directives that directly stipulate procedures for sampling, sample preparation and analysis or refer to technical guidelines (i. e. standards) to be applied. When the waste to be examined is coarse and heterogeneous, however, such procedures frequently cannot be applied nor observed in practical use because of the abundant mass of the samples. Another problem is impractical or unavailable analytical methods for measuring parameters that may be relevant for setting limit values. Moreover, standardised methods may not at all be applicable to more sophisticated analytical subjects. Numerous problems have thus arisen lately to industrial research partners coming from different waste management areas. They have been addressed by this Thesis and academically sound solutions for the respective analytical problems have been elaborated and proposed. As for sampling, an easy and quick but yet representative sampling method called 'Bale Sampling' has been developed to be applied to waste fractions like paper, plastics, textiles or any mixtures of these. Another issue was the statutory quality control in cement plants for HotDisc Solid Recovered Fuel (SRF) whose sample preparation meant a major obstacle to the subsequent analysis due to the high mass through-put of the samples. A smart solution is proposed, using a semi-automatic sample processing unit. As for analysing cases of television and computer screens, a portable X-Ray Fluorescence Analysis (XRF) instrument has been validated and established for a fast on-site analysis of brominated flame retardants (PBB, PBDE). There had been no suitable way before how to monitor this parameter. Another research topic was the determination of total concentration for various elements for which limit values are stipulated in most regulations. With regard to electric furnace slag, these present conventional limit values do not allow to tell much about environmental risks, however. Important basic information required for improving the mechanical processing of workshop waste and substitute fuels is provided by knowing the element species (metallic, oxidic, or other) or the way pollutants react. This Thesis proposes appropriate solutions for both cases, each including a specific adaptation of conventional analytic methods that relates to mechanical sample preparation.

VERÖFFENTLICHUNGEN

Nachfolgend werden die für die vorliegende Dissertation relevanten Veröffentlichungen aufgelistet.

Beitrag in einer Fachzeitschrift

Lorber, K.E., Sarc, R. & **Aldrian, A.** (2012) Design and quality assurance for solid recovered fuel. *Waste Management & Research*, 30, 4, S. 370-380.

Aldrian, A., Ledersteger, A. & Pomberger, R. (2015) Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste Management*, 36, S. 297-304.

Aldrian, A., Raith, J., Höllen, D. & Pomberger, R. (2015) Influence of chromium containing spinels in an electric arc furnace slag on the leaching behavior. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, 41, 4, S. 357-365.

Aldrian, A., Wellacher, M. & Pomberger, R. (2015) Development and validation of a new direct sampling method for coarse mono- and mixed waste fractions bound in bales. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95, 15, S. 1502-1522.

Aldrian, A., Sarc, R., Pomberger, R., Lorber, K.E. & Sipple, E.-M. (2016) Solid recovered fuels in the cement industry – semi-automated sample preparation unit as a means for facilitated practical application. *Waste Management & Research*, 34, 3, S. 254-264.

Beitrag in einem Buch

Aldrian, A., Sarc, R. & Lorber, K.E. (2012) Quality Assurance of Solid Recovered Fuel (SRF) in Austria. In: Lorber, K.E. et al. (Hrsg.) *DepoTech 2012 – Tagungsband zur 11. DepoTech-Konferenz*, Leoben, Bd. 11, ISBN: 978-3-200-02821-0, S. 731-734.

Pomberger, R., **Aldrian, A.** & Sarc, R. (2015) Grenzwerte – Technische Sicht zur rechtlichen Notwendigkeit. *Jahrbuch "Abfallwirtschaftsrecht 2015"* (Hrsg.: Piska, C. & Lindner, B.), NWV Neuer wissenschaftlicher Verlag GmbH, ISBN: 978-3-7083-1037-4, S. 269-299.

Aldrian, A., Eggenbauer, P., Sarc, R. & Pomberger, R. (2016) Metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts für verschiedene Elemente in Ersatzbrennstoffen. In: Pomberger, R. et al. (Hrsg.) *Recy & DepoTech 2016 – Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz*, Leoben, Bd. 13, ISBN: 978-3-200-04777-8, S. 769-772.

Wellacher, M., **Aldrian, A.** & Pomberger R. (2016) Neue Methode zur Beprobung von Abfällen in Ballen. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Recycling und Rohstoffe*. Bd. 9, München, ISBN: 978-3-944310-27-5, S. 621-632.

Beitrag in einem Konferenzbericht (Tagung, Kongress, Workshop etc.)

Aldrian, A. & Pomberger, R. (2013) *Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in Werkstättenabfällen*. In: Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. (DGAW) (Hrsg.) 3. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft – Tagungsband, Stuttgart, ISBN: 978-3-9815546-0-1, S. 185-189.

Aldrian, A., Pomberger, R. & Ledersteger, A. (2013) Monitoring of Polybrominated Flame Retardants in TV and PC Waste Plastics with Portable XRF. In: ISWA World Congress Vienna 2013, ISBN: 978-3-200-03229-3; S. 1-5.

Aldrian, A., Sarc, R., Czyzykiewicz, P. & Pomberger, R. (2013) Einfluss der Prozessbedingungen auf Chrom in einer qualitätsgesicherten Elektroofenschlacke. In: 9. Minisymposium der Verfahrenstechnik – Tagungsband, S. 81-85.

Poster im Rahmen einer wissenschaftlichen Veranstaltung

Aldrian, A., Sarc, R., Czyzykiewicz, P., Höllen, D. & Pomberger, R. (2013) Bewertung der Mobilität des Chroms in einer qualitätsgesicherten Elektroofenschlacke. Österreichische Abfallwirtschaftstagung 2013, Innsbruck, Österreich.

Aldrian, A., Ledersteger, A. & Pomberger, R. (2013) Field Portable XRF Analysis of Polybrominated Flame Retardants in TV and PC Waste Plastics. IUPAC 44th World Chemistry Congress, Istanbul, Türkei.

Sarc, R., **Aldrian, A.**, Adam, J., Pomberger, R. & Lorber, K.E. (2014) Forschungsgruppe "Ersatzbrennstoffe" an der Montanuniversität Leoben. Österreichische Abfallwirtschaftstagung 2014, Schwechat, Österreich.

Vortrag oder Präsentation

„Assessment of the mobility of chromium in a quality assured electric arc furnace slag“, 8th Annual International Symposium on Environment, Athen, 13.05.2013.

„Monitoring of Polybrominated Flame Retardants in TV and PC Waste Plastics with Portable XRF“, ISWA World Congress, Vienna, 8.10.2013.

„Dem Abfall auf der Spur“, Monat der freien Bildung, Veranstaltung der Österreichischen Hochschülerschaft Leoben, Dominikanerhof, Leoben, 26.05.2014.

„Sicherheitsaspekte im umwelt- und prozessanalytischen Labor“, 2. Kolloquium des Departments für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik, Montanuniversität Leoben, Leoben, 17.10.2014.

BETREUTE BACHELOR- UND MASTERARBEITEN

Nachfolgend werden die von der Dissertantin betreuten Bachelor- und Masterarbeiten aufgelistet, die während der Dissertationszeit entstanden und für die vorliegende Dissertation relevant sind:

Hödl, R. (2013) *Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messunsicherheit bei der Bestimmung umweltrelevanter, chemisch-physikalischer Parameter*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Entsorgungs- und Deponietechnik, Montanuniversität Leoben.

Sinitsch, B. (2014) *Validierung des Verfahrens zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Aluminium in Ersatzbrennstoffen*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Bein, F. (2015) *Validierung eines Verfahrens zur Schwermetallbestimmung nach einem Aufschluss im halb-offenen System*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Kleinböck, R.A. (2015) *Überblick der Bestimmungsmethoden für die Charakterisierung von Abfällen gemäß der Deponieverordnung*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Schmitt, O. (2015) *Abschätzung der durch Probenaufbereitung hervorgerufenen Messunsicherheit für umweltanalytische Parameter*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Eggenbauer, P.H.-G.W. (2015) *Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils ausgewählter Elemente am Gesamtmetallgehalt in Ersatzbrennstoffen*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Maringer, G.W. (2016) *Bestimmungsmethoden für die Charakterisierung von Komposten*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Kleinböck, R.A. (2016) *Einfluss der Probenaufbereitung realer Proben auf die Messunsicherheit von umweltrelevanten Parametern*. Masterarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	3
1.1 Problemstellung	7
1.2 Problematik der reglementierten gesetzlichen Vorgaben.....	11
1.3 Forschungsfragen	33
1.4 Struktur der gegenständlichen Arbeit.....	34
2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	36
2.1 Grenzwerte	36
2.2 Probenahme	38
2.3 Probenaufbereitung	45
2.4 Probenvorbereitung	52
2.5 Analytik	56
2.5.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	57
2.5.2 Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)	60
2.6 Qualitätssicherung	67
2.6.1 Definitionen und Begriffe.....	67
3 LÖSUNGSKONZEPT FÜR DIE PROBENAHME VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN	72
3.1 Direkte Beprobung eines gemischten, in Ballen gebundenen Abfalls	72
4 LÖSUNGSKONZEPT FÜR DIE PROBENAUFBEREITUNG VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN.....	98
4.1 Qualitätsüberwachung von Ersatzbrennstoffen im Routinebetrieb eines Zementwerkes	98
4.2 Qualitätsüberwachung für HotDisc-Brennstoffe	113
5 LÖSUNGSKONZEPTE FÜR DIE ANALYTIK VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN	126
5.1 Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Bildschirmgehäusen.....	126
5.2 Bewertung der Umweltgefährdung einer Elektroofenschlacke durch Chrom138	
5.3 Ermittlung des potentiell entfrachtbaren Metallanteils in Ersatzbrennstoffen	152
6 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE	165
6.1 Neue Erkenntnisse und praktischer Nutzen der eigenständigen Beiträge ..	176

7	AUSBLICK UND WEITERER FORSCHUNGSBEDARF	179
8	VERZEICHNISSE	182
8.1	Literaturverzeichnis	182
8.2	Abkürzungsverzeichnis	195
8.3	Tabellenverzeichnis	199
8.4	Abbildungsverzeichnis	200

1 EINLEITUNG

Abfälle sind gemäß Definition nach dem österreichischen Abfallwirtschaftsgesetz (AWG, 2002) „*bewegliche Sachen, ... deren sich der Besitzer entledigen will oder entledigt hat oder... deren Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung als Abfall erforderlich ist, um die öffentlichen Interessen... nicht zu beeinträchtigen.*“ (AWG, 2002)

Grundsätzlich wird bei Abfällen zwischen gefährlichen und nicht gefährlichen Abfällen unterschieden. Gefährliche Abfälle enthalten gefährliche Stoffe oder sind mit ihnen vermischt, daher weisen sie gefahrenrelevante Eigenschaften (HP-Kriterien) auf. Die gefahrenrelevanten Eigenschaften sind in Anlage 3 der Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003) bzw. Anhang I der EU-Verordnung Nr. 1272/2008 (EU, 2008) mit entsprechenden Grenzwerten definiert. Gemäß österreichischer Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003) werden diese gefährlichen Abfälle mit einem „g“ gekennzeichnet.

Abfälle sind bei Sammlung, Transport und Entsorgung grundsätzlich einer Abfallart mit einem entsprechenden Abfallcode zuzuordnen. Sämtliche Abfallarten sind in der österreichischen Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003) aufgelistet. Für eine Zuordnung ist zunächst die Herkunft des Abfalls ausschlaggebend, aber auch stoffliche und gefahrenrelevante Eigenschaften werden berücksichtigt. In manchen Fällen ist auch die chemische Zusammensetzung von Relevanz. In der Abfallverzeichnisverordnung werden 20 Abfallgruppen genannt. In Folge werden in Tabelle 1 beispielhaft jene Materialien, die in der gegenständlichen Dissertation behandelt werden, einem Abfallcode gemäß Abfallverzeichnisverordnung zugeordnet.

Die nachhaltige Abfallwirtschaft hat die Aufgabe, sich nach der Hierarchie des Abfallwirtschaftsgesetzes (AWG, 2002) auszurichten:

- „1. *Abfallvermeidung;*
2. *Vorbereitung zur Wiederverwendung;*
3. *Recycling;*
4. *sonstige Verwertung, zB energetische Verwertung;*
5. *Beseitigung.*“

Bei der Entscheidung über die Entsorgung von Abfällen sind jedoch auch die ökologische Zweckmäßigkeit sowie die technischen Möglichkeiten miteinzubeziehen. Einerseits sollte das angewendete Verfahren nicht unverhältnismäßig, verglichen mit anderen möglichen Verfahren, sein. Andererseits sollte ein Markt für die Outputmaterialien oder die erzeugte Energie existieren bzw. geschaffen werden können.

Zur Wahrung öffentlicher Interessen (z.B. Gesundheit von Mensch) wird die Abfallwirtschaft vom Gesetz- bzw. Verordnungsgeber auf europäischer und nationaler Ebene gelenkt. Eines der wichtigsten Instrumente zur Steuerung der Abfallwirtschaft ist dabei die Festlegung von Grenzwerten, d.h. die Begrenzung von Schadstoffen, für die Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft sowie für die Abfälle selbst. Die Gründe für die Festlegung von Grenzwerten sind vielfältig (vgl. Abbildung 1).

Tabelle 1: Abfallgruppen bzw. Abfallarten der gegenständlichen Dissertation (Zuordnung nach Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003)).

Material	Zuordnung zu einem Abfallcode
Mittelkalorische Fraktion	<p>„19 Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke... ...19 12 Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (zB Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g... ...19 12 12 sonstige Abfälle (einschließlich Materialmischungen) aus der mechanischen Behandlung von Abfällen mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 12 11 fallen“</p>
Ersatzbrennstoffe	<p>„19 Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke... ...19 12 Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (zB Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g... ...19 12 10 brennbare Abfälle (Brennstoffe aus Abfällen) (nur qualitätsgesicherte brennbare Abfälle)“</p>
Bildschirmgehäuse	<p>„19 Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke... ...19 12 Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (zB Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g... ...19 12 04 Kunststoff und Gummi“</p>
Elektroofenschlacke	<p>„10 Abfälle aus thermischen Prozessen... ...10 02 Abfälle aus der Eisen- und Stahlindustrie... ...10 02 02 unbearbeitete Schlacke“</p>
Werkstättenabfälle (aufbereitet, heizwertreich)	<p>„19 Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen, öffentlichen Abwasserbehandlungsanlagen sowie der Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch und Wasser für industrielle Zwecke... ...19 12 Abfälle aus der mechanischen Behandlung von Abfällen (zB Sortieren, Zerkleinern, Verdichten, Pelletieren) a. n. g... ...19 12 12 sonstige Abfälle (einschließlich Materialmischungen) aus der mechanischen Behandlung von Abfällen mit Ausnahme derjenigen, die unter 19 12 11 fallen“</p>

Das wichtigste Ziel einer nachhaltigen Abfallwirtschaft ist, die negativen Auswirkungen auf Menschen, Tiere und Pflanzen sowie die Umwelt zu verhindern bzw. diese so gering wie technisch möglich und wirtschaftlich verträglich zu halten. Damit in Zusammenhang steht auch die Schonung von Ressourcen wie z.B. Rohstoffe, Wasser und Energie.

Zudem soll durch Festlegung von Grenzwerten eine unsachgemäße Entsorgung verhindert und eine ordnungsgemäße Entsorgung ermöglicht werden. Grenzwerte legen zudem eventuell vorhandene Gefährlichkeitsmerkmale eines Abfalls fest.

Ein weiterer Grund für die Implementierung von Grenzwerten ist die gezielte Lenkung von Abfallströmen, besonders aber der zu deponierenden Abfällen. Das Abfallwirtschaftsgesetz (AWG, 2002) sieht vor, dass nur Abfälle, von denen keine Gefährdung für nachfolgende Generationen ausgeht, deponiert werden.

Auf der anderen Seite können Grenzwerte aber auch Rechtssicherheit schaffen. Gerade bei der für den Markt insbesondere relevanten Thematik „Abgrenzung zwischen Produkt und Abfall“ ermöglichen Grenzwerte klare Abgrenzungen. (Grech, 2013) Auch im Recyclingbereich (z.B. Recyclingbaustoffe) erleichtert der Abgleich mit Grenzwerten die

Überprüfung auf Rechtskonformität und garantiert allen Beteiligten Rechtssicherheit. Auch bei der Abfallverbringung trägt die Festlegung von Grenzwerten auf internationaler und europäischer Ebene wesentlich zur Rechtssicherheit bei.

Die Festlegung von technischen Spezifikationen und Richtwerten wird auch von Unternehmen auf freiwilliger Basis praktiziert. Zusätzlich zu rechtlich verbindlichen Grenzwerten werden des Öfteren Qualitätskriterien für Abfälle festgelegt. Diese Praxis ist beispielsweise in Deutschland üblich, wo es das RAL Gütezeichen für Kompost oder Sekundärbrennstoffe gibt. Die Vergabe der Gütezeichen ist an die Einhaltung bestimmter Qualitätskriterien (z.B. Gehalt an Schwermetallen) gekoppelt. (Rotter et al., 2003)

Die Festlegung der Grenzwerte von chemischen und/oder physikalischen Parametern erfordert jedoch auch deren Überprüfung. Diese kann nur durch Anwendung von analytischen Verfahren bewerkstelligt werden. Die Vergleichbarkeit mit Grenzwerten kann jedoch nur dann erfolgen, wenn diese analytischen Verfahren, die sowohl Probenahme als auch Probenaufbereitung und die eigentliche Messung umfassen, standardisiert und in der Praxis durchführbar sind. Diese Überprüfung auf Einhaltung von Grenzwerten ist jedoch nicht immer einfach und kann sich, aus vielerlei Gründen, problematisch gestalten (vgl. Abbildung 1).



Abbildung 1: Übersicht für die Problematik zum Thema Grenzwert – Gründe, Voraussetzungen und Auswirkungen.

Die ursprünglichen Vorschriften für Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik stammten aus den Bereichen der klassischen Wasser-, Schlamm-, Sediment- oder Kohleanalytik und wurden für den Abfallbereich sehr häufig einfach übernommen. Dagegen spricht vor allem,

dass das Material „Abfall“ sich oftmals völlig anders darstellt als beispielsweise Schlamm, Sediment oder Kohle. Vergleichsweise inhomogenere Verteilung der Analyten, oder in der Praxis oft problematische Probenaufbereitung oder Minderbefunde in Abhängigkeit des gewählten Aufschlussverfahrens sind nur einige Beispiele, vor denen Analytiker im Abfallbereich stehen. (Rotter et al., 2003)

Probenahme, Probenaufbereitung und die eigentliche Messung sind aufeinanderfolgende Prozessschritte eines Analyseverfahrens (vgl. Abbildung 2), an dessen Beginn eine Problemstellung steht. Der Begriff Analysenprinzip bezieht sich auf die Basis der analytischen Messung (z.B. photometrische Messung), während die Analysenmethode teilweise auch Probenvorbereitung und Auswertung mit erfasst. Das Analyseverfahren enthält hingegen sämtliche Prozessschritte von Problemstellung bis hin zur Dateninterpretation. (Schwedt, 1995)

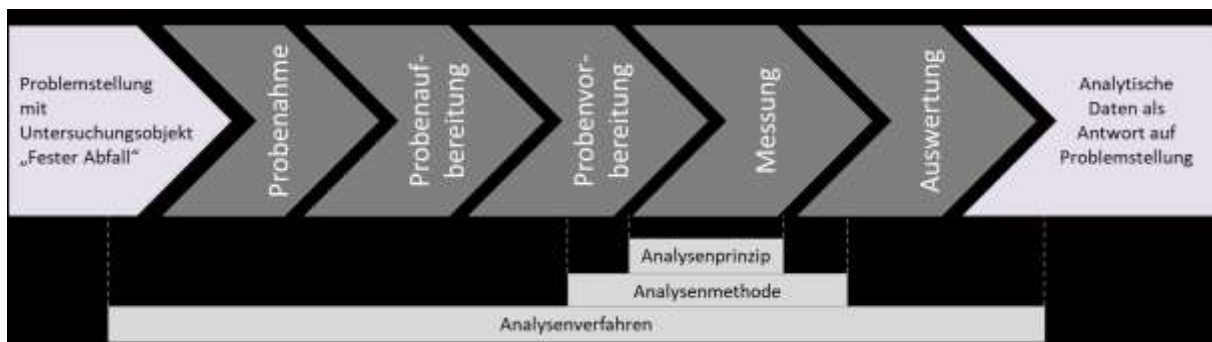


Abbildung 2: Einzelne Komponenten eines Analyseverfahrens (nach Schwedt, 1995).

Beim Vergleich mit Grenzwerten sollte auch immer eine Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden (vgl. Abbildung 1). Denn bei einem Analyseverfahren handelt es sich um eine aufbauende Kette von Prozessschritten, die allesamt zufällige aber auch systematische Fehler beinhalten können. Besonders jene Schritte, die am Anfang der Prozesskette stehen – Probenahme und Probenaufbereitung – wirken sich entscheidend auf den Analysenfehler aus. Das bedeutet, dass ein geringer Analysenfehler nicht relevant erscheint, wenn andererseits die Fehler der Probenaufbereitung oder der Probenahme groß sind. Eine etwas provozierende Darstellung der größten Fehlerquellen im Analyseprozess ist in Abbildung 3 gezeigt. Gemäß Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich die Varianz des gesamten Analyseverfahrens daher durch Addition der Einzelvarianzen. (Rump & Scholz, 1995)

$$s^2_{\text{Gesamt}} = s^2_{\text{Probenahme}} + s^2_{\text{Probenaufbereitung}} + s^2_{\text{Analytik}} \quad (1)$$

Eine gut funktionierende Kette an Abläufen zur Überprüfung auf Grenzwerteinhalten hat signifikant zu sein und ist außerordentlich wichtig. Denn auch die Konsequenzen bei Einhaltung und Nichteinhaltung von festgelegten Grenzwerten sind bedeutsam (vgl. Abbildung 1). Einerseits entscheidet eine Grenzwerteinhalten direkt über Eignung oder Untauglichkeit für einen bestimmten Zweck (z.B. Verwendbarkeit als Recyclingbau- oder Ersatzbrennstoff). Auch zur Klärung des Abfallendes bzw. Produktstatus tragen die chemischen und physikalischen Eigenschaften eines Stoffes und der entsprechende

Abgleich mit Grenzwerten wesentlich bei. Andererseits beeinflussen Grenzwerte auch den abfallwirtschaftlichen Markt sowie den Rohstoffmarkt und die Preisgestaltung, indem die Verfügbarkeit bestimmter Stoffströme beeinflusst wird. Indirekt tragen Grenzwerte auch zur (Weiter-)Entwicklung und Optimierung bestimmter Technologien bei – gerade im Bereich der Abfallaufbereitung sind diese zur Ausschleusung von Schadstoffen (z.B. chlorhaltige PVC-Kunststofffraktion) oder auch verwertbaren Fraktionen (z.B. PET-Kunststoffe) von großer Bedeutung.

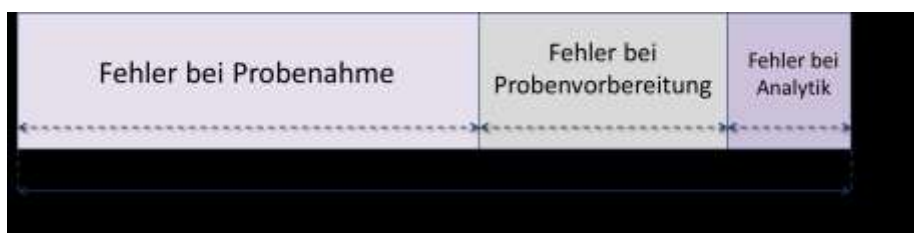


Abbildung 3: Beitrag der Probenahme, Probenvorbereitung und der Analytik zum Gesamtfehler eines Analysenverfahrens, modifiziert nach (Hein & Kunze, 2004).

1.1 Problemstellung

Die Festlegung von Grenzwerten hat in der Abfallwirtschaft große Bedeutung. Für die Vergleichbarkeit der Messergebnisse von Abfällen mit Grenzwerten müssen jedoch einige wesentliche Voraussetzungen gegeben sein. Dazu gehören auch die Standardisierung und Machbarkeit der Probenahme, Probenaufbereitung sowie der eigentlichen Messung.

Grundsätzlich ist die Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von Abfällen in Österreich und auch der europäischen Union zumeist stark reglementiert und standardisiert. Es existieren zahlreiche Verordnungen, Gesetze oder Richtlinien, die die Probenahme, Probenaufbereitung sowie Analytik von festen Abfällen direkt festlegen (z.B. Kompostverordnung (BMLFUW, 2001)) oder auf die entsprechend anzuwendenden Normen verweisen (z.B. Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002)). In anderen gesetzlichen Dokumenten hingegen werden zwar Grenzwerte für Schadstoffe festgelegt, eine genaue Vorgabe für Probenahme, Probenvorbereitung oder Analytik fehlt (z.B. Elektroaltgeräteverordnung (BMLFUW, 2005)). Einen Überblick der wesentlichsten gesetzlichen Dokumente für die häufigsten und die für die vorliegende Dissertation relevanten Bereiche in der Abfallwirtschaft gibt Abbildung 4. Die Auswahl beschränkt sich ausschließlich auf feste Abfälle. Besondere Abfälle wie z.B. Asbest, medizinische Abfälle, Altfahrzeuge oder Batterien wurden in der vorliegenden Aufstellung nicht berücksichtigt.

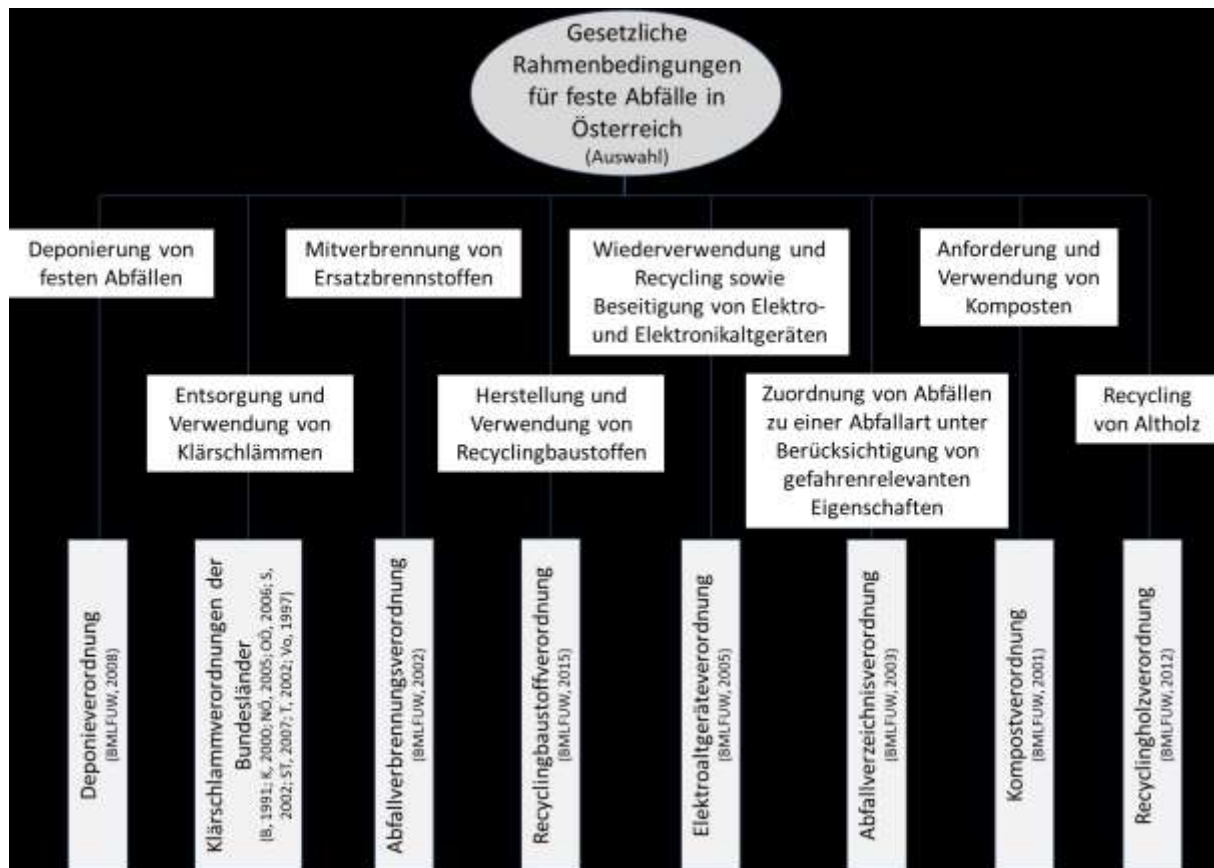


Abbildung 4: Übersicht der gesetzlichen Rahmenbedingungen für feste Abfälle in Österreich für ausgewählte Bereiche.

In dem nachfolgenden Kapitel zum Stand der Technik werden sämtliche Vorgaben für die Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse von festen Abfällen vorgestellt. Für einen Großteil der Abfälle sind diese Festlegungen umsetz- und anwendbar. Dennoch bleibt die Gewinnung von zuverlässigen Analyseergebnissen ein herausfordernder Prozess. Jeder Schritt eines Analysenverfahrens ist prinzipiell fehlerbehaftet, was sich – je nach Art des Abfalls – mehr oder weniger stark auf die Messunsicherheit des Analyseergebnisses auswirkt. Dennoch werden diese Analyseergebnisse in der Praxis sehr häufig dazu verwendet, um mit in Verordnungen/Gesetzen festgelegten Grenzwerten verglichen zu werden. In Anbetracht des fehlerbehafteten Analysenwertes ist die Sinnhaftigkeit einer solchen Vorgehensweise generell in Frage zu stellen – vor allem bei sehr heterogenen Materialien. Welche Vorgehensweisen in gesetzlichen Verordnungen festgelegt wurden, um diesem Umstand bestmöglich zu begegnen, wird in einer als Überblick dienenden Veröffentlichung 1 (vgl. Abbildung 5) anhand von Beispielen vorgestellt und diskutiert.

Die gesetzlichen und normativen Vorgaben berücksichtigen grundsätzlich jedoch nur gewöhnliche, routinemäßig vorkommende Abfälle mit kleinen Partikelgrößen (< 80 mm), die vergleichsweise homogen vorliegen. Sind jedoch heterogene und/oder grobstückige Abfälle Gegenstand der Untersuchungen, stoßen die gesetzlichen und normativen Vorgaben in ihrer praktischen Umsetzung schnell an ihre Grenzen – und das aus ganz unterschiedlichen Gründen (vgl. Abbildung 5). Diese können zu große, kaum bewältigbare Probenmengen,

nicht verfügbare Messmethoden oder aber auch ungeeignete Methoden für die Beantwortung spezieller Fragestellungen sein.

Zu diesen besonders heterogenen und grobstückigen Abfallgruppen zählen Abfälle aus Abfallbehandlungsanlagen (z.B. Materialien wie etwa eine hoch- oder mittelkalorische Fraktion, Ersatzbrennstoffe (EBS), Bildschirmgehäuse, Werkstättenabfälle) und Abfälle aus thermischen Prozessen (z.B. Materialien wie Elektroofenschlacken).

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit speziellen Fragestellungen zu diesen heterogenen und/oder grobstückigen Abfällen in der Praxis, die sich allesamt aus realen Problemstellungen von industriellen Forschungspartnern ergaben. Die jeweilige Ausgangssituation sowie die zugehörige Problemstellung sind in den einzelnen Veröffentlichungen bzw. im zugehörigen Einführungskapitel (s. Kapitel 3 bis 5) detailliert beschrieben. Einen Überblick der einzelnen Veröffentlichungen und deren Zusammenhang mit der Thematik Grenzwert bietet Abbildung 5.

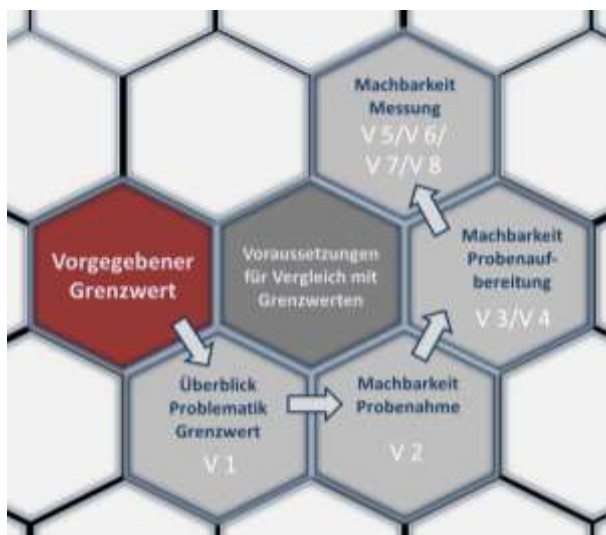


Abbildung 5: Übersichtsschema – Thematik Grenzwert als Verbindungselement zwischen den Veröffentlichungen (V 1 bis V 8) der vorliegenden Dissertation.

Im Überblick sind diese Problemstellungen für heterogene und/oder grobstückige Abfälle bei Anwendung der bestehenden gesetzlichen und normativen Vorgaben wie folgt:

Probenahme

- Abfälle aus der mechanischen Abfallaufbereitung (diverse Fraktionen wie z.B. Papier, Kunststoffe, Textilien oder Mischungen) sollen zum Zwecke der Qualitätsüberwachung des Öfteren beprobt und untersucht werden. Die Machbarkeit und Umsetzung der Probenahme von diesen Abfällen ist jedoch nicht gegeben. Der Grund hierfür liegt in der großen Korngröße der Abfälle ($d_{95} > 80 \text{ mm}$), die eine außerordentlich große Mindestprobenmenge ($m_{\text{QSTP}} > 20 \text{ kg}$) zur Folge hat. Eine solche Probenahme ist mit einem enormen und zum Teil unangemessenen personellen, zeitlichen und finanziellen

Aufwand verbunden und wird daher in der Praxis nicht oder nur unvollständig durchgeführt. Dieser Problematik widmet sich Veröffentlichung 2 (V 2).

Probenaufbereitung

- Ersatzbrennstoffe müssen gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002) regelmäßig auf ihre Qualität und Grenzwerteinhaltung überprüft werden. Die für die Überwachung von herkömmlichen Ersatzbrennstoffen mit kleinen Korngrößen ($d_{95} \leq 30$ mm) ausgearbeiteten Normen sind jedoch für Ersatzbrennstoffe großer Korngrößen ($d_{95} > 80$ mm) nicht oder nur bedingt anwendbar. So ist die Machbarkeit der Probenaufbereitung von diesen Ersatzbrennstoffen, so genannten HotDisc-EBS*, nicht gegeben. Auch dabei resultiert diese große Korngröße der Abfälle in einer von MitarbeiterInnen nicht bewältigbaren und verarbeitbaren Menge ($m_{QSTP} > 40$ kg) an Material. Dieser Problematik widmen sich Veröffentlichungen 3 und 4 (V 3; V 4).

Analyse

- Die europäische Richtlinie 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS) (EU, 2011) legt Grenzwerte für bromierte Flammschutzmittel wie Polybromierte Biphenyle (PBB) und Polybromierte Diphenylether (PBDE) mit jeweils 0,1 M.-% fest. Dieser Grenzwert hat damit auch im Bereich des Kunststoffrecycling von Bildschirmgehäusen (Computer- und TV-Geräte) Bedeutung. Die analytische Standardmethode für diese Parameter, d.h. Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS), ist jedoch im konkreten Fall eines Abfallentsorgungsunternehmens nicht anwendbar, daher sind hier Alternativmethoden gefordert. Dieser Problematik widmet sich Veröffentlichung 5 (V 5).
- Schlacken können – sofern sie die Anforderungen gemäß Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015) erfüllen – für den Straßenbau eingesetzt werden. Eine potentielle Umweltgefährdung wird auf Basis der Gesamt- und Eluatgehalte bestimmter Schadstoffe festgelegt. Die Anwendbarkeit der vorgeschriebenen Analysenverfahren ist jedoch für den speziellen Fall einer Elektroofenschlacke eines österreichischen Stahlherstellers und ihrer möglichen Umweltgefährdung nur bedingt gegeben. Dieser Problematik widmet sich Veröffentlichung 6 (V 6).
- Metalle liegen in Abfällen in metallischer (Reinelement, Legierung), oxidischer, organischer oder sonstiger Form vor. In ihrer metallischen Form können Metalle in entsprechenden Aufbereitungsschritten relativ gut entfernt werden. Dies spielt gerade im Bereich der Herstellung von Ersatzbrennstoffen eine Rolle, bei der oftmals der Metallgehalt über die Qualität dieser Materialien entscheidet. Auch in diesem Fall kann die Fragestellung, wie hoch der metallisch vorliegende Anteil am Gesamtmetallgehalt

*Beim HotDisc-EBS handelt es sich um einen speziellen Brennstoff, der bei der sogenannten HotDisc-Technologie in Zementwerken eingesetzt wird (vgl. Kapitel 4.2). Diese Ersatzbrennstoffe können – trotz großer Korngrößen - aufgrund dieser speziellen Technologie direkt und ohne vorherige Aufbereitung eingesetzt werden.

in ausgewählten Proben ist, nicht mit den herkömmlichen Standardmethoden bestimmt werden. Dieser Problematik widmen sich Veröffentlichungen 7 und 8 (V7; V8).

1.2 Problematik der reglementierten gesetzlichen Vorgaben

In der nachfolgenden Veröffentlichung 1 wird ein Überblick zur Thematik Grenzwerte in Österreich geschaffen. Es wird gezeigt, wodurch sich Messunsicherheiten im Bereich der Analytik ergeben und welche Möglichkeiten es gibt, diesen Fehlern durch Vorgaben in gesetzlichen Verordnungen zu begegnen und die Problematik anhand von Beispielen diskutiert. Zudem wird anhand eines Fallbeispiels aufgezeigt, dass die routinemäßig vorgeschriebene Bestimmung der Gesamtgehalte teils nur von untergeordneter Bedeutung für die Interpretation zur Bewertung der Umweltgefährlichkeit sein kann. Trotzdem wird in österreichischen Verordnungen (z.B. Deponieverordnung (BMLFUW, 2008), Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015)) standardmäßig die Bestimmung eines Gesamtgehaltes vorgeschrieben. Dieses Vorgehen ist jedoch in bestimmten Anwendungsfällen anzuzweifeln, denn ein Grenzwert über den Gesamtgehalt lässt nur sehr limitierte Aussagen zur Umweltgefährlichkeit eines Stoffes zu. In der nachfolgenden Veröffentlichung (V 1) wird an einem Beispiel gezeigt, dass – trotz sehr hohen Gesamtgehaltes – die Auslaugbarkeit des Elementes und damit auch die Umweltgefährlichkeit hinsichtlich dieses Parameters gering ist. Das übliche und standardmäßig angewendete Beurteilungsschema ist in diesem Fall nicht aussagekräftig. Eine geeignetere Herangehensweise, um konkrete und realistische Informationen über das Umweltverhalten des Materials zu erhalten, wäre eine mineralogische Untersuchung und Beurteilung der vorhandenen Mineralphasen, ihrer Beständigkeit und dem Vergleich mit in der Natur vorliegenden Gesteinen und Mineralien.

Veröffentlichung 1 (V 1):

Grenzwerte – Technische Sicht zur rechtlichen Notwendigkeit

Pomberger, R., **Aldrian, A.** & Sarc, R. (2015) *Grenzwerte – Technische Sicht zur rechtlichen Notwendigkeit*. Jahrbuch "Abfallwirtschaftsrecht 2015" (Hrsg.: Piska, C. & Lindner, B.), NWV Neuer wissenschaftlicher Verlag GmbH, ISBN: 978-3-7083-1037-4, S. 269-299.

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 1 (V 1):

Für die vorliegende Publikation wurde das Konzept mit dem Erstautor abgestimmt und besprochen. Die Erstellung der Kapitel II (inklusive der Unterkapitel 1 und 2), III und IV erfolgte eigenständig durch die Dissertantin. Nach einer umfangreichen Literaturrecherche wurden die wichtigsten Aspekte bei der Bewertung von Grenzwerten aus technischer Sicht beschrieben und anhand von Beispielen aus der Praxis veranschaulicht. Die vorgestellten experimentellen Daten in Kapitel III wurden durch die Dissertantin gewonnen. Die Grundsätze der Abfallanalytik werden im Überblick dargestellt und die Problematik der repräsentativen Probenahme und Probenaufbereitung diskutiert. In Kapitel IV wird auf die Aussagekraft der Grenzwerte für Gesamtgehalte und Eluatgehalte anhand eines Beispiels eingegangen.

Das interne „Review“ des Beitrags erfolgte durch Herrn Professor Roland Pomberger.

Veröffentlichung 1 – Seite 1

Veröffentlichung 1 – Seite 2

Veröffentlichung 1 – Seite 3

Veröffentlichung 1 – Seite 4

Veröffentlichung 1 – Seite 5

Veröffentlichung 1 – Seite 6

Veröffentlichung 1 – Seite 7

Veröffentlichung 1 – Seite 8

Veröffentlichung 1 – Seite 9

Veröffentlichung 1 – Seite 10

Veröffentlichung 1 – Seite 11

Veröffentlichung 1 – Seite 12

Veröffentlichung 1 – Seite 13

Veröffentlichung 1 – Seite 14

Veröffentlichung 1 – Seite 15

Veröffentlichung 1 – Seite 16

Veröffentlichung 1 – Seite 17

Veröffentlichung 1 – Seite 18

Veröffentlichung 1 – Seite 19

Veröffentlichung 1 – Seite 20

1.3 Forschungsfragen

Wie in der Problemstellung beschrieben, stellen Grenzwerte, deren Überprüfung und Einhaltung einen zentralen Bestandteil der nachhaltigen Abfallwirtschaft dar. Grundsätzlich sind die Probenahme, Probenaufbereitung sowie Analytik von festen Abfällen in Österreich reglementiert und die entsprechenden Vorgaben in Normen, Richtlinien bzw. in Verordnungen oder Gesetzen festgelegt. Für spezielle Fälle und Fragestellungen – im besonderen bei heterogenen und grobstückigen Abfällen – können diese Vorgaben oftmals jedoch nicht gesetzes- und normenkonform angewendet werden. Dazu wurden in der gegenständlichen Arbeit spezielle Fragestellungen zur Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von heterogenen und grobstückigen Abfällen extrahiert. Daraus ergeben sich wesentliche Forschungsfragen, die in der vorliegenden Dissertation wissenschaftlich behandelt, beantwortet und diskutiert werden.

Diese sind – unterteilt nach drei definierten Forschungsfeldern – wie folgt gegliedert:

1. Probenahme von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 1.1: Wie kann eine repräsentative Beprobung einer grobstückigen mittelkalorischen Fraktion (MCF-Material), die in Form von Ballen vorliegt, mit dem Ziel einer nachfolgenden analytischen Untersuchung und unter dem Aspekt einer raschen und einfachen Herangehensweise z.B. im Zuge einer Eingangskontrolle erfolgen?

Frage 1.2: Wie viele Stichproben müssen bei Anwendung der neu entwickelten Methode gezogen werden, damit eine repräsentative Probenahme gewährleistet ist?

2. Probenaufbereitung von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 2.1: Ist eine Überwachung der Qualität von sehr heterogenen Ersatzbrennstoffen mit großen Korngrößen (z.B. HotDisc-EBS) gemäß den gesetzlichen Vorgaben der Abfallverbrennungsverordnung 2002 möglich und wie kann sie in einem Zementwerk in der Praxis umgesetzt werden?

Frage 2.2: Was ist bei der Probenaufbereitung von grobstückigen und heterogenen Ersatzbrennstoffen im Besonderen zu berücksichtigen?

3. Analytik von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 3.1: Welche Möglichkeiten bestehen für ein zeitnahes und einfach durchzuführendes Monitoring von polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Bildschirmgehäusen elektronischer Geräte hinsichtlich des Grenzwertes von 0,1 Gew.-% PBB bzw. 0,1 Gew.-% PBDE gemäß RoHS-Richtlinie im Bereich des Kunststoffrecyclings?

- Frage 3.2:** Welcher prozentuale Anteil an zu entsorgenden hellen und dunklen Bildschirmgehäusen ist derzeit mit bromierten Flammschutzmitteln mit einem Gehalt von mehr als 0,1 Gew.-% belastet?
- Frage 3.3:** In welcher Verbindung liegt Chrom in einer aus einem österreichischen Stahlwerk stammenden Elektroofenschlacke vor?
- Frage 3.4:** Welche negativen Auswirkungen sind durch den hohen Chromgesamtgehalt (32-fache Überschreitung des Grenzwertes) in einer Elektroofenschlacke, die für den Straßenbau eingesetzt wird, für die Umwelt zu erwarten?
- Frage 3.5:** Wie hoch ist der metallisch vorliegende Anteil am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in praxisrelevanten Werkstättenabfällen und Ersatzbrennstoffen?
- Frage 3.6:** Welche Schlussfolgerungen in Bezug auf die großtechnische Aufbereitung sind auf Basis der erhaltenen Analysenergebnisse für Werkstättenabfälle und Ersatzbrennstoffe abzuleiten?

1.4 Struktur der gegenständlichen Arbeit

In nachstehender Abbildung 6 wird die Struktur der gegenständlichen Dissertation im Überblick mit der Zuordnung der einzelnen Kapitel zu den theoretischen Grundlagen sowie dem experimentellen Teil mit Ergebnissen und der Zusammenfassung sowie dem Ausblick dargestellt. Die einzelnen Veröffentlichungen (V 1 bis V 8) wurden ebenfalls den entsprechenden Kapiteln zugeordnet.

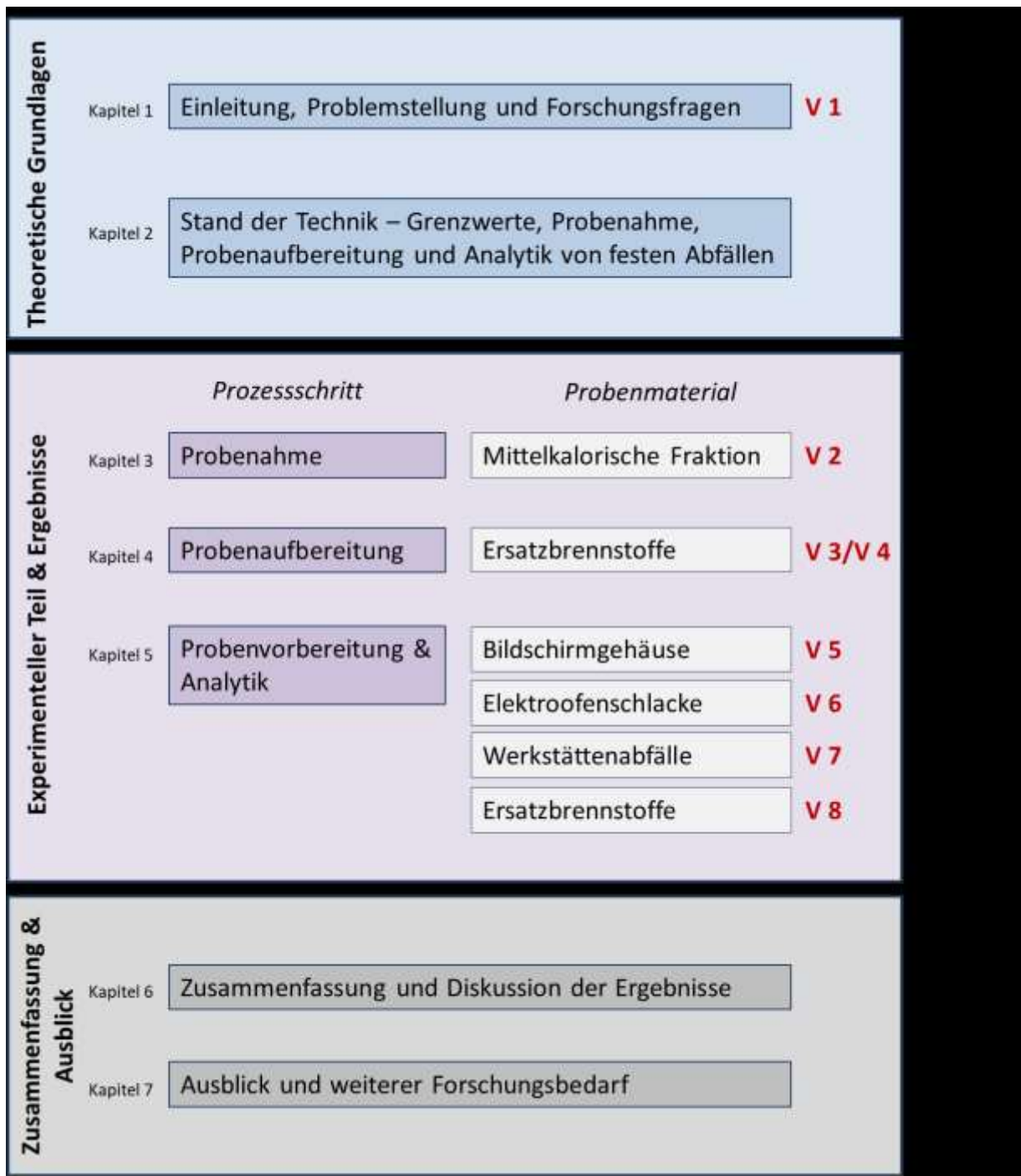


Abbildung 6: Aufbau der vorliegenden Dissertation und Zuordnung der Veröffentlichungen (V 1 bis V 8) zu den einzelnen Themenfeldern.

2 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK

In den nachfolgenden Kapiteln (2.1 bis 2.6) wird der Stand der Technik zur Probenahme, Probenaufbereitung, Probenvorbereitung und Analytik von festen Abfällen für die Materialien bzw. Stoffströme Mittelkalorische Fraktion, Ersatzbrennstoffe, Bildschirmgehäuse, Elektroofenschlacke und Werkstättenabfälle sowie sonstige Abfälle, die gemäß Deponieverordnung untersucht werden sollen, dargestellt. Die im Zuge der Veröffentlichungen erwähnten Begriffe und verwendeten Verfahren werden ebenfalls vorgestellt. Neben den Verfahrensschritten Probenahme, Probenaufbereitung, Probenvorbereitung und Analyse wird ein zusätzlicher Abschnitt zum Thema Qualitätssicherung sowie zum Thema Grenzwerte präsentiert. Der Stand der Wissenschaft wird im Zuge der einzelnen Veröffentlichungen bzw. im jeweiligen Einführungsabschnitt in den Kapiteln 3 bis 5 beschrieben.

2.1 Grenzwerte

Eines der wichtigsten Instrumente zur Steuerung der Abfallwirtschaft ist die Festlegung von Grenzwerten. Wie bereits in Kapitel 1.1 erwähnt, gibt es in Österreich dazu zahlreiche Gesetze, Verordnungen und Richtlinien, die für verschiedenste Abfallarten zur Anwendung kommen. In Tabelle 2 werden alle Gesetze, Verordnungen und Richtlinien aufgelistet, die für die vorliegende Arbeit und die untersuchten Materialien von Bedeutung sind.

Tabelle 2: Zutreffende Gesetze, zutreffende Verordnungen bzw. Richtlinien für die einzelnen im Zuge der Dissertation untersuchten Materialien.

Material	Zutreffendes Gesetz/zutreffende Verordnung bzw. Richtlinie
Mittelkalorische Fraktion	Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002)
Ersatzbrennstoffe	Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002)
Bildschirmgehäuse	Elektroaltgeräte-Verordnung (BMLFUW, 2005), Richtlinie 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS) (EU, 2011)
Elektroofenschlacke	Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015), Deponieverordnung (BMLFUW, 2008)
Werkstättenabfälle	Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002)

Die thermische Verwertung von Materialien, wie die einer mittelkalorischen Fraktion, von Ersatzbrennstoffen oder Werkstättenabfällen, wird in der Abfallverbrennungsverordnung (AVV) 2002 geregelt. Diese enthält Grenzwerte für Zementwerke, Kraftwerksanlagen und sonstige Mitverbrennungsanlagen. Jene für Zementwerke sind beispielhaft in Tabelle 3 dargestellt. Die als Median und als 80-er Perzentil festgelegten Grenzwerte sind in der Einheit mg/MJ angegeben, d.h. die Metallgehalte werden auf den Heizwert des Ersatzbrennstoffes bezogen, um den Einsatz von heizwertreichen Fraktionen zu fördern. (Grech, 2013) Das Modell der „statistischen“ Grenzwerte wurde in Veröffentlichung 1 (V 1) bereits vorgestellt.

Tabelle 3: Grenzwerte für Zementwerke gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002).

Parameter	Grenzwerte [mg/MJ]	
	Median	80-er Perzentil
Sb	7	10
As	2	3
Pb	20	36
Cd	0,23 (0,45 für qualitätsgesicherte EBS)	0,46 (0,7 für qualitätsgesicherte EBS)
Cr	25	37
Co	1,5	2,7
Ni	10	18
Hg	0,075	0,15

Für Recyclingbaustoffe wie z.B. Stahlwerksschlacken ist die Recyclingbaustoffverordnung (RBV) 2015 (BMLFUW, 2015) heranzuziehen. Die entsprechend anzuwendenden Grenzwerte sind in Tabelle 4 aufgelistet. Jede Charge des zu beurteilenden Recycling-Baustoffes ist einer analytischen Untersuchung durch eine befugte Fachperson oder Fachanstalt zu unterziehen, wobei die Aufschluss-, Eluat- und Bestimmungsmethoden nach der Deponieverordnung (BMLFUW, 2008) anzuwenden sind. Die maximal zu beurteilende Chargengröße beträgt nicht mehr als die Menge von 50 Produktionsstunden.

Tabelle 4: Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion, die für die Herstellung von Asphaltmischgut verwendet werden (BMLFUW, 2015).

Parameter	Einheit	Qualitätsklasse D
Eluat bei L/S 10		
pH-Wert		12,5
Barium	mg/kg TM	20
Cadmium	mg/kg TM	0,040
Chrom gesamt	mg/kg TM	0,30
Cobalt	mg/kg TM	1,0
Molybdän	mg/kg TM	0,50
Thallium	mg/kg TM	0,10
Vanadium	mg/kg TM	1,0
Wolfram	mg/kg TM	1,5
Fluorid	mg/kg TM	10,0
Gesamtgehalt		
Cadmium	mg/kg TM	1,10
Chrom gesamt	mg/kg TM	2.500
Molybdän	mg/kg TM	50
Thallium	mg/kg TM	50
Wolfram	mg/kg TM	450

Für die Entsorgung von Bildschirmgehäuse aus PC- oder TV-Geräten (ASN: 19 12 04) ist die Elektroaltgeräteverordnung (BMLFUW, 2005) verbindlich anzuwenden. Diese legt fest, dass das Inverkehrbringen von Geräten, die mehr als 0,1 Gewichtsprozent Quecksilber, Blei,

Chrom VI, polybromierte Biphenyle (PBB), polybromierte Diphenylether (PBDE), Dibutylphthalat (DBP), Di(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP), Diisobutylphthalat (DIBP) oder Butylbenzylphthalat (BBP) bzw. mehr als 0,01 Gewichtsprozent Cadmium enthalten, nicht zulässig ist. Diese Grenzwerte wurden auf Basis der europäischen RoHS-Richtlinie (EU, 2011), Anhang II, festgelegt. Für die Messungen der spezifizierten Parameter gibt es weder in der Elektroaltgeräteverordnung noch in der RoHS-Richtlinie festgelegte Probenahme- oder Analysemethoden.

2.2 Probenahme

Wesentlichstes Kriterium jeder Probenahme ist die Forderung nach Repräsentanz der dadurch gewonnen Proben. Diese sollten möglichst der Grundgesamtheit des zu beprobenden Abfalls hinsichtlich der interessierenden Eigenschaften entsprechen. (Osberghaus, 1994) Die Entnahme repräsentativer Proben ist jedoch gerade im Abfallbereich eine spezielle Herausforderung, da Abfälle häufig eine sehr heterogene Zusammensetzung aufweisen. (Hein & Kunze, 2004)

Im Allgemeinen ist für die Beprobung von Abfällen gemäß der europäischen Technischen Regel CEN/TR 15310-1 (CEN, 2006) vorzugehen, nach der stets folgende Vorgehensweise für eine Probenahme einzuhalten ist:

1. Erstellung eines Probenahmeplans in Übereinstimmung mit der Problemstellung und dem Untersuchungsziel, dazu gehören:
 - a.) Festlegung der Menge und der Art des zu beprobenden Materials,
 - b.) Festlegung der interessierenden Eigenschaften und zu untersuchenden Parameter,
 - c.) Abschätzung der Schwankungsbreite der Parameter,
 - d.) Festlegung der notwendigen statistischen Herangehensweise,
 - e.) Festlegung der gewünschten Zuverlässigkeit der Daten,
 - f.) Festlegung der praktischen Vorgehensweise,
 - g.) Berechnung der Anzahl an zu ziehenden Proben und der Probenmindestmengen und
 - h.) Festlegung über den Verbleib von Proben.
2. Durchführung der Probenahme nach dem Probenahmeplan und
3. Transport der Feldprobe zum Labor. (CEN, 2006)

Für die Erstellung von Probenahmeplänen ist das Vorliegen von Hintergrundinformationen über das Material unentbehrlich. Wesentlich sind unter anderem Kenntnis des Entstehungsprozesses, der Art des Anfalls oder eventuell bereits vorhandene Untersuchungsergebnisse, Einzelheiten zur Probenahmestelle und Informationen zum verfügbaren Equipment sowie Kenntnis über die potentiell vom Material ausgehenden Gefährdungen. (ASI, 2006)

Zwei grundsätzliche Herangehensweisen für die Probenahme von Abfällen lassen sich gemäß CEN/TR 15310-1 (CEN, 2006) unterscheiden:

- a.) **Probabilistische Probenahme:** Dieser liegt ein statistisches Prinzip zugrunde und wird auch Zufallsprobenahme genannt. Jedes Element der Grundgesamtheit sollte die gleiche Wahrscheinlichkeit haben, während des Probenahmeprozesses ausgewählt zu werden. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die gesamte Menge für die Probenahme zugänglich gemacht wird.
- b.) **Ermessensprobenahme:** Dieser Ansatz wird vor allem dann gewählt, wenn eine probabilistische Probenahme für die Grundgesamtheit aufgrund der limitierten Ressourcen (Zeit, Geld) unmöglich scheint. Auch dann, wenn ein bestimmtes Objekt Gegenstand der Untersuchung sein soll, dann ist das sogenannte „Spot-Sampling“ eine angebrachte Herangehensweise. Eine Ermessensprobenahme wird zumeist in Proben resultieren, die nur eingeschränkt die Grundgesamtheit widerspiegeln (können). Aufgrund dieser unquantifizierbaren Unsicherheit ist die Brauchbarkeit der Untersuchungsdaten einer Ermessensprobenahme stellvertretend für die Grundgesamtheit fragwürdig und hängt auch von der Verfügbarkeit von Vorinformationen zum beprobten Material ab. (CEN, 2006; ASI, 2006)

Die Begriffswelt in den gängigen Probenahmennormen (CEN, 2006; ASI, 2011; ASI, 1997; ASI, 2011a) ist vielfältig und zum Teil auch unterschiedlich, daher sollen an dieser Stelle für die vorliegende Dissertation folgende Begriffe definiert werden.

- Beurteilungsmaßstab: *„Maßstab, der vorgibt, für welche Masse eines zu untersuchenden Abfalls eine analytische Aussage getroffen wird.“ (ASI, 2011)*
- Teilmenge: *„Konkrete Masse eines Abfalls, über die eine analytische Aussage getroffen wird. Die Masse der Teilmenge entspricht dem Beurteilungsmaßstab.“ (ASI, 2011)*
- Feldprobe (field sample): *„Eine Feldprobe ist eine Probe, aus der die Laborprobe für die nachfolgende Untersuchung hergestellt wird; die Feldprobe kann entweder eine Einzelprobe, eine qualifizierte Stichprobe oder eine Sammelprobe sein.“ (BMLFUW, 2008)*
- Stichprobe (increment): *„Eine Stichprobe ist eine Probe, die an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt gezogen wird; eine Stichprobe wird nicht einzeln untersucht, sondern mit anderen Stichproben zu einer qualifizierten Stichprobe zusammengefasst.“ (BMLFUW, 2008)*
- Qualifizierte Stichprobe (combined sample): *„Eine qualifizierte Stichprobe ist eine Probe, die aus mehreren Stichproben besteht und die einer bestimmten Abfallmenge und einer bestimmten Abfallart zugeordnet werden kann.“ (BMLFUW, 2008)*

- Sammelprobe (collective sample): *„Eine Sammelprobe ist eine Probe, die aus mehreren qualifizierten Stichproben besteht.“ (BMLFUW, 2008)*
- Mischprobe (composite sample): *„Zwei oder mehrere Einstiche/Teilproben, die in geeigneten Anteilen vermischt werden – entweder einmalig oder fortlaufend – (vermengte Mischprobe) von der der Durchschnittswert einer interessierenden Eigenschaft erhalten werden kann.“ (ASI, 2006)*
- Laborprobe (laboratory sample): *„Eine Laborprobe ist eine Probe, die nach Aufbereitung, Verjüngung und erforderlichenfalls Konservierung aus der Feldprobe erhalten und für die Laboruntersuchung verwendet wird.“ (BMLFUW, 2008)*
- Analysenprobe (analysis sample): *„Aus der Laborprobe gewonnene Probe, von der die Prüfmengen zur Untersuchung oder Analyse entnommen werden.“ (ASI, 2015)*
- Prüfmenge (test portion): *„Teilprobe, entweder von einer Laboratoriumsprobe oder einer Versuchsprobe, die für die spezielle Bestimmung erforderlich ist.“ (ASI, 2011a)*
- Einzelprobe (incremental sample): *„Eine Einzelprobe ist eine Probe, die an einem bestimmten Ort zu einem bestimmten Zeitpunkt im Rahmen einer punktuellen Beprobung gezogen und als Feldprobe einzeln untersucht wird.“ (BMLFUW, 2008)*
- Rückstellprobe (reference sample): *„Eine Rückstellprobe ist ein aliquoter Anteil der Feldprobe, der für allfällige Kontrolluntersuchungen aufbewahrt wird.“ (BMLFUW, 2008)*

Ein Überblicksschema für die einzelnen Begriffe sowie deren Zuordnung im Probenahmeprozess ist in Abbildung 7 gezeigt. Das in der Abbildung links gezeigte Schema bezieht sich auf die Probenahme einer qualifizierten Stichprobe und deren nachfolgende Aufbereitung und Verjüngung zu einer Prüfmenge. Diese Vorgehensweise ist in vielen österreichischen Verordnungen festgelegt. In einigen Fällen beschränkt man sich jedoch auf die Probenahme von Einzelproben, deren Aufbereitung und Verjüngung zur Prüfmenge in der Abbildung rechts dargestellt wird.

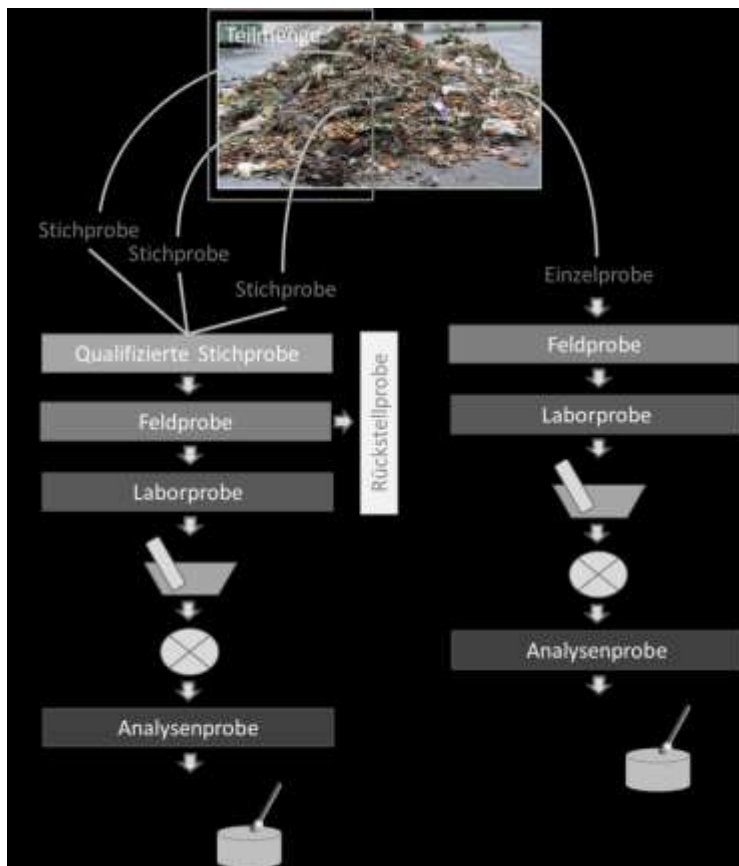


Abbildung 7: Übersichtsschema für die Probenahme eines Abfallhaufens und die Bezeichnung der Proben aus den einzelnen Prozessschritten (in Anlehnung an (Osberghaus, 1994) und ÖNORM S 2127 (ASI, 2011)).

Die **Anzahl an Stichproben**, die notwendig ist, um eine bestimmte Präzision und einen bestimmten Vertrauensbereich zu erreichen, ist gemäß CEN/TR 15310-1 (CEN, 2006) wie folgt zu berechnen:

$$n = \left(\frac{u_a}{d}\right)^2 \cdot (\sigma_s^2 + \sigma_e^2) \tag{3}$$

- n Anzahl an Mischproben (qualifizierten Stichproben)
- u_a Mittelwert der Grundgesamtheit
- d Gewünschte Präzision
- σ_s Standardabweichung der gesamten räumlichen und/oder zeitlichen Variation
- σ_e Standardabweichung des analytischen Fehlers

Die **Anzahl an qualifizierten Stichproben**, die notwendig ist, um eine bestimmte Präzision und einen bestimmten Vertrauensbereich zu erreichen, wird mit nachfolgender Gleichung nach CEN/TR 15310-1 beschrieben:

$$n = \left(\frac{u_a}{d}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma_w^2}{m} + \sigma_b^2 + \sigma_e^2\right) \tag{2}$$

- n Anzahl an qualifizierten Stichproben
- u_a Mittelwert der Grundgesamtheit
- d Gewünschte Präzision

σ_w	Standardabweichung der lokalen räumlichen Verteilung
m	Anzahl der Stichproben pro qualifizierter Stichprobe
σ_b	Standardabweichung der räumlichen und/oder zeitlichen Variation zwischen den Stichproben
σ_e	Standardabweichung des analytischen Fehlers

In der Praxis sind die Terme der Gleichungen (2) und (3) schwierig zu ermitteln, da die tatsächlichen Standardabweichungen in den wenigsten Fällen ausreichend exakt bekannt sind und geschätzt werden müssen. Da diese Gleichungen auch relativ viel Interpretationsspielraum bei der Schätzung der Standardabweichungen zulassen, sind die Anzahl der zu ziehenden Stichproben und qualifizierten Stichproben bezogen auf eine definierte Materialmenge in den meisten österreichischen Verordnungen bzw. Normen festgelegt. Einen Überblick für die im Zuge der vorliegenden Dissertation relevanten Verordnungen und ihrer wichtigsten Probenahmefestlegungen gibt Tabelle 5.

Die **Berechnung der Mindestprobenmengen für eine Stichprobe (M_{inc})** erfolgt nach CEN/TR 15310-1 (CEN, 2006) wie folgt:

$$M_{inc} = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \theta \cdot d_{95}^3 \quad (4)$$

M_{inc}	Mindestprobenmenge für eine Stichprobe [kg]
θ	Schüttdichte des Materials [kg/m^3]
d_{95}	95-Perzentil der Partikelgröße [mm]

Die **Mindestprobenmenge für eine qualifizierte Stichprobe (M_{sam})** errechnet sich nach CEN/TR 15310-1 (CEN, 2006) wie folgt:

$$M_{sam} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (d_{95})^3 \cdot \rho \cdot g \cdot \frac{(1-p)}{cv^{2 \cdot p}} \quad (5)$$

M_{sam}	Mindestprobenmenge für eine qualifizierte Stichprobe [g]
d_{95}	95-Perzentil der Partikelgröße [cm]
ρ	Mittlere Partikeldichte [g/cm^3]
g	Korrekturfaktor für die Verteilung der Partikelgröße
p	Anteil der Partikel mit einer spezifischen Charakteristik [m/m]
cv	gewünschter Variationskoeffizient auf Basis des Verfahrensfehlers

Die Berechnungen der Mindestmengen für eine qualifizierte Stichprobe bzw. Stichprobe werden für die relevanten Verordnungen ebenfalls in Tabelle 5 dargestellt.

Die gezeigten Berechnungen der Probenmindestmengen können jedoch immer nur Kompromisse zwischen den statistischen Ansätzen und einer praktikablen Umsetzung sein. Im Regelfall wird auf die tatsächliche Verteilung des Analyten in Hinblick auf den Stichprobenumfang oder die Stichprobenanzahl keine Rücksicht genommen. (Rotter et al., 2003)

Tabelle 5: Vorgaben zur Berechnung der Probenanzahl und Probenmindestmengen verschiedener Verordnungen bzw. Normen (STP: Stichprobe; qSTP: qualifizierte Stichprobe).

Rechtliche Vorgabe	Beurteilungsmaßstab (Teilmenge)	Anzahl an qSTP pro Teilmenge	Anzahl der STP pro qSTP	Berechnung der Mindestprobenmenge	Formel ()	Anmerkungen
ÖNORM S 2127 (ASI, 2011) (Deponieverordnung (BMLFUW, 2008))	Max. 200 t Max. 500 t (nicht verunreinigtes Bodenaushubmaterial) <i>Aushubmaterial vor Beginn der Aushub- oder Abräumtätigkeit ausgenommen</i>	1	10	$m_{STP} = 0,06 \cdot d_{95}$ (mind. 0,2 kg)	(6)	m_{STP} Mindestprobenmenge für eine STP [kg] d_{95} 95-%-Perzentil der Partikelgröße [mm]
Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002), Abfallströme < 40.000 t/Jahr	150 t (1. Los)	1 (1. Los)	6-10 (1. Los)	$M_{qSTP} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (d_{95})^3 \cdot \rho \cdot g \cdot \frac{(1-p)}{cv^2 \cdot p}$	(7)	M_{qSTP} Mindestprobenmenge für eine qSTP [kg] d_{95} Nominelle Siebgröße eines Partikels [mm] ρ Mittlere Partikeldichte [kg/m ³] g Korrekturfaktor für die Verteilung der Partikelgröße p Anteil der Partikel mit einer bestimmten Eigenschaft [kg/kg] cv Variationskoeffizient M_{STP} Mindestprobenmenge für eine STP [kg] θ Schüttdichte des Materials [kg/m ³]
	1.500 t (ab 2. Los)	1 (2. Los)	24 (2. Los)	$M_{STP} = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \theta \cdot d_{95}^3$	(8)	
Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002), Abfallströme > 40.000 t/Jahr (1. Jahr)	Monatsmenge (ab 1. Los)	10 (1. Los)	6-10 (1. Los)	$M_{qSTP} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot (d_{95})^3 \cdot \rho \cdot g \cdot \frac{(1-p)}{cv^2 \cdot p}$	(9)	M_{qSTP} Mindestprobenmenge für eine qSTP [kg] d_{95} Nominelle Siebgröße eines Partikels [mm] ρ Mittlere Partikeldichte [kg/m ³] g Korrekturfaktor für die Verteilung der Partikelgröße p Anteil der Partikel mit einer bestimmten Eigenschaft [kg/kg] cv Variationskoeffizient M_{STP} Mindestprobenmenge für eine STP [kg] θ Schüttdichte des Materials [kg/m ³]
		6 (2. Los)	6-10 (2. Los)	$M_{STP} = 2,7 \cdot 10^{-8} \cdot \theta \cdot d_{95}^3$	(10)	
Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015)	Max. Menge aus 50 Produktionsstunden	1	10	$M_{qSTP} = 6 \cdot \sqrt{D} \cdot \theta$	(11)	M_{STP} Mindestprobenmenge für eine qSTP [kg] D Größtkorn [mm] θ Schüttdichte des Materials [kg/m ³]

Die praktische Durchführung der Probenahme und die Art des benötigten Equipments hängen in erster Linie vom speziellen Vorliegen des zu beprobenden Materials ab. Folgende Szenarien sind dabei denkbar:

Abfallhaufen: Zunächst wird der Abfallhaufen gedanklich in Teilmengen, die dem zuvor festgelegten Beurteilungsmaßstab entsprechen, unterteilt. Aus den Teilmengen werden Proben entnommen, indem Schürfe im Abfallhaufen niedergebracht oder Grabungen möglichst über den gesamten Querschnitt des Haufens ausgeführt werden. Die obersten 30 cm sollten aufgrund der möglicherweise vorhandenen Umwelteinflüsse (z.B. Staub, Kontamination durch daneben lagernde Abfälle) nicht beprobt werden. (ASI, 2011) Üblicherweise werden Schaufeln verwendet. (ASI, 2011a)

Transportfahrzeuge/Behältnisse: Die Probenahme sollte mit einem geeigneten Gerät (z.B. Probenstecher) über den gesamten Querschnitt des Abfalls und die Ziehung der Stichproben sollte aus mehreren der betroffenen Transportfahrzeuge, Container oder Behältnisse (ev. nach dem Zufallsprinzip) erfolgen. (ASI, 2011) Auch die Entnahme über mechanische Sonden ist für bestimmte Abfallarten (< 25 mm) denkbar (ASI, 2011a).

Laufendes Förderband/Fallstrom: Hierzu kann beispielsweise ein durch einen Fallstrom gezogener Behälter, eine Schaufel, die in den Fallstrom eingebracht wird oder eine Querförderband-Probenahmeeinrichtung für eine Probenahme vom laufenden Förderband verwendet werden. Für die Probenahme vom ruhenden Förderband wird ein Probenahmerahmen eingesetzt, um den gesamten Querschnitt des Förderbandes zu beproben.

Als Probenahmegeräte können solche, die von Hand bedient werden, oder mit Motor angetriebene Großgeräte verwendet werden. Wichtig ist jedoch die Erfüllung folgender Voraussetzungen: Vollständige Entleerbarkeit, Anpassung an die jeweilige Aufgabenstellung, Veränderung der Probe durch das Gerät muss ausgeschlossen werden können, Entnahmeöffnung sollte das mindestens 2,5-fache des Größtkorns betragen und die Öffnung sollte dem Durchmesser des Behälters entsprechen. (ASI, 2011) Die Auswahl des Probenahmeequipments hängt auch von den zu berücksichtigenden Sicherheitsaspekten sowie der Zugänglichkeit des Materials ab. Weitere Einflussfaktoren sind die Konsistenz des Abfalls, das Wasser-Feststoffverhältnis (L/S) und die physikalische Struktur des Materials. (ASI, 2006a)

Über die Planung und Durchführung der Probenahme ist ein Probenahmebericht zu erstellen, dieser besteht aus Probenahmeplan und Probenahmeprotokoll. Letzteres wiederum enthält sämtliche Informationen zur durchgeführten Probenahme (z.B. Ort, Datum/Zeitpunkt, anwesende Personen, Skizzen) und alle Abweichungen zum ursprünglichen Plan. (ASI, 2006)

Ein wichtiger Teil im Rahmen der Probenahme ist die Auswahl der Transport- und Aufbewahrungsbehälter für die gezogenen Proben. Die Behälter können aus verschiedenen Materialien bestehen, sollten aber mit der Probe weder reagieren noch sie kontaminieren. Folgende Effekte könnten auftreten: Adsorption an den Behälterwänden, Kontamination durch vorhergehende Proben aufgrund mangelnder Reinigung, Kontamination durch das Behältermaterial, Reaktion zwischen Proben- und Behältermaterial sowie Wasser- und Gasverlust. (CEN, 2006c)

Als Faustregel gilt: Kunststoff (z.B. Polyethylen) ist das Material der Wahl für die anschließende Analyse von anorganischen Komponenten, Glas wird für organische Analyten verwendet. Die einzige Ausnahme bei anorganischen Komponenten stellt Quecksilber dar, auch dieses sollte in Glas oder PTFE-Gefäßen aufbewahrt werden. Die Probebehältnisse sollten vollständig verschließbar sein. Der Transport ins Labor sollte so schnell wie möglich erfolgen, eine längere Lagerung der Probe ist generell zu vermeiden. Auch die Weiterverarbeitung und Analyse im Labor sollte ehestmöglich erfolgen. Der Zeitraum zwischen Probenahme und Analyse sollte nicht mehr als sieben Tage betragen. (CEN, 2006c) Gründe dafür sind die mikrobiologische Aktivität v.a. in Abfallproben, die Oxidation von bestimmten Komponenten durch Luftsauerstoff, Verlust von flüchtigen Analyten aufgrund von Temperaturveränderungen, photochemische Reaktionen, chemische Veränderungen der Analyten, Absorption von Kohlendioxid aus der Luft oder Adsorption der Analyten an den Gefäßwänden. (CEN, 2006c)

Die Möglichkeiten zur Konservierung von festen Proben sind limitiert: Luftdichte sowie dunkle und kühle ($< 4 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$) Aufbewahrung, Lagerung unter Stickstoffatmosphäre, Einfrieren oder Trocknen der Probe und eventuell chemische Konservierung. Diese Schritte können jedoch Ausfällungen, Entmischung oder den Verlust von flüchtigen Komponenten zur Folge haben. (CEN, 2006c)

2.3 Probenaufbereitung

Zur Herstellung von repräsentativen Analysenproben für die nachfolgenden Vorbereitungen (z.B. Eluat, Aufschluss, Extraktion) bzw. zur Herstellung von repräsentativen Prüfmengen sind zahlreiche Probenaufbereitungsschritte notwendig, die in Abbildung 8 im Überblick dargestellt sind. Die einzelnen Schritte: Zerkleinerung (Korngrößenreduzierung), Homogenisierung, Probenteilung (Verjüngen) und Trocknen sind in Abhängigkeit der Probe in variabler Abfolge durchzuführen. Abbildung 8 zeigt die bei festen Abfällen übliche Reihenfolge. Ziel der Probenaufbereitung ist die Herstellung möglichst repräsentativer Analysenproben bzw. Prüfmengen, die möglichst der Grundgesamtheit der Labor-/Feldproben entsprechen. (ASI, 2015; ASI, 2011b; ASI, 2011c) Die einzelnen Schritte der Probenaufbereitung sind im nachfolgenden detailliert beschrieben.

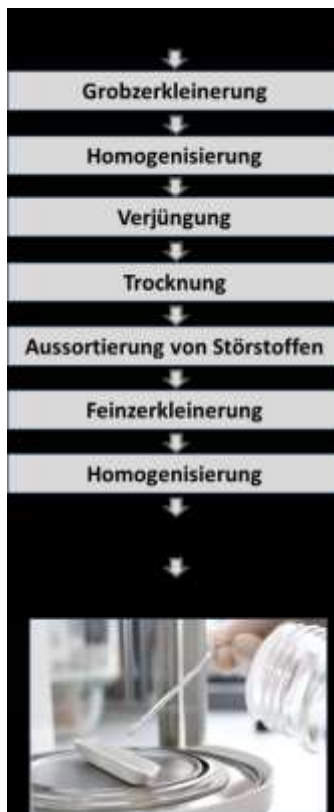


Abbildung 8: Übersichtsschema für die einzelnen Schritte der Probenaufbereitung (in Anlehnung an ÖNORM EN 15002 (ASI, 2015)).

- **Zerkleinerung (Korngrößenreduzierung)**

Für die Korngrößenreduzierung von festen Abfällen steht eine Vielzahl von Zerkleinerungsaggregaten zur Verfügung. Die Auswahl hängt im Wesentlichen von folgenden Faktoren ab: Ausgangs- und Endpartikelgröße, gewünschte Endmenge, Beschaffenheit und Härte des Probenmaterials, Zerkleinerungsmechanismus des Aggregates, Zerkleinerungsdauer und Werkstoff der Zerkleinerungsaggregate. (Lorber, 2011) Eine Übersicht der möglichen Aggregate in Abhängigkeit der Probenbeschaffenheit und des Zerkleinerungsmechanismus zeigt Tabelle 6. Zum Teil ist eine Zerkleinerung bei sehr tiefen Temperaturen angebracht, z.B. bei Kunststoffen, die während der Mahlung aufgrund der entstehenden Reibungswärme zu schmelzen beginnen. Hierzu wird die Probe in flüssigen Stickstoff getaucht (ca. 10 min) und anschließend vermahlen. (ASI, 2015)

Die Korngrößenreduzierung ist ein entscheidender Schritt in der Probenvorbereitung, da sowohl ein Verlust einzelner Bestandteile an Probenmaterial (z.B. flüchtige organische Verbindungen, Wasser, Quecksilber) oder aber auch eine Kontamination durch andere Proben (Probenverschleppung) oder durch den Abrieb am Zerkleinerungsaggregat selbst auftreten können (ASI, 2015; ASI 2011b). Typische Werkstoffe des Mahlraums, die unterschiedliche Härtegrade aufweisen, sind Chrom-Nickel-Stahl, Wolframcarbid, Zirkonoxid, Korund und Achat (Lorber, 2011).

Tabelle 6: Übersichtsschema für die Zerkleinerung nach dem Aspekt der Probenbeschaffenheit (nach: Retsch, 2017; ASI, 2015; Lorber, 2011).

Proben- beschaffenheit	Matrix (Beispiele)	Art der Zerkleinerung		Zerkleinerungsprinzip	Aggregate
Spröde, hart bis mittelhart	Bauschutt, Glas, Keramiken, Kohle, Mineralien, Schlacken, Knochen, Steine	Grob	Brechen	Prallwirkung	Hammer(mühle), Backenbrecher, Kegelbrecher, Schlagkreuzmühle
	Böden, Bauschutt, Glas, Keramiken, Kohle, Mineralien, Schlacken, Klärschlamm (getrocknet), Knochen	Fein	Mahlen	Prallwirkung	Kugelmühle, Planetenkugelmühle, Schlagrotormühle, Schlagkreuzmühle
	Böden, Bauschutt, Glas, Keramik, Kohle, Mineralien, Schlacken	Fein	Mahlen	Druck und Reibung	Scheibenschwingmühle
	Aschen, Böden, Kohle, Schlacken, Bauschutt	Fein	Mahlen	Druck und Reibung	Mörsermühle
	Kohle, Knochen, Mineralien	Fein	Mahlen	Prall- und Scherwirkung	Ultrazentrifugalmühlen
	Mineralien, Böden, Bauschutt, Aschen, Schlacken, Klärschlamm (getrocknet)	Fein	Zerreiben	Druck und Reibung	Mörser/Pistill
Mittelhart bis weich, elastisch, faserig, zäh	Siedlungsabfall, Ersatzbrennstoffe, E- Schrott	Grob	Schneiden	Schneiden und Scheren	Wellenzerkleinerer, Schneidmühle
	Siedlungsabfall, Kunststoffe	Grob, Fein	Mahlen	Prall- und Scherwirkung.	Schlagrotormühle
	Siedlungsabfall, Ersatzbrennstoffe, Gummi, Holz, Kunststoffe, Leder, Papier, Textilien, E-Schrott	Fein	Schneiden	Schneiden und Scheren	Schneidmühlen
	Bioabfälle	Fein	Schneiden	Klingen zweier oder mehrerer Messer	Messermühlen
	Siedlungsabfall, Textilien, Kunststoffe, E- Schrott, Gummi, Holz	Fein	Mahlen	Prall- und Scherwirkung	Ultrazentrifugalmühlen,
	E-Schrott	Fein	Mahlen	Druck und Reibung	Scheibenschwingmühle

Die notwendige Analysenfeinheit von Abfallmaterialien ist im Regelfall $< 0,5$ mm (BMLFUW, 2002; Denner & Kügler, 2006), in einigen Fällen jedoch ist $< 0,25$ mm (z.B. für Bestimmung des Heizwertes/Brennwertes) erforderlich (BMLFUW, 2008).

Für die Herstellung von Eluaten erfolgt eine Zerkleinerung – keine Mahlung – des Originalmaterials standardmäßig auf 10 mm. (Rump & Scholz, 1995)

- **Aussortierung von Störstoffen**

Die Beschaffenheit verschiedener Komponenten in einer Probe bedarf manchmal unterschiedlicher Aufbereitungsaggregate. So können beispielsweise Metallstücke oder Steine in einer Siedlungsabfallprobe nicht mit einer Schneidmühle aufbereitet werden, da sie womöglich eine Beschädigung des Zerkleinerungsaggregats zur Folge hätten. Zudem ist es nicht immer sinnvoll, „fremdartige Störstoffe“ zusammen mit der „eigentlichen Probe“ aufzuarbeiten, wenn dies nicht der analytischen Fragestellung entspricht. Diese störenden Materialien werden im Allgemeinen als „Störstoffe“ bezeichnet und vor der Zerkleinerung aussortiert. Für den Umgang mit Störstoffen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten: Zum einen können diese gewogen und rechnerisch im Analysenergebnis berücksichtigt werden. Zum anderen ist – nach der Aussortierung – eine separate Aufbereitung mit einem alternativen Aggregat und eine nachfolgende Zumischung der Störstoffe zur Probe denkbar. (Lorber, 2011)

- **Probenverjüngung (Probenteilung)**

Zentrales Erfordernis bei der Probenverjüngung ist, dass jedes Partikel in der Probe die gleiche Wahrscheinlichkeit hat, auch in der nach der Teilung entstandenen Probe enthalten zu sein. Um dieser Bedingung zu entsprechen, ist nach jeder Probenteilung Gleichung 12 anzuwenden und die Mindestprobenmenge zu berechnen. (ASI, 2011b)

$$m_1 \geq \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 \cdot m_2 \quad (12)$$

m_1	Probenmenge vor der Probenzerkleinerung [kg]
m_2	Probenmindestmenge nach der Probenzerkleinerung [kg]
f_1	Formfaktor der Probe vor der Probenzerkleinerung [mm^3/mm^3]
f_2	Formfaktor der Probe nach der Probenzerkleinerung [mm^3/mm^3]
d_1	nominale Siebgröße der Probe vor der Probenzerkleinerung [mm]
d_2	nominale Siebgröße der Probe nach der Probenzerkleinerung [mm]

Bei runden (körnigen) Materialien entspricht der Formfaktor nahezu 1. Bei 2D-Materialien sollte der Formfaktor nach folgender Formel (13) bestimmt werden. (ASI, 2011b)

$$f = \frac{V_{95}}{d_{95}^3} \quad (13)$$

f	Formfaktor [mm^3/mm^3]
V_{95}	Höchstvolumen eines Partikels (95er-Perzentil) [mm^3]
d_{95}	Höchstlänge eines Partikels (95er-Perzentil) [mm]

Die Möglichkeiten zur Probenverjüngung werden in Tabelle 7 im Überblick aufgelistet und beschrieben. Das Prinzip einiger Verjüngungsverfahren wird auch in Abbildung 9 und Abbildung 10 gezeigt.

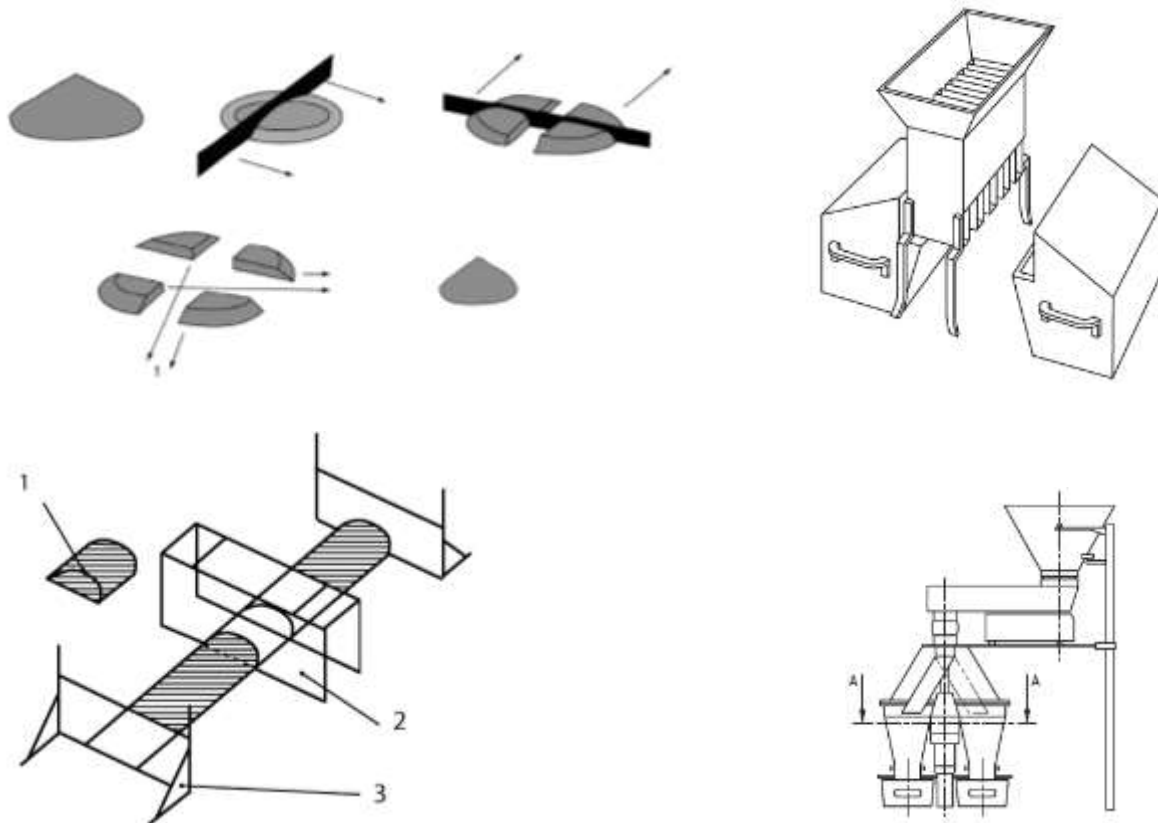


Abbildung 9: Verjüngungsverfahren: Aufkegeln und Vierteln (links oben) (ASI, 2011b), Riffelteilen (rechts oben) (CEN, 2006b), Mischen eines Streifens (links unten) (ASI, 2011b), Rotationsprobenteiler (rechts unten) (CEN, 2006b).

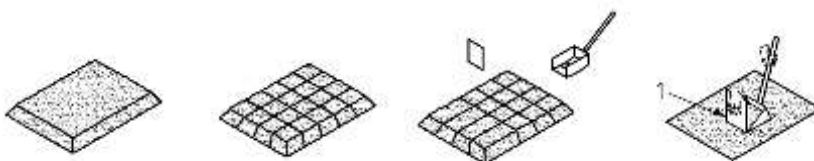


Abbildung 10: Manuelle Teilung in Einzelproben (ASI, 2011b).

Tabelle 7: Übersichtsschema für die Probenverjüngung nach dem Aspekt der Probenbeschaffenheit (ASI, 2015; ASI, 2011b).

Verfahren	Kurzbeschreibung	Anwendbarkeit
Aufkegeln und Vierteln	Die Probe wird zu einem Kegel aufgeschüttet, anschließend wird der Kegel abgeflacht. Der Haufen wird gleichmäßig geviertelt. Zwei gegenüberliegende Viertel werden verworfen, die anderen beiden Viertel werden als Probe weiterverwendet (vgl. Abbildung 9).	Für Materialien (z.B. Pellets, Hackschnitzel, Flusen), bei denen auch eine Schaufel angewendet werden kann. Verjüngung bis zu 1 kg Material. Nicht geeignet für Proben, die Klumpen enthalten oder für Schlämme.
Riffelteilen	Zwei Behälter werden links und rechts unter den Riffelteiler (mind. 16 Schlitze) gestellt. Die Probe wird gleichmäßig in den Riffelteiler eingebracht und im Riffelteiler halbiert. Die Probe des einen Behälters wird verworfen, die des anderen Behälters wird weiterverwendet (vgl. Abbildung 9).	Für Materialien, die nicht zur Brückenbildung neigen (z.B. Flusen), trocken genug sind und keine Klumpen enthalten. Die Korngröße muss klein genug für die verwendeten Geräte sein.
Mischen eines Streifens („strip mixing“)	Die Probe wird mittels Schaufel gleichmäßig auf einer glatten Oberfläche zu einem Streifen angehäuft – wobei die Probe von einem zum anderen Ende aufgebracht wird (vgl. Abbildung 9). Das Verhältnis von Streifenbreite zu Streifenlänge soll mindestens 1:10 betragen. Der Streifen wird durch Einbringen von zwei Platten in mindestens 20 gleich große Einzelproben geteilt.	Für alle Materialien geeignet und vor allem dann anzuwenden, wenn eine Probe in eine nur geringe Anzahl von Analysenproben aufzuteilen ist.
Lange Aufschüttung („long pile“)	Die Probe wird mittels Schaufel gleichmäßig auf einer glatten Oberfläche zu einem Streifen angehäuft – wobei die Probe von einem zum anderen Ende aufgebracht wird. Die gewünschte Anzahl von Behältern wird neben dem Streifen angeordnet. Mit Hilfe einer Schaufel werden beginnend beim einen Ende des Streifens Proben entnommen und direkt in die Behältnisse gefüllt, bis die gesamte Probe verbraucht ist.	Für alle Materialien geeignet und vor allem dann anzuwenden, wenn eine Probe in eine große Anzahl von Analysenproben aufzuteilen ist.
Manuelle Teilung in Einzelproben	Die Probe wird auf einer glatten Oberfläche aufgebracht und mittels Schaufel homogenisiert (vgl. Abbildung 10). Die Probe ist zu einem Rechteck anzuordnen, wobei die Höhe nicht mehr als das 3-fache der Probenpartikelgröße betragen darf. Das Rechteck ist in mindestens 20 Teile einzuteilen und mit Hilfe der Schaufel sind einzelne Teile über die gesamte Höhe zu entnehmen.	Für Pellets oder Ersatzbrennstoffe mit geringer Partikelgröße geeignet.
Rotationsprobenteiler	Die Probe wird über eine Beschickungseinrichtung in den Rotationsprobenteiler eingebracht, wobei die Probe durch eine rotierende Platte auf mehrere Probeflaschen aufgeteilt wird (vgl. Abbildung 9).	Für rieselfähige Materialien, die trocken genug sind und keine Klumpen enthalten.

- **Homogenisierung**

Die Probenhomogenisierung ist ein zentraler Bestandteil der Probenaufbereitung und sollte vor bzw. nach jedem Arbeitsschritt angewendet werden. Generell kann die Homogenisierung manuell oder mechanisch erfolgen. Bei der manuellen Homogenisierung wird die Probe mit z.B. einer Schaufel oder einem anderen geeigneten Werkzeug durchmischt und ist damit aufgrund der Einfachheit sicherlich die am häufigsten angewendete Variante. Manuelle Homogenisierung ist jedoch dann zu vermeiden, wenn die Probenbestandteile sich sehr stark in Partikelgröße und Dichte unterscheiden oder wenn ein großer Probenumfang vorliegt. Zur mechanischen Homogenisierung kann beispielsweise ein Rotationsprobenteiler oder eine Kugelmühle verwendet werden. (ASI, 2015)

Sind in der Probe flüchtige Bestandteile von Interesse, sollten sämtliche Schritte von Probenzerkleinerung, Homogenisierung und Verjüngung sehr rasch ausgeführt werden, damit Verluste minimiert bzw. vermieden werden. (ASI, 2015)

- **Trocknung**

Feste Abfälle werden aus zwei verschiedenen Gründen bei Eingang ins Labor getrocknet: Zum einen zu Bestimmung des Trockenrückstandes bzw. Wassergehaltes, zum anderen um sie für die nachfolgenden Zerkleinerungsschritte vorzubereiten, da eine Zerkleinerung im feuchten Zustand nicht bzw. nur schwer möglich ist. (Rump & Scholz, 1995)

In Abhängigkeit vom Wassergehalt der Probe und ihrer Beschaffenheit können eine oder auch mehrere Trocknungsschritte während des Aufbereitungsprozesses notwendig sein. Sind flüchtige Bestandteile zu analysieren, so sollte eine Trocknung bei hohen Temperaturen vermieden werden bzw. die Trocknungstemperatur (z.B. Umgebungstemperatur) entsprechend angepasst werden. Im Regelfall ist eine Trocknung bis zur Gewichtskonstanz nicht erforderlich, vielmehr hängt der Trocknungsgrad vom nachfolgenden Aufbereitungsverfahren ab.

Grundsätzlich kann die Probe bei Raumtemperatur in Trockenschalen getrocknet werden. Voraussetzung ist allerdings, dass die Trocknungsdauer einem angemessenen Zeitraum entspricht und die Eigenschaften der Probe währenddessen nicht verändert werden. Außerdem sollte die Probe durch z.B. Licht oder biologische Aktivität nicht zersetzt werden. (ASI, 2015)

Eine andere Möglichkeit ist die Trocknung im Trockenschrank bei einer Temperatur von 40 °C. Hierzu wird die Probe ebenfalls in Schalen gefüllt und diese im Trockenschrank stehen gelassen. Diese Temperatur ist vor allem dann zu wählen, wenn der Analyt Quecksilber bestimmt werden soll. Die Trocknung im Trockenschrank ist auch bei einer Temperatur von 105 °C möglich, sofern keine bei dieser Temperatur flüchtigen Komponenten von Interesse sind. (ASI, 2015; ASI, 2011c)

Speziellere Verfahren, die dann angewendet werden, wenn ein Verlust an flüchtigen Analyten sehr wahrscheinlich ist, sind die Gefriertrocknung und die chemische Trocknung durch Zugabe von Salzen und Adsorbentien. (ASI, 2015) Die Gefriertrocknung wird auch für biologisches Material eingesetzt.

2.4 Probenvorbereitung

Aufgabe der Probenvorbereitung ist die Überführung der festen Abfallproben in eine für die nachfolgende Messung geeignete Form. Im Umweltbereich sind dazu drei Methoden von Bedeutung: der Aufschluss, die Extraktion und die Eluierung.

Auch während der Probenvorbereitung können Fehler auftreten bzw. treten in der Praxis so gut wie immer auf. Dazu gehören der Verlust an Analyten oder Probematerial durch Verspritzen, Verstäuben, Verflüchtigung oder Adsorption an oder Reaktion mit Aufschlussgefäßen, Verunreinigungen durch Reagenzien, Gefäße oder der Laborluft. (Bock, 2001)

Aufschluss

Ein die Matrix angreifender Aufschluss wird zur nachfolgenden Bestimmung anorganischer Bestandteile durchgeführt mit dem Ziel, die Probe in eine geeignete Form überzuführen und sie damit der Untersuchungsmethode zugänglich zu machen. (Rump & Scholz, 1995) Folgende Arten von Aufschlüssen lassen sich unterscheiden: Nassaufschlüsse, Verbrennungsaufschlüsse, Trockenveraschung und Schmelzaufschlüsse (vgl. Tabelle 8).

Tabelle 8: Übersicht der einzelnen Aufschlussarten (nach: Schwedt, 2008; Hein & Kunze, 2004).

Aufschlussart	Untergruppen
Nassaufschluss	Aufschlüsse in offenen Systemen Aufschlüsse unter Rückfluss In einer Kjeldahl-Apparatur Ultraschallaufschluss UV-Aufschluss Druckaufschluss (Hochdruckverascher, Mikrowellenanregung)
Verbrennungsaufschluss	Schöniger-Kolben Wickbold-Apparatur Im Sauerstoffstrom Kaltplasma-Veraschung
Trockenveraschung	Im offenen Gefäß In der Porr-Bombe
Schmelzaufschlüsse	Offen oder im Druckgefäß

Die in der Umweltanalytik am häufigsten angewendete Aufschlussart für die Metallbestimmung ist der Nassaufschluss unter Verwendung von Säuren, da sich ein Großteil der anorganischen Materialien mit verschiedensten Säuregemischen auflösen lassen und die meisten organischen Verbindungen mineralisiert werden können. (Knapp & Gössler, 2011) Die nachfolgende Bestimmung der Metalle erfolgt mit Verfahren wie ICP-MS

(Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Kationenchromatographie, elektrochemischen Verfahren oder atomabsorptionsspektrometrischen Verfahren (z.B. FAAS, GFAAS, CV-AAS, Hydrid-AAS).

Dazu gehört auch der klassische Königswasseraufschluss nach ÖNORM EN 13657 (ASI, 2002a). Königswasser ist eine Mischung aus einem Volumenanteil 65 %iger bis 70 %iger Salpetersäure (HNO_3) und drei Volumenanteilen Salzsäure (HCl) (35 %ig bis 37 %ig). Der Aufschluss kann in geschlossenen oder halboffenen Gefäßen in Mikrowellen sowie mit konventioneller Beheizung unter Rückfluss durchgeführt werden. Eine vorgegebene Menge Probe wird in die Aufschlussbehälter eingewogen, mit Säure versetzt und für einen definierten Zeitraum und bei einer bestimmten Temperatur aufgeschlossen. Anschließend wird die Aufschlusslösung abfiltriert, mit deionisiertem Wasser auf ein definiertes Volumen aufgefüllt und mit dem vorgesehenen Analyseverfahren bestimmt. (ASI, 2002a)

Die Validierungsdaten der ÖNORM EN 13657 zeigen, dass mit dem Königswasseraufschluss im Gegensatz zu einem Totalaufschluss nicht immer alle Elemente vollständig aufgeschlossen werden können. Je nach Element und seiner Bindungsform betragen die mit Königswasser erreichbaren Gehalte 50 % bis 100 % der Totalgehalte. (FBU, 2014)

Ein Aufschlussverfahren zur Bestimmung der Gesamtgehalte (Totalgehalte) von Abfällen beschreibt ÖNORM EN 13656 (ASI, 2002). Der Aufschluss erfolgt hierbei mit einem Gemisch aus Königswasser und Fluorwasserstoffsäure (HF) (40 %ig bis 45 %ig) in einem geschlossenen oder halboffenen Mikrowellensystem. Der Ablauf erfolgt analog ÖNORM EN 13657, allerdings wird ein zusätzlicher Schritt zur Komplexierung der Fluorwasserstoffsäure mit Borsäure ($\text{B}(\text{OH})_3$) durchgeführt.

Gerade bei komplex zusammengesetzten Proben (z.B. Gesteinen mit einem hohen silikatischen Anteil) gelingt ein vollständiger Aufschluss nur schwer, wobei die Wahl des Aufschlussreagenz eine wesentliche Rolle spielt. (Tschöpel, 1994)

Während in der österreichischen Deponieverordnung (BMLFUW, 2008) oder Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003) der Königswasseraufschluss zur Bestimmung der Gesamtmetallgehalte vorgeschrieben ist, wird in der Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002) der Totalaufschluss vorgegeben (vgl. ÖNORM EN 15411 (ASI, 2011)). Gemäß ÖNORM EN 15411 wird der Aufschluss nach ÖNORM EN 13656 (ASI, 2002) durchgeführt oder – wenn besser geeignet – ein Alternativverfahren angewendet. Die vorgeschlagenen Alternativverfahren umfassen einen Druckaufschluss der veraschten Probe mittels eines Gemisches aus HNO_3 , HCl und HF sowie einen Aufschluss mittels HNO_3 , HF und HClO_4 (Perchlorsäure).

Eines der Standardverfahren, das in nahezu allen relevanten Normen genannt wird, ist der mikrowellenunterstützte Druckaufschluss. Der Vorteil von mikrowellenunterstützten Aufschlussgeräten ist die schnelle Erwärmung des Aufschlussgutes, da die Wärme nicht

durch Konvektion, sondern direkt übertragen wird. In der Analytik werden Mikrowellen im Frequenzbereich von 2450 MHz genutzt. Diese bewirken in Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment (z.B. Wasser) Rotationen von Dipolen und die Wanderung von Ionen, was entsprechende Wärmeentwicklung zur Folge hat. Mikrowellengeräte bestehen aus einem die Mikrowellen erzeugenden Magnetron, einem Hohlleiter, der die Strahlung weiterführt und dem Mikrowellenraum, in den die Proben entweder in offenen oder geschlossenen Gefäßen eingebracht werden. (Bock, 2001)

Neben Säuren kommen in Spezialfällen auch Basen zur Anwendung. Ein Beispiel hierfür wäre die Bestimmung des metallischen Aluminiums in Ersatzbrennstoffen mittels Natriumhydroxid. (CEN, 2010)

Eines der wichtigsten Verfahren der Verbrennungsaufschlüsse ist die Verbrennung im geschlossenen System (z.B. einer Bombe), wodurch die Probe bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur oxidiert wird. Die frei werdenden Halogen- und Schwefelverbindungen werden in einer Absorptionslösung absorbiert und als Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide und Sulfate mittels geeignetem Bestimmungsverfahren (z.B. Ionenchromatographie, Ionenselektive Elektroden, Gravimetrie, Titration) gemessen. Die Absorptionslösung besteht meist aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 30 %ig) und Alkalihydroxiden bzw. Hydrogencarbonat-Lösungen oder Ascorbinsäure zur Bestimmung von Iod. Ein Alternativverfahren stellt die Verbrennung in einem Kolben nach Schöniger bzw. die Verbrennung in einer Wickbold-Apparatur dar. (ASI, 2007a; ASI, 2011i; Schwedt, 2008)

Für die quantitative Bestimmung durch Röntgenfluoreszenzanalyse müssen die Proben ebenfalls für die Messung vorbereitet werden. Im einfachsten Fall werden Presslinge mit einer planen Oberfläche hergestellt, besser noch ist die Herstellung von Schmelztabletten. Hierzu werden die zuvor zumeist geglühten Proben mit Alkalimetallsalzen wie beispielsweise Lithiumtetraborat, Natriumcarbonat oder Kaliumcarbonat versetzt und bei $1025\text{ °C} \pm 25\text{ °C}$ aufgeschmolzen. Anschließend wird die Schmelze in eine Form gegossen, und somit eine Tablette erhalten, deren Oberfläche poliert wird. (ASI, 2007b; Rump & Scholz, 1995) In manchen Fällen werden Schmelztabletten hergestellt, um danach in Wasser oder Säuren aufgelöst und mit atomspektrometrischen Verfahren bestimmt zu werden. (Bock, 2001) Denn Schmelzaufschlüsse sind vor allem dann sinnvoll, wenn die Probe aus einer sehr schwerlöslichen Matrix besteht. (Rump & Scholz, 1995)

Extraktion

Die Extraktion wird in erster Linie für die Probenvorbereitung von organischen Analyten (z.B. Kohlenwasserstoff-Index, polychlorierten Biphenylen, Pestiziden) herangezogen. Ziel der Extraktion ist die vollständige Abtrennung des Analyten von der Matrix, wobei man die unterschiedliche Löslichkeit dieser in einem Lösemittel ausnützt. Die Abtrennung des Analyten sollte möglichst vollständig erfolgen, wobei es mit der Abtrennung gleichzeitig auch zu einer Anreicherung des Analyten kommt. Wesentliches Kriterium bei der Extraktion ist der intensive Kontakt zwischen Analyt und Lösemittel, daher wird die Probe zumeist gerührt,

geschüttelt oder mit Ultraschall behandelt. Da es im Verlauf der Extraktion zu einer Gleichgewichtseinstellung der Konzentration des Analyten im Lösemittel und der Probe nach dem Nernst'schen Verteilungsgesetz kommt, sind meist Mehrfachextraktionen mit jeweils frischem Lösemittel erforderlich. Ein klassisches Beispiel hierfür wäre die Anwendung der Soxhlet-Apparatur für die Extraktion aus Feststoffen. (Rump & Scholz, 1995; Hein & Kunze, 2004)

Bei der Soxhlet-Extraktion wird die Probe in eine Extraktionshülse gefüllt und das Extraktionsmittel zum Sieden erhitzt. Das Lösungsmittel kondensiert am Rückflusskühler und tropft auf die Probe, wo die Analyten extrahiert werden. Wenn das Extrakt eine bestimmte Höhe in der Apparatur erreicht hat, wird es schlagartig wieder in den Lösemittelkolben befördert. Besondere Bedeutung hat auch die sogenannte Festphasenextraktion, die vor allem für Clean-up-Schritte – zum einen zur Anreicherung und zum anderen zur Abtrennung von Verunreinigungen oder der Matrix – zum Einsatz kommt. Bei dieser Festphasenextraktion wird die flüssige Probe auf eine konditionierte Säule aufgebracht, anschließend wird der Analyt von der Säule mithilfe von organischen Lösungsmitteln wieder von der Säule entfernt. (Hein & Kunze, 2004)

Ein völlig eigenständiges Verfahren, das an dieser Stelle im Zuge der Extraktionsverfahren genannt wird, ist die Dampfraumanalyse (Head-space-Technik) für die Analyse von leichtflüchtigen Stoffen (z.B. BTEX, Vinylchlorid) oder für derivatisierbare, schwerflüchtige Verbindungen. Dabei wird die Probe in ein geschlossenes Gefäß eingebracht und erwärmt. Es kommt zu einer Gleichgewichtseinstellung der Analytkonzentration zwischen dem Dampfraum über der festen/flüssigen Probe und der Probe selbst. Anschließend wird eine Probe aus dem Dampfraum mit Hilfe einer Nadel entnommen und am Gaschromatographen analysiert. (Hein & Kunze, 2004)

Eluierung (Auslaugung)

Im Gegensatz zu Aufschluss und Extraktion geht es bei der Elution (beim Eluieren) nicht um die vollständige Auflösung bzw. die vollständige Abtrennung der Analyten, sondern um eine Beurteilung des Verhaltens von Abfällen, die in Kontakt mit z.B. Wasser kommen. Dies ermöglicht Informationen zum voraussichtlichen Deponieverhalten bzw. zur Mobilität verschiedener Schadstoffe, was wiederum Aussagen zum Schutz der Grund- und Oberflächenwässer sowie Böden zulässt. (Hein & Kunze, 2004; Rump & Scholz, 1995) Die Auslaugung unter realen Bedingungen unterscheidet sich jedoch sehr häufig von den Ergebnissen des Laborversuches, da z.B. die Bedingungen im Deponiekörper im Labormaßstab nicht befriedigend dargestellt werden können. So treten beispielsweise wassergesättigte Zonen nicht im gesamten Deponiekörper auf. (Rump & Scholz, 1995) Da es eine Vielzahl von Einflussfaktoren (z.B. Korngröße, pH-Wert, Ionenstärke, Redoxpotential etc.) bei der Elution gibt, ist eine Standardisierung der Versuchsbedingungen von großer Bedeutung.

Zur Herstellung eines Eluats wird die feste, auf < 10 mm zerkleinerte Abfallprobe mit deionisiertem Wasser in einem bestimmten Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis (L/S) – in der Regel 10:1 – versetzt und über einen definierten Zeitraum (im Normalfall 24 h ± 0,5 h) am Überkopfschüttler bei Raumtemperatur (20 °C ± 5 °C) geschüttelt. Zur Korngrößenreduzierung darf die Probe nur zerkleinert, jedoch nicht aufgemahlen werden, da damit die Eigenschaften des Abfalls wesentlich beeinflusst würden. Nach Sedimentation wird das Eluat zentrifugiert und durch einen 0,45 µm Membranfilter filtriert. Bei diesem Standardeluat werden die Bedingungen (u.a. pH-Wert, Redoxpotential, Ionenstärke etc.) durch die Probe selbst bestimmt. (ASI, 2003) Bei der Eluatherstellung nach ÖNORM EN 14997 (ASI, 2015) wird der pH-Wert gezielt durch Säure- oder Basenzugabe (HNO₃, NaOH) kontrolliert. Insgesamt werden bei dieser Herangehensweise acht verschiedene Eluate mit einem pH-Wert zwischen pH 2 und pH 12 hergestellt, um das Verhalten des Abfalls unter verschiedenen Auslaugbedingungen zu untersuchen. Ein spezieller Elutionstest ist die Auslaugung unter wassergesättigten Bedingungen im kontinuierlichen, vertikalen Aufwärtsstrom in einer Säule nach ÖNORM EN 14405 (ASI, 2014). Durch diese spezielle Art der Versuchsführung kann abgeleitet werden, welche Komponenten zu welchem Zeitpunkt freigesetzt werden.

2.5 Analytik

Im Prozessschritt Analytik geht es um die Messung eines (bzw. mehrerer ausgewählter) Analyten in einer Probe, der sogenannten Matrix. Unter Analyt wird der zu analysierende Stoff verstanden, dabei kann es sich um eine chemische Spezies oder einen physikalischen Parameter handeln (CEN, 2015). Die Matrix einer Probe ist die Gesamtheit mit allen Bestandteilen und allen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die sich gegenseitig auch beeinflussen können. (Funk et al., 2005) Das Ziel in der Analytik ist die Messung des sogenannten „wahren Wertes“ (true value) des Analyten. Dieser wahre Wert ist im Regelfall jedoch nicht bekannt. Stattdessen wird der sogenannte „richtige Wert“ (conventional true value) als Näherungswert für den wahren Wert herangezogen. Häufig wird auch die Bezeichnung „Sollwert“ verwendet. (Funk et al., 2005)

Die Möglichkeiten von Analysemethoden sind außerordentlich vielfältig und zur Beantwortung der Fragestellungen in der Umweltanalytik bedarf es auch einer sehr großen Bandbreite an unterschiedlichsten Methoden. Grundsätzlich lassen sich die Analysemethoden im Bereich der Umweltanalytik folgenden, großen Gruppen zuteilen:

- gravimetrische Methoden,
- titrimetrische Methoden,
- elektrochemische Methoden (Konduktometrie, Amperometrie, Potentiometrie etc.),
- thermische Methoden (z.B. Kalorimetrie, Differenz-Thermoanalyse),
- immunchemische Methoden (u.a. Enzym-Immuno-Assays),
- atomspektroskopische Methoden (Atomabsorptionsspektrometrie, Atomemissionsspektrometrie, Röntgenfluoreszenzanalyse etc.),

- molekülspektrometrischen Methoden (z.B. Infrarotspektrometrie, UV/VIS-Spektralphotometrie, Fluoreszenzspektrometrie, Massenspektrometrie),
- radiometrische Methoden (u.a. Aktivierungsanalyse),
- chromatographische Methoden (z.B. Gaschromatographie, Flüssigkeitschromatographie, Ionenchromatographie),
- Strukturanalysemethoden (z.B. Röntgendiffraktometrie) und
- Mikrostrahlanalysemethoden (u.a. Rasterelektronenmikroskopie). (Schwedt, 2008)

In der vorliegenden Dissertation kamen im Rahmen der Untersuchung von Umweltproben sehr viele dieser analytischen Methoden mit unterschiedlichsten Probenvorbereitungsschritten zum Einsatz. Eine erschöpfende Beschreibung dieser Methoden würden den Rahmen der vorliegenden Dissertation sprengen, daher werden die anzuwendenden Normen gemäß Deponieverordnung (BMLFUW, 2008), Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015) und Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002) lediglich als Übersicht in den nachfolgenden Tabellen (Tabelle 9 bis Tabelle 11) zusammengestellt. Diese Methoden sind sogenannte Referenzverfahren. So werden Methoden bezeichnet, die national/international anerkannt bzw. in offiziellen Dokumenten beschrieben sind. Zu diesen gehören Normen oder Richtlinien (ÖNORM, DIN, ISO, EN, VDI, ASTM). Referenzverfahren können aber auch in rechtlichen Regelwerken (Gesetzen, Richtlinien etc.) definiert sein. (Funk et al., 2005) Zwei Verfahren, die ebenfalls im Rahmen dieser Dissertation verwendet wurden und bei denen kein Normverfahren zur Anwendung kommt, werden in den folgenden Unterkapiteln kurz dargestellt.

2.5.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Untersuchung von festen Proben im Labor kann sehr zeitintensiv sein. Von Probenahme bis hin zum vorliegenden Ergebnis vergehen zumeist Tage, wenn nicht Wochen. Für viele Fragestellungen im Umweltbereich stellt diese Zeitspanne kein gravierendes Problem dar. In manchen Fällen ist es jedoch notwendig, sofort aussagekräftige Analysenwerte zur Verfügung zu haben, um rasche Entscheidungen möglichst vor Ort fällen zu können. Hierfür ist die sogenannte **Vor-Ort-Analytik** sinnvoll und angebracht. Diese ist auch empfehlenswert, wenn Schadstoffe stark inhomogen vorliegen (z.B. Altlasten), es sich um stark flüchtige Analyten handelt oder sich die Konzentration schnell verändert. (LAFUBW, 1996) Eine Vielzahl an Analysengeräten ist auch in einer mobilen feldtauglichen Version verfügbar, die vor Ort eingesetzt werden kann. Sie werden direkt im Feld, in einem Fahrzeug oder in Containern betrieben. Viele unterscheiden sich dadurch von herkömmlichen Laborgeräten in Gerätekenndaten wie Zeitbedarf für die Analyse, erreichbare Nachweisgrenzen, Probenvorbereitung, Kosten, Handhabbarkeit usw. Grundsätzlich möglich sind qualitative Messungen zur Abschätzung des Vorhandenseins von Stoffen, semi-quantitative Messungen zur Abschätzung von Stoffkonzentrationen und quantitative Messungen, bei denen die Stoffkonzentrationen exakt bestimmt werden können. (LAFUBW, 2001; LAFUBW, 1996) Abhängig von der Aufgabenstellung stehen einfache Schnelltests (Teststäbchen, Testpapiere etc.), kolorimetrische Schnelltests, titrimetrische Schnelltests, Gasprüfröhrchen, elektrometrische Sonden, photometrische und reflektometrische

Verfahren, Gassensoren, Infrarot-Spektrometer, biochemische/biologische Schnelltests (Enzymkits, Immunoassays), mobile Gas- oder Flüssigkeitschromatographen, Massenspektrometer u.v.m. zur Verfügung. (Schwedt, 1995)

Ein Gerät, das ebenfalls zum Zwecke der Vor-Ort-Analyse mobil ausgeführt sein kann, ist die sogenannte Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA). Die RFA gehört zu den zerstörungsfreien, direkten Multielementanalysemethoden. (Schwedt, 2008)

Die RFA basiert auf dem Prinzip der Anregung von Elektronen aus inneren Schalen durch Beschuss mit Röntgenstrahlen. Die so entstandenen Lücken im Atom werden durch Elektronen, die aus weiter außen liegenden Schalen stammen, aufgefüllt (vgl. Abbildung 11; Punkt 1). Durch diese Übergänge wird überschüssige Energie in Form von Röntgenstrahlung abgegeben. Da die Elektronenübergänge in Atomen gequantelt sind, ist diese Fluoreszenzstrahlung charakteristisch für das jeweilige Element. Eine Konkurrenzreaktion zur Röntgenstrahlung stellt der sogenannte Auger-Effekt dar. Dabei kommt es anstelle der charakteristischen Röntgenstrahlung nach Außen zur Freisetzung eines Auger-Elektrons im Atom. Diese Auger-Elektronen wirken sich damit auf die Fluoreszenzausbeute (Quotient aus der Anzahl der erzeugten Röntgenquanten und der Anzahl der primär erfolgten Ionisierungen) aus und hängen von der Ordnungszahl des Elementes ab. (Schwedt, 2008)

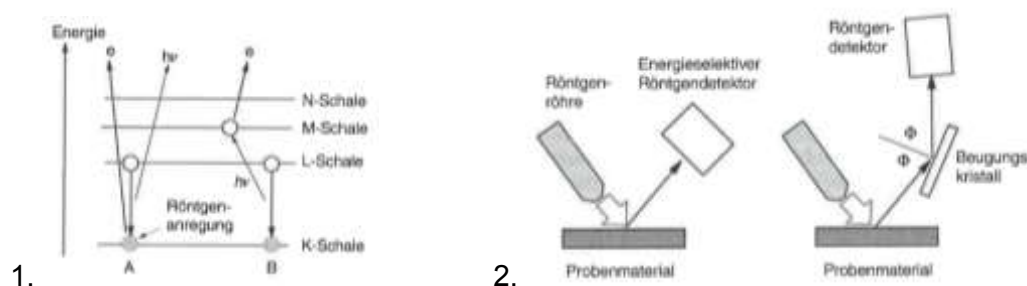


Abbildung 11: 1.: Prinzip der Entstehung von Röntgenstrahlung (A) und Auger-Elektronen (B) bei der RFA; 2.: Anordnung der Gerätebestandteile bei energiedispersiver (links) und wellenlängendispersiver (rechts) RFA (Böcker, 1997).

Die Ausführung der RFA-Geräte kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen: Energiedispersive und wellenlängendispersive Geräte (vgl. Abbildung 11; Punkt 2). Bei der **energiedispersiven Bauweise** werden die Röntgenstrahlen nach ihrer Energie zerlegt und mittels Si(Li)-Halbleiterdetektoren erfasst. Diese bestehen aus einem Siliziumkristall, der mit Lithium dotiert ist. Auf den Detektor einfallende Strahlung führt zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren im Kristall (vgl. Abbildung 12). Die entstandenen Ladungsträger werden im elektrischen Feld abgeführt, wobei der Stromimpuls proportional zur eintreffenden Energie der Strahlung ist. Für die Erzeugung eines Elektron-Loch-Paares im Siliziumkristall ist ein Energiebedarf von ca. 3,8 eV notwendig. (Lorber, 2011; Schwedt, 2008)

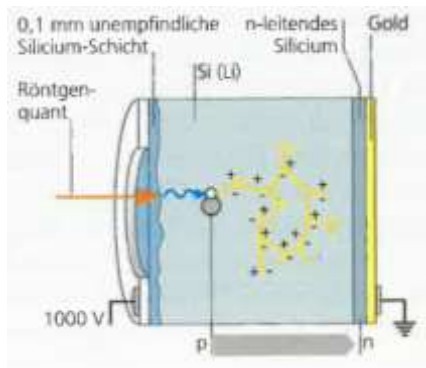


Abbildung 12: Aufbau und Funktionsweise eines Halbleiterdetektors (Schwedt, 2008).

Bei den **wellenlängendispersiven Geräten** wird die Fluoreszenzstrahlung zunächst an einem Analysatorkristall gemäß der Bragg'schen Gleichung (s. Formel (14)) gebeugt. Der Analysatorkristall weist einen exakt bekannten Netzebenenabstand d auf, daher kann bei Bestimmung des Beugungswinkels die Wellenlänge errechnet werden. Zur parallelen Ausrichtung der Röntgenstrahlung brauchen wellenlängendispersive Geräte zudem Kollimatoren. Wellenlängendispersive RFA-Geräte sind apparativ aufwendiger, der Vorteil ist jedoch die deutlich höhere Auflösung. (Schwedt, 2008)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (14)$$

n	Beugungsordnung
λ	Wellenlänge
d	Netzebenenabstand
θ	Beugungswinkel

Bei wellenlängendispersiven Geräten kommen als Detektoren – abhängig von der Wellenlänge – Szintillationszähler und Proportionalzählrohre zum Einsatz. Neben dem Detektor benötigt ein RFA-Gerät eine Röntgenröhre zur Erzeugung der Primärröntgenstrahlung (0-50 keV). Diese besteht aus einer Anode und einer Metallkathode, die in einer Vakuumröhre eingebracht sind. Durch die angelegte Hochspannung und der resultierenden Glühspannung werden an der Kathode Elektronen freigesetzt und diese zur Anode hin beschleunigt, wo sie abgebremst werden. Einerseits entsteht dabei Wärme, andererseits aber auch Röntgenstrahlung (Bremsstrahlung und charakteristische Strahlung des Anodenmaterials). (Schwedt, 2008)

Die Probenoberfläche sollte für die RFA-Messung möglichst glatt und flach sein. Aus diesem Grund werden pulverförmige Materialien zumeist mit Hilfe von Bindemitteln (z.B. Wachs) zu Tabletten gepresst. Metalle (z.B. Legierungen, Stähle) werden fast immer angeschliffen und poliert. Eine weitere Möglichkeit der geeigneten Probenvorbereitung ist die Herstellung von Schmelztabletten (s. Kapitel 2.3). (Schwedt, 2008)

2.5.2 Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA)

Im Bereich der Elektronenmikroskopie werden vier verschiedene Arten unterschieden, von denen nur die ersten drei in der analytischen Praxis tatsächlich genutzt werden:

- a.) TEM (Transmissionselektronenmikroskopie),
- b.) SEM (Rasterelektronenmikroskopie),
- c.) STEM (Rastertransmissionselektronenmikroskopie und
- d.) REM (Reflexionselektronenmikroskopie). (Colliex, 2008)

In der vorliegenden Dissertation kam die Elektronenstrahlmikrosonde zur Anwendung, auf die aus diesem Grund detaillierter eingegangen wird. Eine Elektronenstrahlmikrosonde ist ähnlich einem Rasterelektronenmikroskop aufgebaut, besitzt jedoch zusätzlich mehrere wellenlängendispersive Röntgenspektrometer. Der schematische Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops ist in Abbildung 12 gezeigt. Es besteht aus einem Pumpsystem zur Erzeugung eines Vakkums in den Bereichen Kammer und Strahlrohr, einer Elektronenquelle, elektromagnetischen Linsen, einer Probenkammer und einem bzw. mehreren Detektoren sowie einem Rechner inklusive Software zur Steuerung des Systems. Die Elektronenquelle dient zur Erzeugung und Beschleunigung von Elektronen. Es handelt sich dabei zumeist um eine Wolfram-Haarnadelkathode mit umgebendem Wehnelt-Zylinder. Aus der Kathode werden aufgrund von Glühemission Elektronen freigesetzt und diese zur Anode hin beschleunigt. Die erzeugten Elektronen werden durch Kondensator- und Objektivlinsen mittels Ablensystem auf die Probe in der Probenkammer fokussiert. Die Detektoren für die rückgestreuten Elektronen (BSE) und Sekundärelektronen (SE) sind direkt in der Probenkammer platziert (s. Abbildung 13). (Schwedt, 2008; Colliex, 2008; Böcker, 1997)

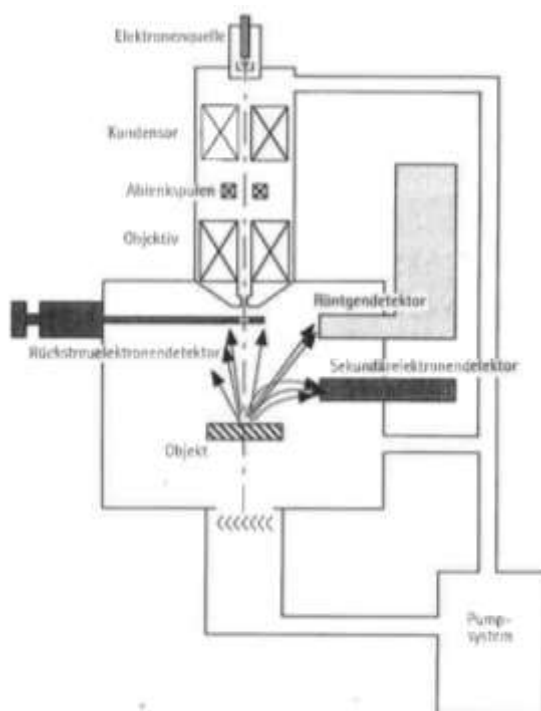


Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Colliex, 2008).

Der Primärelektronenstrahl besitzt eine Energie von 1 bis 30 keV und hat etwa einen Durchmesser von ca. 5-7 nm auf der Probenoberfläche. Er erfährt beim Auftreffen auf die Probe zahlreiche Streuprozesse und wird dadurch abgebremst (s. Abbildung 14). Diese Streuprozesse in der Probe beschränken sich in ihrer Ausdehnung und Tiefe, wobei diese einerseits von der Energie des Primärstrahls und andererseits von der mittleren Ordnungszahl der Atome in der Probe abhängt. BSE werden nur elastisch gestreut und weisen nahezu die Energie des Primärstrahls auf. Sie sind stark von der Ordnungszahl der Probenatome abhängig und berücksichtigen bei der Bildgebung daher auch die Zusammensetzung des Materials. SE hingegen verlieren einen Großteil ihrer Energie bis auf einige eV bis zu 50 eV aufgrund von elastischen Streuprozessen. Sie stammen daher nur aus sehr oberflächennahen Schichten und geben aus diesem Grund ein Abbild von der Topographie der Probenoberfläche. Sie enthalten jedoch keine bis wenig Information über die Zusammensetzung der Probe. (Colliex, 2008; Böcker, 1997)

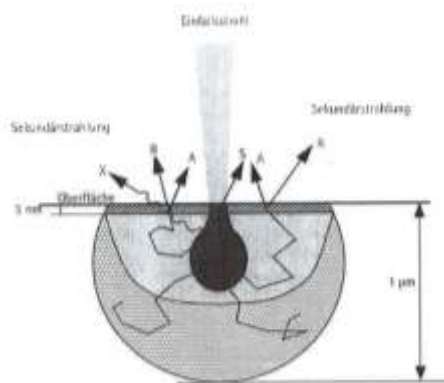


Abbildung 14: Folgereaktionen eines auf eine feste Probe einfallenden Elektronenstrahls, R: Rückgestreute Elektronen; S: Sekundärelektronen; X: Charakteristische Röntgenstrahlung; A: Auger-Elektronen (Colliex, 2008).

Einen Teil der Energie des Primärelektronenstrahls wird durch die ablaufenden Streuprozesse auf die Probenatome übertragen. Diese Energie wird zur Photoionisation verwendet. Beim Nachrücken von Elektronen aus K-, L-, M-Schalen in die Leerstelle werden entweder Photonen oder Elektronen emittiert (charakteristische Röntgenstrahlung bzw. Auger-Elektronen). Die Röntgenstrahlung kann wiederum wellenlängendispersiv (WDX) oder energiedispersiv (EDX) gemessen werden (s. Kapitel 2.5.1). In Rasterelektronenmikroskopen sind beide Detektorsysteme eingebaut (s. Abbildung 13), da beide bestimmte Vor- und Nachteile aufweisen. Die wellenlängendispersive Spektrometrie hat eine deutlich bessere Energieauflösung und Nachweisempfindlichkeit. Die energiedispersive Spektrometrie weist hingegen eine wesentlich bessere Messeffizienz auf, wodurch schnellere (halbquantitative) Ergebnisse innerhalb kurzer Zeit erhalten werden können. (Colliex, 2008) In den Elektronenstrahlmikroskopen sind mehrere wellenlängendispersive Detektoren angebracht, um Elemente gleichzeitig mit entsprechend hoher Genauigkeit detektieren zu können.

Eine weitere Option in der Rasterelektronenmikroskopie, die im Rahmen dieser Dissertation auch angewendet wurde, ist die Aufnahme sogenannter Elementverteilungsbilder (Mapping). Der Primärelektronenstrahl verweilt hierzu für eine bestimmte Zeit so lange auf jedem möglichen Rasterpunkt der Probe, bis das gesamte Röntgenspektrum der ausgewählten Elemente aufgezeichnet wird. Die erhaltenen Messsignale werden auf Basis ihrer Intensität von der Software in Form von farbigen Elementverteilungsbildern dargestellt. (Colliex, 2008)

Bei der Elektronenstrahlmikrosonde handelt es sich um eine zerstörungsfreie und oberflächenspezifische Analysenmethode. Voraussetzung dafür ist allerdings, dass die Probe zum einen trocken und vakuumbeständig und zum anderen elektrisch leitend gemacht wird (z.B. durch Vakuumverdampfung von Kohlenstoff oder Besputtern mit Gold). Glatte Oberflächen von möglichst flachen Proben sind für die quantitative Elementanalyse eine wichtige Voraussetzung und erfordern die Herstellung von Schliffen. (Colliex, 2008)

Tabelle 9: Anzuwendende Bestimmungsmethoden für die Bestimmung der Gesamtgehalte gemäß Deponieverordnung und Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2008; BMLFUW, 2015; EDM, 2017).

Norm	Parameter	Kurzbeschreibung des Verfahrens
ÖNORM EN 14346 (ASI, 2007)	Wassergehalt (WG), Trockensubstanz (TS)	Trocknung im Trockenschrank bei $(105 \pm 3)^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz (Differenz $\leq 0,5$ M.-%). Bestimmung des Wassergehaltes über Karl-Fischer-Titration für flüssige Abfälle.
ÖNORM EN 12879 (zurückgezogen); Ersatz: ÖNORM EN 15935 (ASI, 2012b)	Glühverlust (GV)	Bestimmung durch Gravimetrie nach Glühen im Muffelofen bei $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$.
ÖNORM EN 13137 (ASI, 2001a)	TOC	Bestimmung durch Oxidation des organischen Kohlenstoffs durch Verbrennung.
ÖNORM S 2027-2 (ASI, 2012)	Gasspendensumme nach 21 Tagen (GS_{21})	Die Probe wird in eine Inkubationsapparatur eingebracht und das gebildete Gas wird über einen Zeitraum von 21 Tagen aufgezeichnet (größere Apparatur als bei GB_{21}).
ÖNORM S 2027-3 (ASI, 2012f)	Gasbildungspotential nach 21 Tagen (GB_{21})	Die Probe wird in eine Inkubationsapparatur eingebracht und das gebildete Gas wird über einen Zeitraum von 21 Tagen aufgezeichnet (kleinere Apparatur als bei GS_{21}).
ÖNORM S 2027-4 (ASI, 2012a)	Atmungsaktivität nach 4 Tagen (AT_4)	Die Probe wird in eine geeignete Apparatur (z.B. Respirometer, Sapromat) eingebracht und das verbrauchte O_2 oder das gebildete CO_2 ermittelt.
ONR CEN/TS 16023 (ASI, 2014a)	Brennwert (H_o), Heizwert (H_u)	Bestimmung des Brennwertes durch Verbrennung unter Sauerstoffatmosphäre und hohem Druck in einer Kalorimeterbombe und Berechnung des Heizwertes.
ÖNORM S 2124 (zurückgezogen)	BTEX/LHKW	Bestimmung mittels GC-MS (Dampfraumverfahren).
ÖNORM EN 14345 (ASI, 2004c)	Kohlenwasserstoffgehalt	Bestimmung mittels Gravimetrie.
ÖNORM EN 14039 (ASI, 2005b)	Kohlenwasserstoff-Index	Bestimmung mittels Gaschromatographie nach Extraktion.
DIN 38414-20 (DIN, 1996)	PCB	Bestimmung von sieben PCB-Kongeneren (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) mittels Gaschromatographie (GC-ECD, GC-MS) nach Extraktion mit Pentan oder Hexan.
DIN 38407-39 (DIN, 2011)	PAK	Bestimmung mittels GC-MS nach Lösemittelextraktion.
ÖNORM L 1200 (zurückgezogen)	PAK	Bestimmung mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) oder Gaschromatographie (GC) nach Extraktion.
ÖNORM EN ISO 22155	Flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Ether	Bestimmung mittels Gaschromatographie (Dampfraumverfahren).

Tabelle 10: Anzuwendende Bestimmungsmethoden für die Bestimmung der Eluatgehalte gemäß Deponieverordnung und Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2008; BMLFUW, 2015; EDM, 2017; ASI, 2012d).

Norm	Parameter	Kurzbeschreibung des Verfahrens
ÖNORM EN ISO 7027-1 (ASI, 2016b)	Trübung	Bestimmung über Nephelometrie oder Turbidimetrie.
ÖNORM EN ISO 10523 (ASI, 2012c)	pH-Wert	Potentiometrische Bestimmung mittels Glaselektrode.
ÖNORM EN 27888 (ASI, 1993)	Elektrische Leitfähigkeit	Konduktometrische Bestimmung mittels Leitfähigkeitsmesszelle.
ÖNORM EN ISO 9377-2 (ASI, 2001)	Kohlenwasserstoff-Index	Lösemittelextraktion und anschließende Bestimmung mit GC-FID.
ÖNORM EN ISO 17294-2 (ASI, 2017) ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009) ÖNORM EN ISO 15586 (ASI, 2004a)	Co, Cr, Mo, Sb, V	Bestimmung mittels ICP-MS, ICP-OES und Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie.
ÖNORM EN ISO 17294-2 (ASI, 2017) ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009)	Ba	Bestimmung mittels ICP-MS und ICP-OES.
ÖNORM EN ISO 17294-2 (ASI, 2017) ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009) ÖNORM EN ISO 15586 (ASI, 2004a) ÖNORM ISO 8288 (ASI, 1988)	Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	Bestimmung mittels ICP-MS, ICP-OES und Graphitrohr- und Flammenatomabsorptionsspektrometrie.
ÖNORM EN ISO 17294-2 (ASI, 2017) ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009) ÖNORM EN ISO 15586 (ASI, 2004a) ÖNORM EN ISO 11969 (ASI, 1997a)	As	Bestimmung mittels ICP-MS, ICP-OES, Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie und Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridtechnik.
ÖNORM EN ISO 17294-2 (ASI, 2017) ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009) ÖNORM EN ISO 15586 (ASI, 2004a) ISO 9965 (ISO, 2013)	Se	Bestimmung mittels ICP-MS, ICP-OES, Graphitrohratomabsorptionsspektrometrie und Atomabsorptionsspektrometrie mit Hydridtechnik.
ÖNORM ISO 7150-1 (ASI, 1987) ÖNORM EN ISO 11732 (ASI, 2005a) ÖNORM EN ISO 14911 (ASI, 1999)	Ammonium	Bestimmung mittels Photometrie, Fließanalytik mit spektrometrischer Detektion und Ionenchromatographie.
ÖNORM EN ISO 9562 (ASI, 2004b)	AOX	Für die Bestimmung werden die AOX in der Probe an Aktivkohle gebunden, diese wird anschließend im Sauerstoffstrom bei 960-980 °C verbrannt.
ÖNORM EN ISO 14403 (ASI, 2012e)	Cyanide _{leicht freisetzbar}	Bestimmung mittels Fließanalytik.
ISO 18412 (ISO, 2005) DIN 38405-24 (DIN, 1987) ÖNORM EN ISO 10304-3 (ASI, 1998) ÖNORM EN ISO 23913 (ASI, 2009a)	Chrom VI	Bestimmung mittels Photometrie, Anionenchromatographie und Fließanalytik.

Tabelle 10 (Fortsetzung): Anzuwendende Bestimmungsmethoden für die Bestimmung der Eluatgehalte gemäß Deponieverordnung und Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2008; BMLFUW, 2015; EDM, 2017; ASI, 2012d).

Norm	Parameter	Kurzbeschreibung des Verfahrens
DIN EN 1484 (DIN, 1997)	DOC/TOC	Bestimmung durch Oxidation des organischen Kohlenstoffs durch Verbrennung, nach Zugabe eines Oxidationsmittels oder durch UV-Strahlung.
ÖNORM EN ISO 10304-1 (ASI, 2016a)	Fluorid	Bestimmung mittels Anionenchromatographie.
ÖNORM EN ISO 10304-1 (ASI, 2016a) DIN ISO 22743 (DIN, 2015)	Sulfat	Bestimmung mittels Anionenchromatographie und Fließanalytik.
ÖNORM EN ISO 10304-1 (ASI, 2016a) DIN EN 26777 (DIN, 1993) ÖNORM EN ISO 13395 (ASI, 1997b)	Nitrit	Bestimmung mittels Anionenchromatographie, Photometrie und Fließanalytik.
ÖNORM EN ISO 10304-1 (ASI, 2016a) ÖNORM EN ISO 15682 (ASI, 2002b) ISO 9297 (ISO, 1989)	Chlorid	Bestimmung mittels Fließanalytik, Anionenchromatographie oder Titration.
ÖNORM EN ISO 17852 (ASI, 2008a) ÖNORM EN ISO 12846 (ASI, 2012h)	Hg	Bestimmung mittels Atomfluoreszenzspektrometrie.
ÖNORM EN ISO 14402 (ASI, 2000) ÖNORM M 6286 (ASI, 1988a)	Phenolindex	Bestimmung mittels Fließanalytik oder Photometrie nach Extraktion.
ÖNORM EN 11885 (ASI, 2009)	Gesamtschwefel	Bestimmung mittels ICP-OES.
ÖNORM EN 15216 (ASI, 2008)	Abdampfrückstand	Gravimetrische Bestimmung nach Filtration und Trocknung bei 105 °C ± 3 °C.
ÖNORM EN ISO 16265 (ASI, 2012g) ÖNORM EN 903 (ASI, 1994)	MBAS	Bestimmung mittels Fließanalytik oder Photometrie nach Extraktion.
DIN 38405-26 (DIN, 1989)	Sulfid	Bestimmung mittels Photometrie nach Ausblasen mit Stickstoff
DIN 38409-1 (DIN, 1987a)	Abfiltrierbare Stoffe	Gravimetrische Bestimmung nach Filtration.

Tabelle 11: Anzuwendende Bestimmungsmethoden gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002).

Norm	Parameter	Kurzbeschreibung des Verfahrens
ÖNORM EN 15414-1 (ASI, 2010); ÖNORM EN 15414-3 (ASI, 2011d)	Wassergehalt (WG), Trockensubstanz (TS)	Trocknung im Trockenschrank bei $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ bis zur Gewichtskonstanz (Differenz $\leq 0,2 \text{ M.-%}$).
ÖNORM EN 15411 (ASI, 2011e)	Metalle (As, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb)	Aufschluss mit HF, HNO_3 und HCl nach ÖNORM EN 13656 oder Aufschluss im Warmwasserbad mit HF, HNO_3 und HCl nach Veraschung der Probe oder Ofenaufschluss mit HClO_4 , HNO_3 und HF. Bestimmung der Metalle mittels OES, ICP-MS, GF-AAS, HG-AAS bzw. CV-AAS. Bestimmung von Hg auch direkt mit einem Advanced Mercury Analyzer (AMA).
ÖNORM EN 15400 (ASI, 2011f)	Brennwert (H_o)	Verbrennung der Probe in einem Kalorimeter und Bestimmung des Brennwertes bei konstantem Volumen, Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck.
ÖNORM EN 15407 (ASI, 2011g)	Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N)	Oxidation der Probe durch Verbrennung, Verbrennungsgase werden über eine chromatographische Säule aufgetrennt und quantitativ nachgewiesen (z.B. Wärmeleitfähigkeitsdetektor). Bestimmung des Stickstoffs durch Verbrennung bei ca. 1000°C im Sauerstoffstrom in Gegenwart eines Katalysators und Reduktion der Stickstoffoxide zu elementarem Stickstoff.
ÖNORM EN 15309 (ASI, 2011h)	Elementare Zusammensetzung	Messung der elementaren Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzspektrometer nach Herstellung von Presslingen oder Schmelztabletten.

2.6 Qualitätssicherung

Im vorliegenden Kapitel werden ausgewählte Begriffe des Qualitätswesens der Analytik definiert und erläutert, die auch in den nachfolgenden Veröffentlichungen genannt bzw. verwendet werden.

Vor der Anwendung eines Analysenverfahrens ist dieses auf dessen Eignung zu prüfen, dieser Prozess wird Validierung genannt und ist nach ÖVE/ÖNORM EN ISO/IEC 17025 (ASI, 2007c) definiert als: „Die Validierung ist die Bestätigung durch Untersuchung und Bereitstellung eines Nachweises, dass die besonderen Anforderungen für einen speziellen beabsichtigten Gebrauch erfüllt werden.“ Die Validierung eines Analysenverfahrens bringt die Ermittlung wesentlicher charakteristischer Kenngrößen (Leistungsmerkmale) mit sich. Die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Begriffe werden im nachfolgenden Unterkapitel vorgestellt.

2.6.1 Definitionen und Begriffe

- **Präzision (precision):** Erlaubt Aussagen über zufällige Fehler und beschreibt die Streuung von Analyseergebnissen. Die Präzision wird ausgedrückt durch die Standardabweichung s. (Kromidas, 2011)

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (14)$$

x_i Einzelwert
 \bar{x} Mittelwert
 n Anzahl der Messungen

mit

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (15)$$

\bar{x} Mittelwert
 x_i Einzelwert
 n Anzahl der Messungen

Das Quadrat der Standardabweichung ist die Varianz. Die relative Standardabweichung (oder der Variationskoeffizient) wird wie folgt berechnet. (Harris, 2014)

$$s_{rel} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (16)$$

\bar{x} Mittelwert
 s Standardabweichung

Die Überprüfung, ob sich die Standardabweichungen zweier Datensätze signifikant voneinander unterscheiden, wird mit einem **F-Test** durchgeführt. Hierzu wird der Prüfwert F berechnet, wobei die größere Standardabweichung stets in den Zähler geschrieben wird. Der

Prüfwert wird mit Tabellenwerten verglichen und ist $F \geq F_{\text{Tabelle}}$, so ist der Unterschied signifikant.

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (17)$$

s_1 Standardabweichung des Datensatz 1
 s_2 Standardabweichung des Datensatz 2

- **Wiederholpräzision/Wiederholbarkeit (repeatability):** Diese beschreibt die Präzision unter Wiederholbedingungen (dasselbe Verfahren, dieselbe Probe, dasselbe Labor, derselbe Bearbeiter, dasselbe Gerät). (Kromidas, 2011)
- **Vergleichspräzision/Vergleichbarkeit (reproducibility):** Diese beschreibt die Präzision unter Vergleichsbedingungen (z.B. dasselbe Verfahren, dieselbe Probe, verschiedene Labors, verschiedene Bearbeiter, verschiedene Geräte). (Kromidas, 2011)
- **Richtigkeit (accuracy, trueness):** Erlaubt Aussagen über systematische Fehler (bias) und beschreibt den Abstand vom „wahren Wert“. Die Prüfung auf Richtigkeit kann durch folgende Herangehensweisen erfolgen: Vergleich mit Referenzstandards (idealerweise zertifiziertes Referenzmaterial SRM), Vergleich mit einer unabhängigen, validierten Methode bekannter Richtigkeit, Wiederfindungsansätze (Standardadditionsmethode, Aufstockverfahren), indirekte Überprüfung über Elementbilanzierung bzw. Massenbilanzen sowie Plausibilitätsprüfung. (Kromidas, 2011) Auch die Teilnahme an Ringversuchen zählt zu den Überprüfungsmöglichkeiten. (Funk et al., 2005)

Eine Prüfung auf statistische Unterschiede zwischen einem Sollwert und einem erhaltenen Mittelwert wird mit Hilfe des **Sollwert-t-Tests** berechnet, wobei der Prüfwert PW mit einem Tabellenwert verglichen wird. Ist $PW \leq t_{\text{Tabelle}}$, so ist von einem zufälligen Unterschied auszugehen, ist $PW > t_{\text{Tabelle}}$, so liegt mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit ein signifikanter Unterschied vor. (Funk et al., 2005)

Sollwert-t-Test: $PW = \left| \frac{\bar{x} - \mu}{s} \right| \cdot \sqrt{n} \quad (18)$

\bar{x} Erhaltener Mittelwert
 μ Sollwert
 s Standardabweichung
 n Anzahl der durchgeführten Analysen

Eine Prüfung auf statistische Unterschiede zwischen zwei Mittelwerten aus unabhängigen Messserien an derselben Probe ist mittels Mittelwert-t-Test möglich, wobei der Prüfwert PW mit einem Tabellenwert verglichen wird. Ist $PW \leq t_{\text{Tabelle}}$, so ist von einem zufälligen Unterschied auszugehen, ist $PW > t_{\text{Tabelle}}$, so liegt mit einer gegebenen Wahrscheinlichkeit ein signifikanter Unterschied vor. (Funk et al., 2005)

Mittelwert-t-Test: $PW = \left| \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_d} \right| \cdot \sqrt{\frac{N_1 \cdot N_2}{N_1 + N_2}} \quad (19)$

$$\text{mit } s_d = \sqrt{\frac{(N_1-1) \cdot s_1^2 + (N_2-1) \cdot s_2^2}{N_1 + N_2 - 2}} \quad (20)$$

\bar{x}_1	Mittelwert der Messreihe 1
\bar{x}_2	Mittelwert der Messreihe 2
N_1	Anzahl der Messungen der Messreihe 1
N_2	Anzahl der Messungen der Messreihe 2
s_1	Standardabweichung der Messreihe 1
s_2	Standardabweichung der Messreihe 2

Die gegebene Wahrscheinlichkeit wird durch das sogenannte Vertrauensniveau oder Signifikanzniveau P (level of confidence) als relative Sicherheit für eine statistische Aussage ausgedrückt. (Funk et al., 2005)

$$P = 1 - \alpha \quad (21)$$

α Irrtumswahrscheinlichkeit

Richtigkeitskontrolle im Routinebetrieb erfolgt vielfach in Form von **Regelkarten** (Blindwert-, Mittelwert- und Wiederfindungsregelkarten). Gerade der Überwachung von Blindwerten kommt dabei eine besondere Bedeutung zu. (Funk et al., 2005) Die Ursache von Blindwerten liegt z.B. in der Verunreinigung von Reagenzien oder Behältern (z.B. Glas) und Verunreinigungen in der Laborluft (z.B. Staub) oder (Flammen-)Gasen und lässt sich kaum vermeiden. (Bock, 2001)

- **Nachweisgrenze (limit of detection, LOD):** Beschreibt die kleinste Menge, die nachweisbar ist. (Kromidas, 2011)
- **Bestimmungsgrenze (limit of determination, limit of quantification):** Beschreibt die kleinste Menge, die quantifizierbar ist. (Kromidas, 2011) Bestimmungs- und Nachweisgrenzen können nach DIN 32645 (DIN, 2008) nach der Leerwertmethode oder der Kalibriergeradenmethode berechnet werden.
- **Wiederfindung/Wiederfindungsrate (recovery):** Ausbeute nach sämtlichen Analyseschritten. (Kromidas, 2011)
- **Empfindlichkeit (sensitivity):** Wird bestimmt durch die Steigung der Kalibrierungsgeraden und beschreibt, welche Konzentrationsdifferenzen noch unterschieden werden können. (Kromidas, 2011)
- **Robustheit (robustness):** Beschreibt die Störanfälligkeit des Analyseverfahrens durch veränderte Bedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert etc.). (Kromidas, 2011)
- **Selektivität (selectivity):** Analyten können ohne gegenseitige Störung nebeneinander erfasst werden. (Kromidas, 2011)
- **Spezifität (specificity):** Beschreibt die Fähigkeit, wie gut eine Substanz bestimmt werden kann, ohne von anderen Komponenten gestört zu werden. (Kromidas, 2011)

Ausreißer

In einem erhaltenen Datensatz von Messwerten sind des Öfteren Werte zu verzeichnen, die auffallend stark von anderen abweichen. Eine Überprüfung, ob es sich um sogenannte Ausreißer oder um eine zufällige Abweichung handelt, geben Ausreißertests. Hierzu gehören der **Dixon-Test** oder der **Grubbs-Test**. Die Prüfgröße Q wird jeweils mit Tabellenwerten verglichen und gilt mit einer vorgegebenen Wahrscheinlichkeit als Ausreißer, wenn der Tabellenwert kleiner als die Prüfgröße Q ist. (Kromidas, 2011)

$$\text{Dixon: } Q = \frac{|x_1 - x_2|}{R} \quad (22)$$

x_1 Ausreißerverdächtiger Wert
 x_2 Benachbarter Wert
 R Spannweite (Abstand zwischen dem kleinsten und dem größten Wert)
 n Anzahl der Messungen

$$\text{Grubbs: } Q = \frac{|x_1 - \bar{x}|}{s} \quad (23)$$

x_1 Ausreißerverdächtiger Wert
 \bar{x} Mittelwert
 s Standardabweichung

Laut Deponieverordnung (BMLFUW, 2008) ist eine Ausreißerelimination nach Dixon gemäß DIN 53804-1 (DIN, 2002) möglich. Die Berechnung des Prüfwertes erfolgt dabei in Abhängigkeit des Stichprobenumfangs (Anzahl der Messungen n) unterschiedlich.

Messunsicherheit

Jedes Analysenergebnis ist prinzipiell fehlerbehaftet, wobei diese Fehler auf unterschiedliche Quellen zurückzuführen sind (z.B. Reagenzien, Kalibration, Gerät, Bediener etc.). Grundsätzlich kann man zwischen zwei Fehlerarten unterscheiden: **Systematische Fehler** zeigen entweder generell erhöhte oder ausschließlich erniedrigte Werte. **Zufällige Fehler** gehen auf unvorhersehbare Schwankungen verschiedener Einflussgrößen (z.B. Volumenmessung, Wägung, Zeit) in beiden Richtungen (+/-) zurück. (Funk et al., 2005) Diese Fehlerquellen, die ein Analysenergebnis beeinflussen und verfälschen können, werden als sogenannte Messunsicherheit (uncertainty in measurement) berücksichtigt. Die Messunsicherheit kann auf mehrere Arten bestimmt werden, wobei die grundlegendste jene nach dem „Guide to the expression of uncertainty in measurement“ (GUM) ist (JCGM, 2008) ist. Darauf basierend wurde der EURACHEM/CITAC Leitfaden „Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement“ (Ellison & Williams, 2012) herausgegeben. Nach diesen Standardwerken wird die Messunsicherheit in einem 4-stufigen Konzept ermittelt:

- a.) Spezifikation der Messgröße;
- b.) Identifizierung aller Unsicherheitsquellen;
- c.) Quantifizierung aller Unsicherheitsquellen;
- d.) Berechnung der kombinierten Unsicherheit bzw. erweiterter Unsicherheit.

Die **erweiterte Messunsicherheit** definiert einen Bereich, in dem das Messergebnis mit hoher Wahrscheinlichkeit liegt und wird durch Multiplikation der kombinierten Messunsicherheit mit einem Faktor k berechnet. In den meisten Fällen wird von einem Faktor $k = 2$ ausgegangen, was einer 95 %igen statistischen Sicherheit entspricht. Wird eine 99 %ige statistische Sicherheit vorausgesetzt, so ist $k = 3$ zu verwenden. (Petrozzi, 2010) Auf ähnlichem Prinzip beruht der EURACHEM/CITAC Guide „Measurement uncertainty arising from sampling – A guide to methods and approaches“ (Ramsey & Ellison, 2007). Eine weitere Möglichkeit ist die Schätzung der Messunsicherheit nach ISO 21748 (ISO, 2016) basierend auf den Ringversuchsdaten des Labors. Beim Nordtest-Report (Magnusson et al., 2012) fließen Labordaten zur Präzision und systematische Faktoren in die Berechnung der Messunsicherheit ein. Die im EUROLAB-Leitfaden (EUROLAB Deutschland, 2006) unter anderem präsentierte Vorgehensweise geht ebenfalls von einer Ermittlung der Messunsicherheit basierend auf der Standardabweichung bei z.B. Ringversuchen aus. Die Angabe der Messunsicherheit ist bei der Interpretation von Messdaten im Zuge eines Grenzwertabgleiches von großer Bedeutung. (Funk et al., 2005)

3 LÖSUNGSKONZEPT FÜR DIE PROBENAHME VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN

Im nachfolgenden Unterkapitel (3.1) und der darauffolgenden Veröffentlichung 2 (V 2) wird die Problematik bei der Probenahme von grobstückigen und heterogenen Abfällen erläutert und ein Lösungskonzept für die Beprobung von gemischten Abfallmaterialien bzw. Stoffströmen präsentiert.

Generell weisen Kapitel 3 und die folgenden Kapitel 4 und 5 den gleichen Aufbau auf, wonach zunächst ein Einführungsunterkapitel zu den nachfolgenden Veröffentlichungen vorgelegt wird. Die jeweiligen Veröffentlichungen stehen dabei im Original für sich und enthalten alle wesentlichen Informationen zu Problemstellung, Stand der Technik, experimentellen Daten und Schlussfolgerungen. Die Einführungskapitel enthalten lediglich zusätzliche Ergänzungen, die für das jeweilige Thema von Relevanz sind, bzw. enthalten Informationen zu den neuesten Entwicklungen in diesem Bereich und stellen auch die Verbindung zwischen Publikation und Dissertation her.

3.1 Direkte Beprobung eines gemischten, in Ballen gebundenen Abfalls

In der Abfall- und Recyclingwirtschaft ist die Verdichtung von Abfällen mittels Ballenpressen ein standardmäßig eingesetzter Vorgang, eine entsprechende Anlage findet sich nahezu in jeder Abfallbehandlungsanlage. Das Pressen von Ballen erleichtert zum einen die Lagerung aber zum anderen auch den Transport maßgeblich, da die maximalen Lager- und Ladekapazitäten durch Volumsreduzierung bestmöglich ausgenutzt werden können. Zu den Materialien, die typischerweise zu Ballen verpresst werden, gehören Abfälle, die anschließend recycelt werden wie Papier, Karton und diverse Kunststofffraktionen (z.B. LDPE, HDPE, PET, PP, PS) und sonstige Abfälle, die für die energetische Verwertung vorgesehen sind, wie beispielsweise ausgewählte Abfälle aus der mechanischen Aufbereitung. Im Regelfall werden die Ballen mit Drähten umwickelt, zum Teil werden sich zusätzlich noch mit Folie umhüllt. (Wellacher et al., 2016)

Die Prüfung der Ballen in Hinblick auf ihre nachfolgende Verwendung stellt für viele Unternehmen eine größere Belastung dar. Die übliche Herangehensweise ist die Öffnung der Ballen und Entnahme von Stichproben über das sich ergebende Haufwerk. Zumeist sind die zu beprobenden Teile (d.h. Korngrößen) sehr groß (> 30 cm), was bei der Berechnung der Mindeststichprobenmenge (vgl. Kapitel 2.2) in beträchtlichen Probenmengen resultiert und in der nachfolgenden Veröffentlichung anhand eines konkreten Beispiels gezeigt wird. Eine Möglichkeit zur Entnahme von Stichproben bzw. Einzelproben aus dem Ballen – ohne dabei den Ballen zu öffnen, wird als Lösungskonzept für die Beprobung dieser Abfälle in der nachstehenden Veröffentlichung 2 (V 2) vorgestellt.

Die Herangehensweise zur Entnahme von Stichproben und Einzelproben basiert auf der Idee der „**Pressbohrmethode**“, die an der FH Nordhausen entwickelt wurde. Das ursprüngliche Konzept wurde jedoch in einem sehr viel größeren Maßstab umgesetzt und weiterentwickelt. Die Pressbohrmethode wurde 2009 vorgestellt (Schade-Dannewitz et al.,

2009) und im August 2016 wurde die Methode auch in Form einer offiziellen Norm herausgegeben (DIN 54385 (DIN, 2016)). Die Pressbohrmethode wurde für die Gewinnung von Analysenproben aus heterogenen Abfallproben mit geringer Dichte (z.B. Ersatzbrennstoffe, Biobrennstoffe, Leichtverpackungen, Shredderleichtfraktionen, heizwertreiche Fraktionen, Papier/Pappe, Kunststoffe, Textilien, biologisch unbehandelte Abfälle etc.) vorgesehen. Sie ist dazu geeignet, die herkömmlichen Methoden zur Probenverjüngung wie beispielsweise Riffelteiler oder Viertelmethode zu ersetzen. Einzige Voraussetzung für den Einsatz der Methode ist die Verpressbarkeit- bzw. Verdichtbarkeit der zu beprobenden Materialien. Die Vorgehensweise bei der Pressbohrmethode umfasst folgende Schritte:

- a.) Vorzerkleinerung des Probenmaterials auf ≤ 40 mm,
- b.) Aussortierung von Störstoffen > 5 mm,
- c.) Befüllung des Presszylinders und Komprimierung des Materials,
- d.) Entnahme von Proben mittels Bohrungen durch einen Zylinder mit vorgestanzten Löchern nach dem Zufallsprinzip (vgl. Abbildung 15),
- e.) Trocknung der gewonnenen Teilproben und Zerkleinerung mittels z.B. Ultrazentrifugalmühle,
- f.) Befüllung des zerkleinerten Probenmaterials in den Mini-/Mikropresszylinder und wiederum Entnahme von weiteren Bohrelementen, bis die entsprechende Analysenmenge erreicht wird.

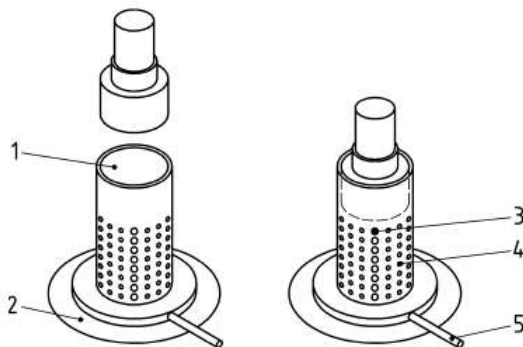


Abbildung 15: Apparatur für die Pressbohrmethode (1 Füllöffnung für Probematerial, 2 Sammelschale für Pressflüssigkeit, 3 Bohrlöcher für die Entnahme von Teilproben, 4 Bohrungen für den Austritt der Pressflüssigkeit, 5 Abführung der Pressflüssigkeit) (DIN, 2016).

Während der Komprimierung des Materials im Presszylinder tritt im Normalfall häufig auch Flüssigkeit aus, die über Löcher in der Zylinderwand abgeführt und gesammelt wird. Diese wird gemäß DIN 54388 (DIN, 2016a) auf die wasserlöslichen Anteile an Chlorid, Natrium und Kalium untersucht.

Ein Flüssigkeitsaustritt spielt bei der beschriebenen Anwendung der neu vorgestellten Ballenbeprobung keine Rolle, da das Material durch die Ballenpresse weniger verdichtet ist und dadurch kein Flüssigkeitsaustritt erfolgt. Für die Umsetzung der Methode in einem

größtechnischen Maßstab ist jedoch die Art der Bohrung ausschlaggebend, wobei verschiedene Geräte im Rahmen von Vorversuchen getestet wurden. Bei der Bohrung mit einem Spiralbohrer konnte keine Probe gewonnen werden, da die Probe nicht vom restlichen Material abgetrennt werden konnte. Der Schaft der Sägezahnkrone war hingegen wiederum zu kurz, um überhaupt tiefer in den Ballen vordringen zu können. Der Einsatz einer Kettensäge erwies sich ebenfalls als nicht effektiv. Das beste Resultat wurde mit einem **Betonkernbohrer** erhalten. Dieser wurde auch als Basis für die Entwicklung eines Prototyps für die Ballenbeprobung von Abfällen verwendet. Dieser Prototyp besteht aus einem Bohrmotor, Bohrschaft mit Turmzackenkrone, Stativ, Montageplatte und zwei Zurr Gurten. Diese neu entwickelte Art der Ballenbeprobung wurde an unterschiedlichsten Materialien getestet. Während Karton, PET oder HDPE leichter zu beproben waren, zählten weißes Papier, LDPE oder bestimmte Spezialkunststoffabfälle wie z.B. Ziehfolien zu den schwieriger zu beprobenden Materialien. Ein Kostenvergleich der herkömmlichen Herangehensweise und der direkten Ballenbeprobung zeigte, dass letztere den Unternehmen wesentlich günstiger kommt. (Wellacher et al., 2016)

In der nachfolgenden Veröffentlichung 2 (V 2) werden die Ergebnisse und Daten vorgestellt, die im Rahmen der Validierung des neuen Probenahmeverfahrens gewonnen wurde. Das neue Verfahren wird dem bisherigen Standardverfahren gegenübergestellt. Außerdem wird eine Abschätzung über die Anzahl an notwendigen Bohrungen bzw. Stichproben/Einzelproben getroffen. Diese ergibt sich auf Basis der homogenen oder inhomogenen Verteilung einzelner Untersuchungsparameter (z.B. Metalle, Heizwert).

Veröffentlichung 2 (V 2):

Development and validation of a new direct sampling method for coarse mono- and mixed waste fractions bound in bales

Aldrian, A., Wellacher, M. & Pomberger, R. (2015) *Development and validation of a new direct sampling method for coarse mono- and mixed waste fractions bound in bales. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 95, 15, S. 1502-1522.*

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 2 (V 2):

Für die vorliegende Publikation wurde sowohl das Konzept für die Validierung erarbeitet als auch die gesamte Publikation von der Dissertantin eigenständig verfasst. Nach einer umfangreichen Literaturrecherche zum Stand der Technik bei der Probenahme von festen Abfällen im Allgemeinen und von zu Ballen gebundenen Abfällen im Speziellen wurden die im Zuge eines vorangegangenen Projektes erhaltenen Ergebnisse für eine statistische Bewertung der angewendeten Methode aufbereitet und dargestellt. Die angewendete Methode zur Ballenbeprobung stellt ein Novum dar und wurde in dieser Form noch nicht in der Literatur beschrieben.

Der Beitrag wurde nach einem Peer-Review-Prozess in der Zeitschrift „International Journal of Environmental Analytical Chemistry“ veröffentlicht.

Veröffentlichung 2 – Seite 1

Veröffentlichung 2 – Seite 2

Veröffentlichung 2 – Seite 3

Veröffentlichung 2 – Seite 4

Veröffentlichung 2 – Seite 5

Veröffentlichung 2 – Seite 6

Veröffentlichung 2 – Seite 7

Veröffentlichung 2 – Seite 8

Veröffentlichung 2 – Seite 9

Veröffentlichung 2 – Seite 10

Veröffentlichung 2 – Seite 11

Veröffentlichung 2 – Seite 12

Veröffentlichung 2 – Seite 13

Veröffentlichung 2 – Seite 14

Veröffentlichung 2 – Seite 15

Veröffentlichung 2 – Seite 16

Veröffentlichung 2 – Seite 17

Veröffentlichung 2 – Seite 18

Veröffentlichung 2 – Seite 19

Veröffentlichung 2 – Seite 20

Veröffentlichung 2 – Seite 21

Veröffentlichung 2 – Seite 22

4 LÖSUNGSKONZEPT FÜR DIE PROBENAUFBEREITUNG VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN

Im nachfolgenden Unterkapitel 4.1 bzw. den darauf folgenden Veröffentlichungen 3 (V 3) und 4 (V 4) wird ein Lösungskonzept für die Probenaufbereitung von grobstückigen, festen und heterogenen Abfällen präsentiert.

4.1 Qualitätsüberwachung von Ersatzbrennstoffen im Routinebetrieb eines Zementwerkes

Um dem wachsenden Markt an Ersatzbrennstoffen Rechnung zu tragen und europaweit einheitliche Regelungen zu erwirken, wurde im August 2002 eine Arbeitsgruppe zum Thema „**Solid Recovered Fuels**“ (Technisches Komitee **CEN/TC 343**) vom Europäischen Komitee für Normung ins Leben gerufen. Diese erarbeitete eine ganze Reihe an europäischen Normen für die Spezifikation, Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchung von Sekundärbrennstoffen. Auch in Österreich wurden mit der Richtlinie für Ersatzbrennstoffe (BMLFUW, 2008a), die im März 2008 publiziert wurde, die ersten Schritte für die Regelung der Mitverbrennung von Ersatzbrennstoffen gesetzt. Aufbauend auf dieser Richtlinie wurde im Dezember 2010 die Novellierung der Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002) herausgegeben.

Ersatzbrennstoffe (refused derived fuels), sind gemäß Abfallverbrennungsverordnung Abfälle, die „zur Gänze oder in einem relevanten Ausmaß zum Zweck der Energiegewinnung eingesetzt werden und die Vorgaben gemäß Anlage 8 erfüllen. Ein relevantes Ausmaß zum Zweck der Energiegewinnung liegt vor, wenn eine selbstgängige Verbrennung ohne Zusatzfeuerung möglich ist.“ (BMLFUW, 2002) Die Definition Ersatzbrennstoff umfasst gefährliche und nicht gefährliche Abfälle, die sowohl fest als auch flüssig oder gasförmig sein können. Dazu gehören u.a. auch Altreifen, Kunststoffabfälle, Altöle, Lösungsmittel, Papierfaserreststoffe, Klärschlämme und Biomasseabfälle. Damit ist die europäische Bezeichnung „feste Sekundärbrennstoffe“ (SRF, solid recovered fuels) auf Basis der europäischen Normen nur ein Teilgebiet der Ersatzbrennstoffe, wie sie in Österreich definiert sind. (Grech, 2013) Das bedeutet, dass nach entsprechender Aufbereitung Materialien wie Klärschlämme, Altholz, hoch-kalorische Fraktionen aus mechanisch-physikalischen oder mechanisch-biologischen Aufbereitungsanlagen, heizwertreiche Fraktionen aus Siedlungs- und Gewerbeabfällen sowie Shredderleichtfraktionen von Altfahrzeugen und Elektro- und Elektronikaltgeräten, Altreifen, Altöl und Lösungsmittel als Ersatzbrennstoff zum Einsatz kommen können. Diese müssen jedoch die Grenzwerte der Abfallverbrennungsverordnung 2002 einhalten. Feste Ersatzbrennstoffe weisen im Schnitt einen Heizwert von 11-25 MJ/kg_{OS} und eine Partikelgröße von 5-300 mm auf. (Sarc, 2015)

Die thermische Verwertung von Abfällen hat vielerlei Gründe, u.a. die Reduktion von CO₂-Emissionen, Einsparung von Deponievolumina und von Primärbrennstoffen wie Kohle. Elf Zementwerk-Standorte gibt es in Österreich, wobei acht Werke derzeit in Betrieb sind und eine Kapazität von ca. 5,1 Millionen Tonnen Klinker pro Jahr aufweisen. Als

Primärbrennstoffe werden pulverisierte Steinkohle, Braunkohle, Heizöl, Erdgas und Petrolkoks verwendet, wobei 2015 insgesamt ca. 107.017 Tonnen Primärbrennstoffe eingesetzt wurden. Die österreichischen Zementwerke setzen pro Jahr etwa 493.329 Tonnen Ersatzbrennstoffe ein und erreichen damit eine Substitutionsrate von 76,1 % (2015). (Mauschitz, 2016) Daneben gibt es elf Verbrennungsanlagen (Wirbelschichtverbrennung und Rostfeuerung) mit einer Gesamtkapazität von 2,5 Millionen Tonnen pro Jahr, die ebenfalls Ersatzbrennstoffe einsetzen (BMLFUW, 2017).

Wie für Primärrohstoffe festgelegt, müssen auch Ersatzbrennstoffe prozessseitig bestimmte Eigenschaften aufweisen, die Beckmann et al. (2003) in folgende Kategorien unterteilen: chemische, mechanische, kalorische und reaktionstechnische Eigenschaften. Zu den mechanischen Eigenschaften zählen die Dichte, Schütteeigenschaften, Korngrößenverteilung und Handhabung in Hinblick auf Lagerung und Zuführung des Ersatzbrennstoffes. Bei den kalorischen Eigenschaften ist neben dem Heiz- bzw. Brennwert auch der spezifische Mindestluftbedarf, die spezifische Mindestabgasmenge, die Verbrennungstemperatur, die Wärmeleitfähigkeit und -kapazität von Bedeutung. Die reaktionstechnischen Charakteristiken hängen mit dem Zünd- und Ausbrandverhalten zusammen. Die chemischen Eigenschaften betreffen die Stoffzusammensetzung (z.B. Aschegehalt, Anteil an Kunststoffen, Gehalt an flüchtigen Bestandteilen). (Beckmann et al., 2003)

Die geforderten Qualitätseigenschaften der Ersatzbrennstoffe sind stark vom jeweiligen Einsatzbereich abhängig, einen Überblick gibt Tabelle 12.

Tabelle 12: Qualitätskriterien und Einsatzbereiche für feste Ersatzbrennstoffe (Pomberger & Sarc, 2014).

Parameter for Classification	SRF-Specifications							
	Unit	Coalfired Power Station	Calciner	Grate Firing	Fluidized Bed	HOT DISC Cement Kiln (HDF)	Primary Burner Cement Kiln (PBF)	Blast Furnace (Steel Plant)
				Utility boilers				
Net Calorific Value	MJ kgOS-1	11 - 15	11 - 18	11 - 16	11 - 16	14 - 16	20 - 25	> 25
Particle Size	mm	< 50	< 50 - 80	< 300	< 20 - 100	< 120	< 10 - 30	< 10
Oversize	%	0	< 1	< 3	< 2	*	< 1	0
Impurities (extraneous material)	w%DM	< 1	0	< 3	< 1 - 2	*	< 1	0
Chlorine	w%DM	< 1.5	< 0.8	< 1.0 - 0.8	< 1.0 - 0.8	0.8 - 0.6	< 1.0 - 0.8	< 2
Ash	w%DM	< 35	*	*	< 20	20 - 30	< 10	< 10

*: no distinct limitation, depending on feeding system or ash discharge

Die mechanischen, kalorischen und reaktionstechnischen Anforderungen an den Ersatzbrennstoff werden zumeist zwischen Lieferant und Verwerter vertraglich festgelegt. Die umweltrelevanten Parameter hingegen, wurden in Österreich in der Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002) in Form von Grenzwerten definiert. Diese Grenzwerte wurden in Hinblick auf Toxizität der einzelnen Schadstoffe, übergeordneter Leitfunktion für andere Schadstoffe und der Relevanz bezüglich der Verlagerung von Schadstoffen in den Zement/Klinker ausgewählt. Ausgehend von der durchschnittlichen

Betonzusammensetzung wurde der maximal tolerierbare Schadstoffinput mit Hilfe von mathematischen Berechnungsmodellen ermittelt. Für die Angabe der Grenzwerte wurden die Metallgehalte letztendlich in Verbindung mit dem Heizwert gebracht (Dimension: mg/MJ), um die Verwendung von heizwertreicheren Fraktionen zu fördern. Der Heizwert wird dabei bezogen auf die Trockensubstanz angegeben, damit eventuelle Veränderungen des Wassergehaltes bei Transport oder Lagerung keinen Einfluss auf die Grenzwerteinhaltung nach sich ziehen. Die Grenzwerte wurden zudem als **Median** und **80er-Perzentil**, d.h. „**statistisch**“, festgelegt. Der Grund dafür liegt darin, dass die Schadstoffe in Ersatzbrennstoffen sehr inhomogen verteilt sind und es immer wieder zu Extremwerten („Ausreißern“) kommt. Diese würden sowohl einen festgelegten Maximalwert überschreiten als auch den Mittelwert stark beeinflussen. (Grech, 2013)

Mit Kundmachung der AVV 2002 (BMLFUW, 2002) wurde auch die Herangehensweise für die Probenahme und Probenaufbereitung sowie die Analytik und Qualitätssicherung der Ersatzbrennstoffe in vielen Unternehmen und vor allem in Zementwerken zu einem wichtigen Thema. Die nachstehende Veröffentlichung 3 (V 3) geht als Review-Artikel auf die rechtliche und technische Situation von Ersatzbrennstoffen in Österreich sowie auf deren Qualitätssicherung ein und zeigt anhand von Praxisbeispielen an zwei völlig unterschiedlichen Ersatzbrennstoffmaterialien, wie die praktische Umsetzung der AVV-Novelle aussehen sollte bzw. könnte.

Grundsätzlich kann die Qualitätsüberwachung von Ersatzbrennstoffen vom Abfallerzeuger, Abfallsammler, Inhaber der Mitverbrennungsanlage oder einer beauftragten Fachperson oder Fachanstalt durchgeführt werden. Vielfach wird die Kontrolle des angelieferten Materials im Zementwerk selbst vorgenommen, da auch verbrennungsspezifische Parameter überwacht werden müssen. Einmal jährlich jedoch ist eine Überprüfung von Proben durch eine befugte Fachperson oder Fachanstalt im Rahmen einer „externen Überwachung“ durchführen zu lassen. (BMLFUW, 2002)

Veröffentlichung 3 (V 3):

Design and quality assurance for solid recovered fuel

Lorber, K.E., Sarc, R. & **Aldrian, A.** (2012) *Design and quality assurance for solid recovered fuel*. **Waste Management & Research**, 30, S. 370-380.

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 3 (V 3):

Für die vorliegende Publikation wurde das Konzept mit Erst- und Zweitautor abgestimmt und der Beitrag gemeinsam verfasst. Zunächst wurde eine umfassende Literaturrecherche zum Stand der Technik und dem Stand der Wissenschaft im Ersatzbrennstoffbereich durchgeführt und dargestellt. Die präsentierten Daten basieren auf den im Rahmen eines am Lehrstuhl durchgeführten Projektes (Sarc & Aldrian, 2011; Sarc & Aldrian, 2012) und den in Zusammenarbeit mit dem Zementwerk Holcim in Rohožnik, Slowakei, gewonnenen Ergebnissen. Ziel des Projektes war die Erarbeitung von Probenahme- und Probenaufbereitungskonzepten für verschiedene Ersatzbrennstoff-Inputströme. Neben mehreren Vor-Ort-Augenscheinen wurden von der Dissertantin gemeinsam mit Herrn Dr. Sarc mehrere Siebanalysen des HotDisc-Materials vor Ort durchgeführt und ein Konzept für die Probenahme, Probenaufbereitung und die Analytik der Ersatzbrennstoffe erarbeitet.

Der Beitrag wurde nach einem Peer-Review-Prozess in der Zeitschrift „**Waste Management & Research**“ veröffentlicht.

Veröffentlichung 3 – Seite 1

Veröffentlichung 3 – Seite 2

Veröffentlichung 3 – Seite 3

Veröffentlichung 3 – Seite 4

Veröffentlichung 3 – Seite 5

Veröffentlichung 3 – Seite 6

Veröffentlichung 3 – Seite 7

Veröffentlichung 3 – Seite 8

Veröffentlichung 3 – Seite 9

Veröffentlichung 3 – Seite 10

Veröffentlichung 3 – Seite 11

4.2 Qualitätsüberwachung für HotDisc-Brennstoffe

Ersatzbrennstoffe, die im Zementwerk am Primärbrenner (Main Burner) eingesetzt werden, setzen die Einhaltung relativ hoher Qualitätskriterien voraus (vgl. Tabelle 12). Im Gegensatz dazu sind Ersatzbrennstoffe, die über die sogenannte HOTDISC™-Technologie (im Zuge der vorliegenden Arbeit als HotDisc bezeichnet) eingesetzt werden, relativ anspruchslos, was Partikelgröße, Aschegehalt und Heizwert betrifft. Das HotDisc-System wurde erstmals im Zementwerk Holcim in Rohožnik, Slowakei, großtechnisch umgesetzt. Die HotDisc wird dabei im Bereich Kalzinator angebracht und fungiert als rotierender Drehherdofen. (Pomberger & Sarc, 2014) Die Funktionsweise des HotDisc-Systems wird in Abbildung 16 anschaulich erklärt. Die sogenannte HotDisc-Vorbrennkammer ermöglicht auch den Einsatz von sehr grobstückigen Ersatzbrennstoffen, die Partikelgrößen von zumeist < 500 mm aufweisen und sehr inhomogen sind. Die Anwendung der in Kapitel 2 dargestellten Gleichung (Formel (8)) zur Berechnung der Mindeststichprobenmenge gemäß AVV 2002 würde für eine Partikelgröße (d_{95}) von 100 mm eine Probemenge von ca. 41 kg pro qualifizierter Stichprobe ergeben. Diese Probemengen entsprechen ca. 165 Litern, was für die MitarbeiterInnen des Zementwerkes ohne zusätzliche Hilfsmittel kaum zu handhaben sind. Die Verantwortlichen im Zementwerk Rohožnik wollten jedoch die Vorgaben der AVV 2002 bestmöglich erfüllen, da signifikante Mengen an österreichischen Ersatzbrennstoffen im Werk eingesetzt wurden bzw. werden. Diese herausfordernde Situation für diese speziellen Ersatzbrennstoffe war Gegenstand eines Projektes zwischen Holcim Slovensko und dem Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) der Montanuniversität Leoben. Welche Lösungen zur Qualitätsüberwachung des HotDisc-Materials entwickelt wurden, wird in Veröffentlichung 4 (V 4) beschrieben, ebenso wie die umfangreiche Validierung des Lösungskonzeptes.

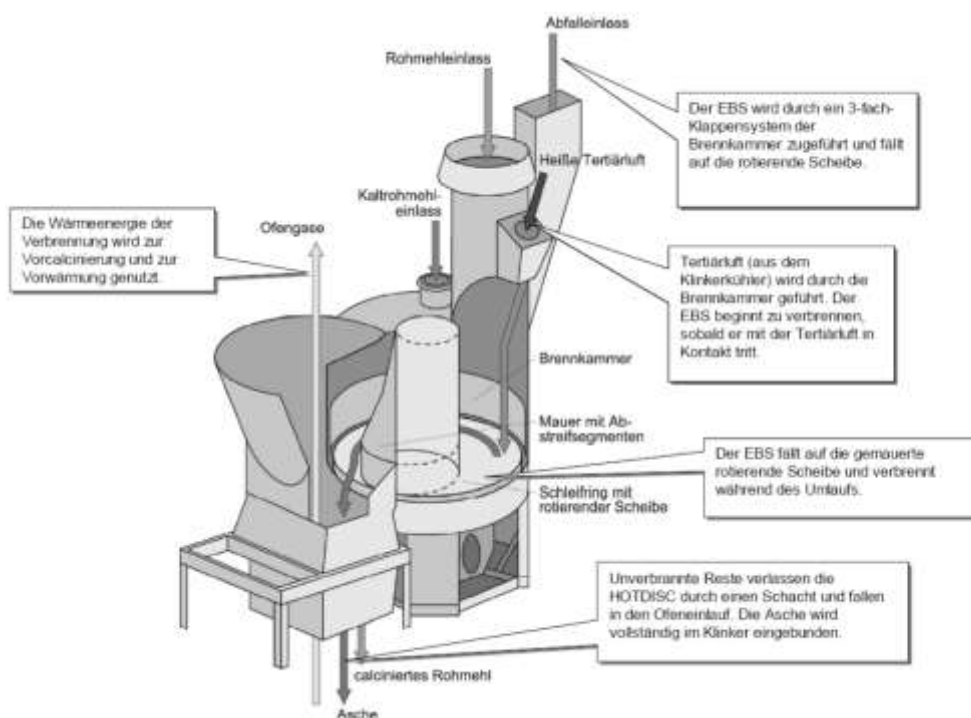


Abbildung 16: Funktionsweise des HotDisc-Systems (Pomberger, 2008).

Veröffentlichung 4 (V 4):

Solid recovered fuels in the cement industry – semi-automated sample preparation unit as a means for facilitated practical application

Aldrian, A., Sarc, R., Pomberger, R., Lorber, K.E. & Sipple, E.-M. (2016) *Solid recovered fuels in the cement industry – semi-automated sample preparation unit as a means for facilitated practical application*. **Waste Management & Research**, 34, 3, S. 254-264.

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 4 (V 4):

Für die vorliegende Publikation wurde sowohl das Konzept für die Validierung erarbeitet als auch die gesamte Publikation von der Dissertantin eigenständig verfasst. Nach einer umfangreichen Literaturrecherche zum Stand der Technik bei der Probenaufbereitung von festen Abfällen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Sarc die praktischen Versuche für die Validierung des Probenaufbereitungsaggregates direkt vor Ort im Zementwerk Holcim in Rohožnik, Slowakei, durchgeführt. Die Ergebnisse wurden von der Dissertantin aufbereitet und ausgewertet.

Der Beitrag wurde nach einem Peer-Review-Prozess in der Zeitschrift „Waste Management & Research“ veröffentlicht.

Veröffentlichung 4 – Seite 1

Veröffentlichung 4 – Seite 2

Veröffentlichung 4 – Seite 3

Veröffentlichung 4 – Seite 4

Veröffentlichung 4 – Seite 5

Veröffentlichung 4 – Seite 6

Veröffentlichung 4 – Seite 7

Veröffentlichung 4 – Seite 8

Veröffentlichung 4 – Seite 9

Veröffentlichung 4 – Seite 10

Veröffentlichung 4 – Seite 11

5 LÖSUNGSKONZEPTE FÜR DIE ANALYTIK VON GROBSTÜCKIGEN UND HETEROGENEN ABFÄLLEN

In den nachfolgenden Unterkapiteln 5.1, 5.2 und 5.3 und Veröffentlichungen (V 5, V 6, V 7 und V 8) werden Lösungskonzepte für die Beantwortung spezieller analytischer Fragestellungen von drei sehr unterschiedlichen festen Abfällen präsentiert.

5.1 Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Bildschirmgehäusen

Die Richtlinie 2011/65/EU zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (EU, 2011) legt – neben anderen – auch Grenzwerte für die Verwendung von Polybromierten Biphenylen (PBB) und Polybromierten Diphenylethern (PBDE) mit jeweils 0,1 M.-% fest. Nach dem 1. Juli 2006 dürfen demnach keine neuen Elektro- und Elektronikgeräten auf den Markt gebracht werden, die diese Grenzwerte für PBB und PBDE überschreiten. Diese beiden Grenzwerte sind nach wie vor auch in der Änderung des Anhang II (EU, 2015) vom März 2015 enthalten.

PBB und PBDE zählen zur Gruppe der bromierten Flammschutzmittel. Während PBB aufgrund ihrer bekannten gefährlichen Eigenschaften kaum Verwendung fanden, wurden vor allem PBDE seit den 1970er Jahren exzessiv in Elektronikgeräten, Kunststoffen, Textilien und Fahrzeugen eingesetzt. Ihr Wirkungsmechanismus beruht darauf, dass sie sich bei Hitze zersetzen, aus der Kunststoffmatrix freigesetzt werden und so die Bildung von entflammenden Gasen verhindern. OH- und H-Radikale, die bei der Verbrennung entstehen, werden durch Brom gebunden und damit aus dem Prozess entfernt und dadurch die Verbrennungsreaktion unterbrochen. (Rahman et al., 2001)

PBDE zählen zu den additiven Flammschutzmitteln. Das bedeutet, dass ihre Freisetzung sehr einfach passieren kann. Sie erfolgt in Form von Verflüchtigung oder Staubbildung während des Gebrauchs oder der Entsorgung der Gegenstände, die sie enthalten. (Król et al., 2012)

PBDE stellen eine Gefahr für die Umwelt dar, da sie resistent gegenüber Säuren und Basen sind und auch von Hitze, Licht oder oxidierenden Substanzen nicht abgebaut werden können. Zusätzlich zu ihrer Persistenz bioakkumulieren sie aufgrund ihrer Lipophilie. (Rahman et al., 2001) Die Auswirkungen von bromierten Flammschutzmittel auf den Menschen können noch nicht vollständig abgeschätzt werden. Kim et al. (2014) zeigen jedoch in ihrem Review-Bericht anhand von 36 Literaturstudien, dass Schilddrüsenfunktionsstörungen, Diabetes, Fortpflanzungsfähigkeitsprobleme, Krebs und neurologische Verhaltens- und Entwicklungsstörungen sehr wahrscheinlich auf den Kontakt mit bromierten Flammschutzmitteln zurückzuführen sind.

Die Analyse von PBB und PBDE erfolgt im Normalfall in Gaschromatographen mit Electron-Capture-Detektor (GC-ECD) oder in einem Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS). Zuvor müssen die Analyten aus der Probe extrahiert werden. (Rahman et al., 2001) Für die Extraktion wird derzeit kein einheitliches Verfahren

vorgegeben, je nach Matrix sind Soxhlet-Extraktion, Accelerated Solvent Extraktion (ASE), Ultraschallextraktion, Mikrowellenextraktion, Superkritische Flüssigextraktion (SFE) und Festphasenextraktion denkbar. (Król et al., 2012) Die fehlende Vereinheitlichung von Verfahren zur Bestimmung von PBB und PBDE ist problematisch. Dies zeigte auch ein 2011 durchgeführter Ringversuch mit 20 teilnehmenden Labors. Untersucht wurde ein Kunststoff (PET) mit bekannter Konzentration an PBB und PBDE. Die meisten Labors fanden 61-88 % des Sollwertes, wobei viele Labors zu geringe Messergebnisse abgaben. (Cordeiro et al., 2012)

PBDE machten Anfang der 2000er Jahre etwa 10 % des Marktes für bromierte Flammschutzmittel aus, wobei diese in erster Linie für schlagfestes Polystyrol, Polyurethanschäume, Textilbeschichtungen, Kabelisolationsmaterial, elektrische und elektronische Verbindungsstücke und andere Innenausstattung verwendet wurden. (Rahman et al., 2001) Herstellerfirmen geben jedoch die exakten, tatsächlich verwendeten Mengen an PBDE nicht preis. Aufgrund ihrer Schädlichkeit und Umweltgefährdung sowie basierend auf gesetzlich festgelegten Grenzwerten ist es wichtig zu wissen, wie groß der Anteil an PBB bzw. PBDE in Produkten tatsächlich ist und wieviel davon zurzeit entsorgt wird.

Diese Problematik betrifft auch die Entsorgung von Bildschirmgehäusen (z.B. von Fernsehern, Computern). Da zurzeit sehr viele Fernsehgeräte und Computer entsorgt werden, die vor der Einführung von gesetzlichen Regelungen für PBB und PBDE produziert wurden und die die entsprechenden Grenzwerte wahrscheinlich nicht einhalten, ist eine Überwachung des Gehaltes an bromierten Flammhemmern in den Kunststoffgehäusen notwendig. Um diese Stoffe aus dem Recyclingzyklus bestmöglich zu entfernen und die Auswirkungen auf die Gesundheit von Beschäftigten in Recyclingbetrieben zu minimieren, sollte der **Grenzwert von je 0,1 M.-%** auch auf die zu recycelnden Kunststoffgehäuse angewendet werden. Dies ist auch eine Forderung im Entwurf des neuen Bundesabfallwirtschaftsplans (BMLFUW, 2017a), auch in Verbindung mit der Abfallverbringung ins Ausland:

„Gemäß Cenelec Norm TS 50625-3-1 ist bei einem Gehalt von unter 2000 mg Brom/kg in Kunststoffen aus dem Elektro-/Elektronikbereich davon auszugehen, dass der Gehalt an verbotenen PBDEs (= POPs) nicht überschritten wird. DecaBDE ist derzeit noch keine verbotene persistente organische Substanz, aber bereits auf der POP-Kandidatenliste genannt... Sofern der Bromgehalt von 2000 mg/kg im Falle von Kunststoffabfällen nachweislich unterschritten wird, ist eine Einstufung als Abfall der Grünen Liste zulässig... Es ist vertraglich sicherzustellen, dass derartige Kunststoffabfälle aber nicht in der Elektro-/Elektronikindustrie verwertet..., sondern einer zulässigen Verwertung in anderen Bereichen, in welchen Flammhemmer notwendig sind, zugeführt werden.“ (BMLFUW, 2017a)

Anmerkung: Die Norm TS 50625-3-1 wurde erst im Jänner 2015, zwei Monate nach Erscheinen der Veröffentlichung 5 (V 5) herausgegeben.

Generell besteht zudem bei der Abfallverbringung eine Notifizierungspflicht ab einem Gehalt von 50 ppm für PBB in Abfällen. (BMLFUW, 2017a) Dieser Grenzwert basiert auf den Anhängen I und VIII des Basler Übereinkommens. (Basler Übereinkommen, 1993)

Die Analyse der PBDE und PBB mittels GC-MS oder GC-ECD nimmt inklusive Probenauf- und -vorbereitung zumindest zwei bis einige Tage in Anspruch und ist zudem in finanzieller und auch technischer Sicht relativ aufwendig. Eine **zeitnahe Aussage** zu einzelnen Bildschirmgehäusestücken über deren PBB- bzw. PBDE-Gehalt ist mit dieser analytischen Herangehensweise nicht möglich.

In der nachfolgenden Veröffentlichung (V 5) wird ein Lösungskonzept für die zeitnahe und rasche Messung von PBDE und PBB in Bildschirmgehäusen vorgestellt. Dieser innovative Ansatz unter Verwendung eines tragbaren Röntgenfluoreszenzgerätes wurde umfangreich validiert, die entsprechenden Ergebnisse werden ebenfalls in Veröffentlichung 5 (V 5) berichtet. Außerdem wird gezeigt, dass die derzeit entsorgten Bildschirmgehäuse z.T. sehr hohe Gehalte an PBDE enthalten. Etwa 15 % der untersuchten TV-Gehäuse und 47 % der PC-Gehäuse weisen Gehalte an PBDE > 0,1 M.-% auf.

Vorläufer der Veröffentlichung 5 (V 5) war der Projektbericht **„Bestimmung der Gehalte an Polybromierten Biphenylen (PBB) und Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Bildschirmgehäusen“** für die Fa. Saubermacher Dienstleistungs AG vom Oktober 2012 (Aldrian & Pomberger, 2012). Dieser Projektbericht resultierte in einem vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW) veröffentlichten Merkblatt über die „Grenzüberschreitende Verbringung und ordnungsgemäße Behandlung von Kunststoffabfällen mit verbotenen polybromierten Flammschutzmitteln (PBDE, PBB)“ (BMLFUW, 2013). In dem Merkblatt wird festgelegt, dass eine Verbringung der Abfälle nur möglich ist, wenn nachgewiesen wurde, dass der Anteil an PBDE < 0,1 M.-% ist und dass die Anwendung eines tragbaren Röntgenfluoreszenzmessgerätes für die kontinuierliche Überwachung der Kunststoffabfälle zulässig ist. Auch im Entwurf des neuen Bundesabfallwirtschaftsplans 2017 wird die Verwendung der Röntgenfluoreszenzanalyse zur Analyse von PBB und PBDE als Stand der Technik ausgewiesen: *„Da die Bestimmung der PBDE Kongenere mittels Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS) sehr teuer ist, wird zumeist bei Kunststoffen aus dem Elektro-/Elektronikbereich der Bromgesamtgehalt mittels Röntgenfluoreszenz (RFA) bestimmt.“* (BMLFUW, 2017a)

Veröffentlichung 5 (V 5):

Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF

Aldrian, A., Ledersteger, A. & Pomberger, R. (2015) *Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF*. **Waste Management, 36, S. 297-304.**

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 5 (V 5):

Für die vorliegende Publikation wurde sowohl das Konzept für die Validierung erarbeitet als auch die gesamte Publikation von der Dissertantin eigenständig verfasst. Nach einer umfangreichen Literaturrecherche zum Stand der Technik zur Analytik von polybromierten Biphenylen und polybromierten Biphenylethern wurden die experimentellen Versuchsreihen durch die Dissertantin mit Unterstützung von Mitarbeitern der Firma Saubermacher Dienstleistungs AG durchgeführt. Die Auswertung und Aufbereitung der Ergebnisse erfolgte ebenfalls durch die Dissertantin.

Der Beitrag wurde nach einem Peer-Review-Prozess in der Zeitschrift „Waste Management“ veröffentlicht.

Veröffentlichung 5 – Seite 1

Veröffentlichung 5 – Seite 2

Veröffentlichung 5 – Seite 3

Veröffentlichung 5 – Seite 4

Veröffentlichung 5 – Seite 5

Veröffentlichung 5 – Seite 6

Veröffentlichung 5 – Seite 7

Veröffentlichung 5 – Seite 8

5.2 Bewertung der Umweltgefährdung einer Elektroofenschlacke durch Chrom

Der Reviewprozess der nachstehenden Veröffentlichung nahm aufgrund der verspäteten Rückmeldungen der Reviewer sowie dem vierteljährlichen Erscheinungsintervall der Zeitschrift mehr als eineinhalb Jahre in Anspruch. Aus diesem Grund konnten die zu diesem Zeitpunkt aktuellen gesetzlichen Entwicklungen in Österreich zu diesem Thema nicht in der Veröffentlichung berücksichtigt werden. Die aktuell rechtliche Situation wird daher im vorliegenden Abschnitt dargestellt.

Grundsätzlich haben Abfallvermeidung und –verwertung und das Recycling in der Abfallwirtschaft höhere Priorität als die Beseitigung. Für das Recycling sollte der Abfall als Sekundärrohstoff als Ersatz für den Primärrohstoff geeignet sein – sowohl im technischen Sinne als auch bezogen auf seine Umweltverträglichkeit. Können gleichwertige Eigenschaften nicht erreicht werden, so ist eine alternative Verwertung für den Sekundärrohstoff anzustreben. (Thomé-Kozmiensky, 2014)

Stahlwerksschlacken und Elektroofenschlacken aus der Erzeugung von Kohlenstoffstahl weisen aufgrund der rauen und kantigen Oberfläche eine hohe Tragfähigkeit auf und können daher theoretisch im Erd-, Straßen-, Wege-, Wasser- und Gleisbau eingesetzt werden. Die physikalischen Eigenschaften der Elektroofenschlacke eignen sich auch für mineralische Entwässerungs- und Gasdränschichten im Deponiebau, für die Herstellung von Tragschichten in Gebäuden oder Verkehrsflächen sowie als Zuschlagstoffe in Industriebaustoffen (Ziegel, Dämmstoffe, Strahlmittel). (Geißler et al., 2014) Im Straßenbau muss grundsätzlich zwischen dem Einbau in der ungebundenen oder der gebundenen Schicht unterschieden werden. In Österreich werden Konverterschlacken in Autobahnen, Schnellstraßen und Landesstraßen v.a. in Asphaltmischdecken eingesetzt und zu einem eher vernachlässigbaren Anteil in Tragschichten, nicht aber in Betonfahrbahnen. In Deutschland gibt es bislang noch keine bundesweite Regelung, einige Bundesländer (Bayern, Nordrhein-Westfalen) erlauben den Einsatz von Elektroofenschlacken in bestimmten Bereichen. Auch in der Schweiz fehlt eine einheitliche Regelung, die Kantone erlauben jedoch den Einsatz von Elektroofenschlacke unter bestimmten Voraussetzungen (z.B. gebundene Deckschicht). In Frankreich werden Schlacken ebenfalls unter bestimmten Bedingungen in der Bauindustrie eingesetzt. (Buxbaum et al., 2014)

Mittlerweile liegen bereits Ergebnisse aus Langzeitstudien für den Einsatz von Elektroofenschlacken im Straßenbau vor. In Bayern wurde eine Elektroofenschlacke als Frostschuttschicht unter dem asphaltgebundenen Oberbau in der Bundesstraße B16 eingesetzt. Hier wurden fast 129.000 Tonnen Elektroofenschlacke in einer 9,3 km langen Trasse in den Jahren 2000 und 2001 verbaut. In den neben der Straße errichteten drei Grundwassermessstellen war keine erhöhte Belastung durch die Elektroofenschlacke erkennbar. Untersuchungen an Bohrkernen der Straße zeigten ebenfalls keine nachteiligen Veränderungen des verbauten Materials. (Mocker & Faulstich, 2014)

Der jährliche Anfall an Stahlwerksschlacke (Konverterschlacke) und Elektroofenschlacke betrug in Österreich 2015 etwa 930.000 Tonnen, wobei auf die Elektroofenschlacke ein Anteil von ca. 10 % entfällt. (BMLFUW, 2017) Die Produzenten für Konverterschlacke sind Voest Alpine Stahl Linz und Donawitz, jene für Elektroofenschlacke sind die Marienhütte Graz, Böhler Edelstahl Kapfenberg und Breitenfeld Edelstahl. Von diesen Produzenten zählt nur die Elektroofenschlacke der Marienhütte zu einer Schlacke aus der Erzeugung von Kohlenstoffstahl. Die Elektroofenschlacken der beiden anderen Werke stammen aus der Erzeugung von Edelstahl und eignen sich daher aufgrund der Schlackenzusammensetzung und physikalischen Eigenschaften nicht für die Bauindustrie. (Buxbaum et al., 2014)

Am 29. Juni 2015 wurde in Österreich die Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015) herausgegeben, die die Qualitätskriterien für Recyclingbaustoffe definiert. Als Recyclingbaustoffe gelten Abfälle aus Bau- oder Abbruchtätigkeiten, industriell hergestellte Gesteinskörnungen aus Konverterschlacken (Stahlwerksschlacken) oder natürliche bzw. recycelte Gesteinskörnungen (z.B. Bitumen, Asphalt, Bauschutt, Keramik). Definitionsgemäß handelt es sich bei einer Stahlwerksschlacke um *„eine Gesteinsschmelze, die bei der Herstellung von Rohstahl nach dem Linz-Donawitz-Verfahren (Blasstahlverfahren, Konverterverfahren) kristallin erstarrt als LD-Schlacke anfällt“* (BMLFUW, 2015). Der Einsatz von Hochofenschlacken und Elektroofenschlacken als Recyclingbaustoffe sind gemäß Recyclingbaustoffverordnung nicht vorgesehen. In Anhang 2 werden die Qualitätsklassen für Recycling-Baustoffe anhand von Grenzwerten für Gesamt- und Eluatgehalte definiert. (BMLFUW, 2015)

In der nachfolgenden Publikation (Veröffentlichung 6 (V 6)) werden die Ergebnisse der detaillierten Untersuchungen an der Elektroofenschlacke der Marienhütte Graz vorgestellt. Tabelle 13 zeigt einen Vergleich der Eluat- und Gesamtgehalte der untersuchten Elektroofenschlacke mit den laut Recyclingbaustoffverordnung vorgegebenen Grenzwerten für Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion. Die Gegenüberstellung zeigt, dass der Grenzwert für den Gesamtgehalt von Chrom um ein Vielfaches überschritten wird, der Eluatgehalt jedoch wiederum deutlich unterschritten wird.

Die Auslaugbarkeit bestimmter Elemente aus Schlacken ist auf deren mineralogische Zusammensetzung zurückzuführen. Im Grunde können von Gesamtgehalten keinerlei Rückschlüsse auf das Auslagverhalten gezogen werden, auch ein Standardeluat ($L/S = 10$) kann das Auslagverhalten nicht hinreichend beschreiben. Erst eine mineralogische Untersuchung lässt aussagekräftige Rückschlüsse auf das tatsächliche Umweltverhalten zu. (Hölln & Pomberger, 2014)

In der Literatur wurde dieser Umstand bereits mehrfach beschrieben und auch die Einbindung des Chroms in Spinellphasen wurde bereits erwähnt. Auf die entsprechende Literatur wird in der nachfolgenden Veröffentlichung auch verwiesen. Im nachstehenden Artikel (V 6) wurden die mineralogischen Phasen jedoch viel detaillierter beschrieben und mit Spinellen verglichen, die in natürlich vorkommenden Gesteinen zu finden sind. Zusätzlich

wurden entsprechende, pH-Wert abhängige Eluatreihen durchgeführt, um das Eluatverhalten der untersuchten Elektroofenschlacke besser zu verstehen.

Tabelle 13: Gegenüberstellung der Ergebnisse der untersuchten Elektroofenschlacke mit den Grenzwerten der Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015) für Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion.

Parameter	Einheit	Grenzwert	Ergebnisse der untersuchten Elektroofenschlacke
Eluatgehalte (L/S 10)			
pH-Wert	-	bis 12,5	11,8
Barium	mg/kg TS	20	41*
Cadmium	mg/kg TS	0,040	< 0,005
Chrom gesamt	mg/kg TS	0,30	0,03
Cobalt	mg/kg TS	1,0	< 0,005
Molybdän	mg/kg TS	0,50	0,66*
Thallium	mg/kg TS	0,10	< 0,005
Vanadium	mg/kg TS	1,0	0,03
Wolfram	mg/kg TS	1,50	< 0,005
Fluorid	mg/kg TS	10,0	7,4
Gesamtgehalte			
Cadmium	mg/kg TS	1,10	0,80*
Chrom gesamt	mg/kg TS	2.500	82.100*
Molybdän	mg/kg TS	50	38*
Thallium	mg/kg TS	50	< 0,13*
Wolfram	mg/kg TS	450	460*

*Die rot gefärbten Werte markieren jene Ergebnisse, die eine Grenzwertüberschreitung zeigen. Dies war bei der untersuchten Elektroofenschlacke für die Eluatgehalte von Barium und Molybdän und die Gesamtgehalte für Chrom und Wolfram der Fall. Die Gesamtgehalte wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse und ICP-MS nach Totalaufschluss bestimmt. Daher ist die Vergleichbarkeit mit den Grenzwerten, die einen Königswasseraufschluss fordern, nur begrenzt gegeben.

Veröffentlichung 6 (V 6):

Influence of chromium containing spinels in an electric arc furnace slag on the leaching behaviour

Aldrian, A., Raith, J., Höllen, D. & Pomberger, R. (2015) *Influence of chromium containing spinels in an electric arc furnace slag on the leaching behavior. The Journal of Solid Waste Technology and Management, 41, 4, S. 357-365.*

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 7:

Für die vorliegende Publikation wurde der Stand der Technik für die Analytik sowie die rechtlichen Vorgaben für die Verwertung von Elektroofenschlacken recherchiert. Die Untersuchungen im Labor (Gesamtgehalte, Eluatgehalte, pH-abhängiges Eluatverhalten) sowie die Datenauswertung wurden mit Ausnahme der Elektronenstrahlmikroanalyse und deren Interpretation von der Dissertantin durchgeführt. Das Verfassen der Publikation erfolgte durch die Dissertantin.

Der Beitrag wurde nach einem Peer-Review-Prozess in der Zeitschrift „The Journal of Solid Waste Technology and Management“ veröffentlicht.

Anmerkung: Das Elementverteilungsbild (in der Veröffentlichung als Figure 2 bezeichnet) wurde in der Publikation von den Editoren vergessen einzufügen. Daher wurde es im Anschluss an die Publikation hinzugefügt.

Veröffentlichung 6 – Seite 1

Veröffentlichung 6 – Seite 2

Veröffentlichung 6 – Seite 3

Veröffentlichung 6 – Seite 4

Veröffentlichung 6 – Seite 5

Veröffentlichung 6 – Seite 6

Veröffentlichung 6 – Seite 7

Veröffentlichung 6 – Seite 8

Veröffentlichung 6 – Seite 9

Veröffentlichung 6 – Seite 10

5.3 Ermittlung des potentiell entfrachtbaren Metallanteils in Ersatzbrennstoffen

Am österreichischen Ersatzbrennstoffmarkt sind folgende drei feste Ersatzbrennstofftypen (EBS), die unterschiedliche Qualitäten aufweisen, verfügbar:

- EBS Low Quality: $d_{95} \leq 120$ mm, $3 \leq H_u \leq 12$ MJ/kg_{OS}, thermische Verwertung in einer stationären Wirbelschichtverbrennungsanlage.
- EBS Medium Quality: $d_{95} \leq 80$ mm (für HotDisc-Material: $d_{95} \leq 300$ mm), $12 \leq H_u \leq 18$ MJ/kg_{OS}, thermische Verwertung in einem Zementwerk (sekundärseitig) oder im HotDisc-System.
- EBS Premium Quality: $d_{95} \leq 30$ mm, $18 \leq H_u \leq 25$ MJ/kg_{OS}, thermische Verwertung in einem Zementwerk (primärseitig). (Sarc et al., 2016)

Eine Übersicht der verfügbaren Qualitäten in Bezug auf Korngröße und Heizwert gibt Abbildung 17.

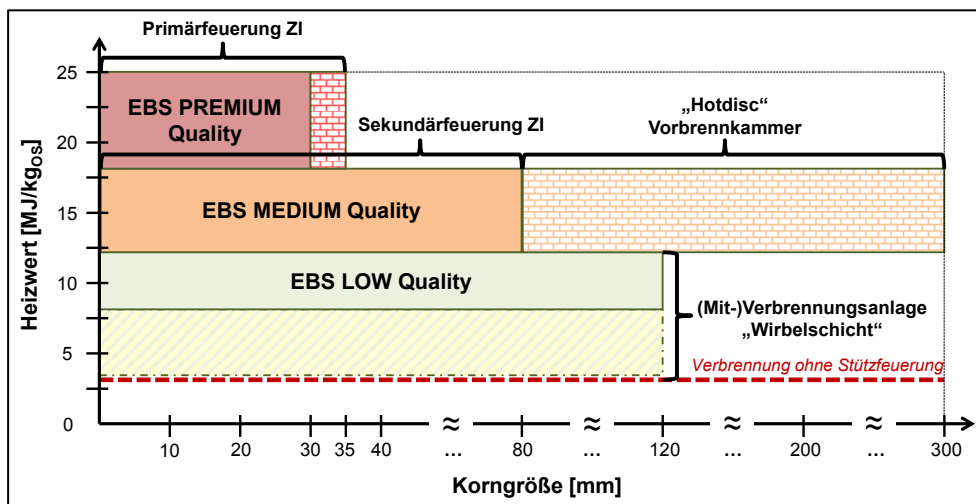


Abbildung 17: Einteilung der Qualitäten von festen Ersatzbrennstoffen in Abhängigkeit der Partikelgröße und des Heizwertes (Sarc, 2015).

Die Qualität der festen Ersatzbrennstoffe ist in erster Linie abhängig von der Art und Herkunft der für den Aufbereitungsprozess eingesetzten Inputmaterialien, aber auch von der Intensität des Aufbereitungsprozesses und der Anzahl der Aufbereitungsschritte. (Sarc et al., 2016)

Eine Übersicht der üblichen Aufbereitungsschritte zur Herstellung von Ersatzbrennstoffen gibt Abbildung 18.

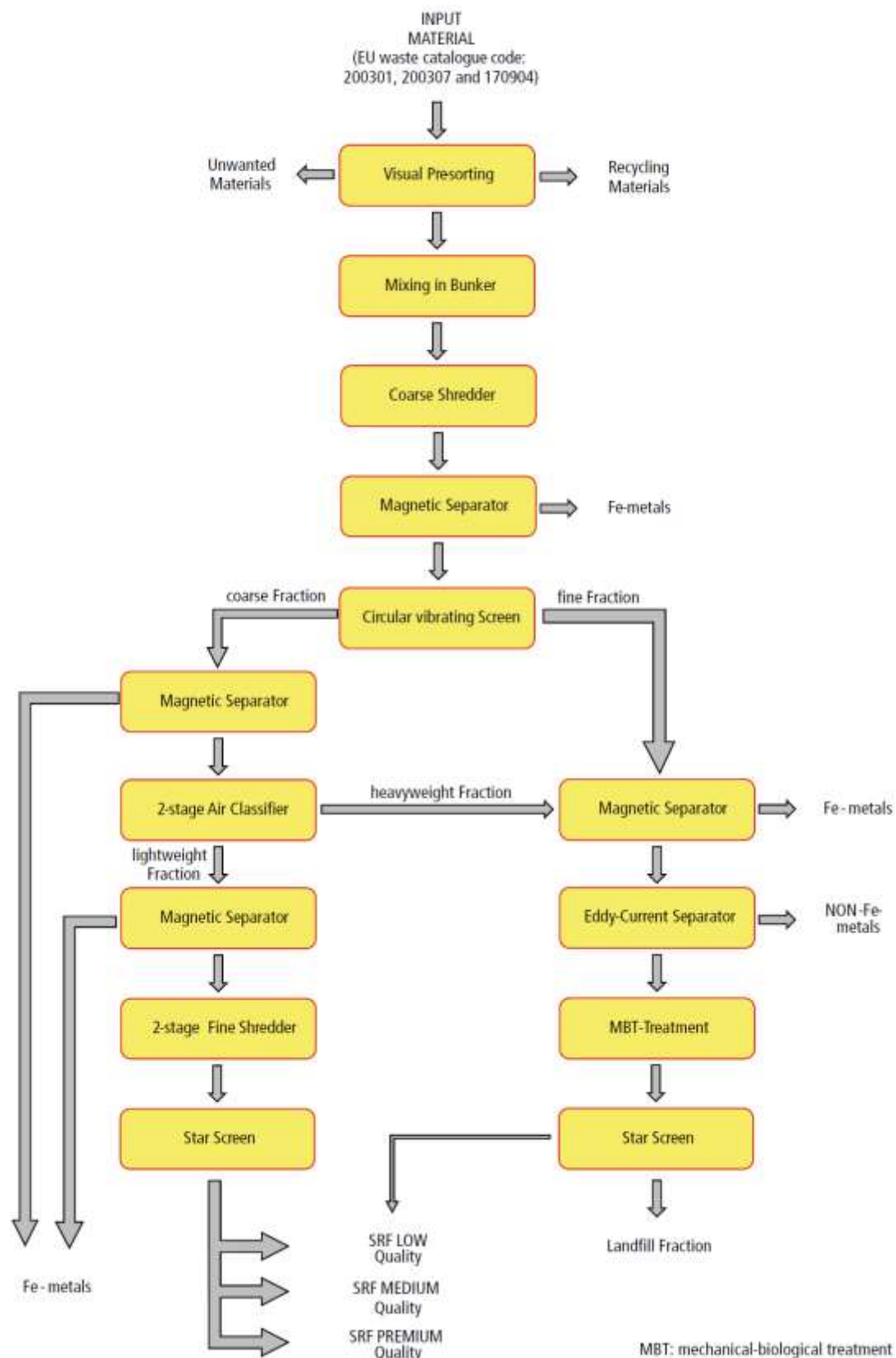


Abbildung 18: Mehrstufiger Aufbereitungsprozess von Ersatzbrennstoffen (Sarc & Lorber, 2013).

In den letzten Jahren wurde der Ersatzbrennstoffbereich vor folgende Herausforderungen gestellt (Pomberger & Sarc, 2014):

Abnahme des Heizwertes: Der Grund dafür liegt darin, dass sich die stoffliche Verwertung von hochwertigen Kunststoffen in den letzten Jahren zu einer attraktiven Option entwickelt hat. Diese Fraktion nimmt daher in den Ersatzbrennstoffen ab, wobei gleichzeitig der Anteil der biologischen Fraktion aufgrund der zunehmenden Mengen an Abfallströmen aus mechanisch-biologischen Behandlungsanlagen ansteigt.

Zunahme des Chlorgehaltes: Der Anteil an Verpackungsmaterial, das Chlor – zumeist in Form von Polyvinylchlorid (PVC) – enthält und für Recyclingprozesse nicht geeignet ist, ist generell und damit auch in Ersatzbrennstoffen gestiegen. Der Einsatz von heizwertreichen Fraktionen aus PVC-hältigen Baustellen-/Bau- und Abbruchabfällen für die Herstellung von Ersatzbrennstoffen ist ebenfalls gestiegen.

Schwermetallgehalte: Trotz mehrstufiger Sortierprozesse und Einsatz von Magnetabscheidern und Wirbelstromscheidern zur Entfernung von Eisen- und Nichteisenmetallen, stellt der Metallgehalt (insbesondere Batterien) nach wie vor ein Problem für die Qualität des Ersatzbrennstoffes dar.

Eine Abreicherung von Schwermetallen ist nur dann gezielt möglich, wenn bekannt ist, in welcher Form diese in den Ersatzbrennstoffen vorliegen. Die Schwermetalle können entweder in metallischer Form, in die einzelnen Materialien des Ersatzbrennstoffes (z.B. Kunststoff, Textilien, Papier) eingebunden oder anhaftend (z.B. Werkstättenabfälle) vorliegen. Mit dieser Fragestellung, welcher Beitrag des Gesamtmetallgehaltes auf die metallisch vorliegende Fraktion zurückgeht, beschäftigen sich Veröffentlichung 7 (V 7) und Veröffentlichung 8 (V 8).

Veröffentlichung 7 (V 7) zeigt die durchschnittlichen Ergebnisse für den metallischen Anteil am Gesamtmetallgehalt für Ersatzbrennstoffe unterschiedlicher Qualitäten (Primärbrenner- und HotDisc-Material).

In Veröffentlichung 8 (V 8) wird der metallische Anteil am Gesamtmetallgehalt für Werkstättenabfälle präsentiert. Bei Werkstättenabfällen handelt es sich um öl- und fettverschmutzte Betriebsmittel aus Werkstätten, Tankstellen oder Industriestätten. Werkstättenabfälle werden zumeist – aufgrund des hohen Anteils an Kontaminationen bzw. der Gefährlichkeitsmerkmale – in Sondermüllverbrennungsanlagen entsorgt. Grundsätzlich können diese Werkstättenabfälle auch zu Ersatzbrennstoffen aufbereitet (z.B. Anlage in Unterpremstätten der Fa. Saubermacher Dienstleistungs AG) und als solche thermisch verwertet werden. (Sarc, 2010)

Veröffentlichung 7 (V 7):

Metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts für verschiedene Elemente in Ersatzbrennstoffen

Aldrian, A., Eggenbauer, P., Sarc, R. & Pomberger, R. (2016) *Metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts für verschiedene Elemente in Ersatzbrennstoffen*. In: Pomberger, R. et al. (Hrsg.) Recy & DepoTech 2016 – Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Leoben, Bd. 13, ISBN: 978-3-200-04777-8, S. 769-772.

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 7 (V 7):

Für die vorliegende Publikation wurde sowohl das Konzept für die Analytik des metallisch vorliegenden Anteils von der Dissertantin selbstständig erarbeitet als auch das Verfassen der Publikation durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden im Zuge eines von der Dissertantin durchgeführten Projektes (Aldrian, 2011a) sowie im Rahmen einer Bachelorarbeit (Eggenbauer, 2015) gewonnen.

Das interne „Review“ des Beitrags erfolgte durch Herrn Professor Roland Pomberger.

Veröffentlichung 7 – Seite 1

Veröffentlichung 7 – Seite 2

Veröffentlichung 7 – Seite 3

Veröffentlichung 7 – Seite 4

Veröffentlichung 8 (V 8):

Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in Werkstättenabfällen

Aldrian, A. & Pomberger, R. (2013) *Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in Werkstättenabfällen*. In: Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. (DGAW) (Hrsg.) 3. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft – Tagungsband, Stuttgart, ISBN: 978-3-9815546-0-1, S. 185-189.

Kommentar zu den eigenen Leistungen bei Veröffentlichung 8:

Für die vorliegende Publikation wurde sowohl das Konzept für die Analytik des metallisch vorliegenden Anteils von der Dissertantin eigenständig erarbeitet als auch das Verfassen der Publikation selbstständig durchgeführt. Die experimentellen Daten wurden im Zuge eines von der Dissertantin durchgeführten Projektes (Aldrian, 2011) gewonnen.

Das interne „Review“ des Beitrags erfolgte durch Herrn Professor Roland Pomberger.

Veröffentlichung 8 – Seite 1

Veröffentlichung 8 – Seite 2

Veröffentlichung 8 – Seite 3

Veröffentlichung 8 – Seite 4

6 ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Festlegung von Grenzwerten für verschiedenste Parameter von Materialien im Rahmen von Gesetzen, Verordnungen oder Richtlinien stellt einen wichtigen und Einfluss nehmenden Faktor im Bereich der Abfallwirtschaft dar. Auf diese Art sollen beispielsweise negative Auswirkungen auf Menschen, Tiere und Pflanzen sowie die Umwelt durch Abfälle oder Emissionen verhindert werden. Andere Gründe für die Implementierung von Grenzwerten sind z.B. die Schaffung ordnungsgemäßer Entsorgungswege oder Rechtssicherheit, die Definition von Gefährlichkeitsmerkmalen oder das Steuern von Stoffströmen und Erwirken einer Reduktion der (insbesondere zu deponierenden) Abfallmengen.

Die **Einhaltung von Grenzwerten** muss jedoch auch **kontrolliert** werden, was letztlich nur durch die **Anwendung von analytischen Verfahren** erfolgen kann. Eine Vergleichbarkeit von Messergebnissen mit Grenzwerten ist allerdings nur dann möglich, wenn die analytischen Verfahren, die sowohl Probenahme als auch Probenaufbereitung und die eigentliche Messung umfassen, standardisiert und vergleichbar sind. In Österreich und der europäischen Union existieren zahlreiche Gesetze, Verordnungen oder Richtlinien, die **Vorgaben für die Probenahme, Probenaufbereitung sowie Analytik von festen Abfällen** direkt festlegen oder auf die anzuwendenden Normen verweisen. Die gesetzlichen und normativen Vorgaben berücksichtigen zumeist nur gewöhnliche, routinemäßig vorkommende Abfälle mit kleinen Partikelgrößen ($d_{95} < 80 \text{ mm}$). **Sind** die zu untersuchenden **Abfälle jedoch besonders heterogen und/oder grobstückig**, dann sind diese **Vorgaben** in ihrer Umsetzung **weder praktikabel noch geeignet** und oftmals überhaupt **nicht durchführbar**.

Zu diesen besonders heterogenen und/oder grobstückigen Abfällen, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation behandelt werden, zählen **Siedlungsabfall bzw. Siedlungsähnliche Abfälle** und **Ersatzbrennstoffe** für HotDisc-Einsatz.

Zu den speziellen Problemen bei der Handhabung dieser festen Abfälle in Bezug auf Probenahme und Probenaufbereitung gehören in der Praxis zu große, kaum bewältigbare Probenmengen, die sich aufgrund der großen Korngröße bei den Berechnungen der Mindestprobenmengen ergeben.

Ein weiteres praktisches Problem sind **unpraktikable oder nicht vorhandene Analysemethoden** für die Messung von grenzwertrelevanten Parametern. Dies traf – im Rahmen dieser Dissertation – auf die Untersuchung von **bromierten Flammschutzmitteln** in Bildschirmgehäusen zu. Standardmethoden sind zudem ungeeignet für die Beantwortung spezieller Fragestellungen, wie z.B. die Untersuchung von **Chrom** in einer **Elektroofenschlacke** oder der metallisch vorliegende Anteil am **Gesamtmetallgehalt** in **Werkstättenabfällen** und **Ersatzbrennstoffen**.

Die **Forschungsfragen** der vorliegenden Dissertation (siehe Kapitel 1.3) gehen auf reale **Probleme und Anfragen von industriellen Forschungspartnern** zurück. Für die aus unterschiedlichen Bereichen der Abfallwirtschaft stammenden Problemstellungen wurden neun Forschungsfragen erarbeitet und für diese jeweils **wissenschaftlich fundierte**

Lösungskonzepte entwickelt. Diese Lösungskonzepte werden im Rahmen von sieben Publikationen der Dissertantin vorgestellt. Zusammenfassend können die Forschungsfragen der vorliegenden Dissertation (siehe Kapitel 1.3) – unterteilt nach drei definierten Forschungsfeldern – wie folgt beantwortet werden.

1. Probenahme von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 1.1: **Wie kann eine repräsentative Beprobung einer grobstückigen mittelkalorischen Fraktion (MCF-Material), die in Form von Ballen vorliegt, mit dem Ziel einer nachfolgenden analytischen Untersuchung und unter dem Aspekt einer raschen und einfachen Herangehensweise z.B. im Zuge einer Eingangskontrolle erfolgen?**

Eine einfache, rasche und zugleich repräsentative Probenahme wird durch die Anwendung der neu vorgestellten sogenannten „**Ballenbeprobung**“ (**direct sampling method**) ermöglicht. Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung und Übertragung der von Schade-Dannewitz et al. (2009) vorgeschlagenen **Pressbohrmethode** auf einen wesentlich größeren Maßstab. Dabei können mittels geeignetem Bohrgerät und einem hohlen Betonkernbohrer mit Sägezahnkrone mehrere Stichproben aus dem in einem Ballen vorliegenden, verpressten Abfall entnommen werden. Die grundsätzliche Idee dahinter ist die Entnahme von Proben aus möglichst komprimiertem Material, um einen großen Querschnitt an unterschiedlichen Probebestandteilen in einer Stichprobe zu erzielen.

Die neue Beprobungsmethode wurde **umfassend validiert**. Zu diesem Zweck wurde die Ballenbeprobung **der herkömmlichen**, in ÖNORM S 2127 (ASI, 2011) festgelegten **Herangehensweise gegenübergestellt**. Als Untersuchungsobjekt diente eine mittelkalorische Fraktion (**MCF-Material**) aus Verpackungsabfällen, die in erster Linie Kunststoffe, Textilien und Papier enthielt. Dieses MCF-Material wurde zusätzlich mit Folienstücken in der üblichen Partikelgröße des Abfalls, die eine definierte Menge an Molybdän enthielten, dotiert. Im Zuge der experimentellen Versuchsreihen wurden mehrere Ballen auf herkömmliche Herangehensweise und auch mit der neuen Methode beprobt und die gewonnenen Stichproben separat auf mehrere wichtige und typische Abfallparameter (z.B. Wassergehalt, Heizwert, Metalle, Glühverlust) untersucht. Zusätzlich wurden die erhaltenen Stichproben zur Abschätzung der Richtigkeit und Repräsentativität der neuen und der herkömmlichen Beprobungsmethode auf Molybdän untersucht. Für die neue Ballenbeprobungsmethode konnten **gute Ergebnisse in Hinblick auf Streuung** der einzelnen Messergebnisse der Stichproben **als auch Richtigkeit** erzielt werden. Die neue Methode hält auch einem Vergleich mit der herkömmlichen, klassischen Herangehensweise stand, wie dies durchgeführte statistische Tests (t-Test und F-Test) der vorhandenen Daten zeigen.

Die Ballenbeprobung ist auf alle grobstückigen ($d_{95} > 100$ mm), festen Abfälle, die als 2D-Material vorliegen und eine eher geringe Dichte aufweisen, anwendbar. Dazu gehören

verschiedene Kunststoffe (HDPE, LDPE, PET), Textilien, Papier/Karton sowie deren Mischungen.

Der wesentliche **Vorteil der neuen Ballenbeprobungsmethode** im Vergleich zur herkömmlichen Herangehensweise ist der, dass eine Vorzerkleinerung des zu untersuchenden Abfalls entfällt, und sowohl die Korngröße und Anzahl der Stichproben als auch die Stichprobenmenge vergleichsweise klein ausfallen. Zusätzlich wird eine probabilistische Probenahme gewährleistet, nachdem der Probenehmer keine subjektive Auswahl der Stichprobenbestandteile treffen kann. Neben Einfachheit und Schnelligkeit ist für die Ballenbeprobung auch nur wenig Equipment erforderlich, wovon das Meiste auch vor Ort bereits vorhanden ist.

Frage 1.2: Wie viele Stichproben müssen bei Anwendung der neu entwickelten Methode gezogen werden, damit eine repräsentative Probenahme gewährleistet ist?

Auf Basis der gewonnenen Daten wurde auch die notwendige **Anzahl an Stichproben**, die im Zuge einer Ballenbeprobung zur Erreichung eines statistischen Konfidenzlevels zu ziehen wären, für alle untersuchten Parameter abgeschätzt. Aufgrund der Heterogenität des Materials und der inhomogenen Verteilung der Analyten variiert die Anzahl der notwendigen Stichproben auch mit dem zu analysierenden Parameter. Die im Zuge der experimentellen Versuchsreihen untersuchten Parameter wurden daher in verschiedene Gruppen eingeteilt. Die nachstehenden beiden Gruppen – sehr homogen bzw. sehr inhomogen verteilte Parameter – stellen dabei die beiden Extreme dar.

Sehr homogen verteilte Parameter (z.B. Glühverlust), erfordern die Ziehung von ≤ 3 Stichproben pro Ballen während für inhomogen verteilte Parameter (z.B. Molybdän) 20 und mehr Stichproben erforderlich sind, damit Repräsentativität gewährleistet ist. Zum Zwecke der statistischen Abschätzung der Stichprobenanzahl wurde eine tolerierbare Abweichung von 5 % (für H_u , Glühverlust) bzw. 30 % (für alle anderen Parameter) vom Sollwert (Mittelwert aller Stichproben) angesetzt.

Grundsätzlich ist eine gemeinsame **pauschale Festlegung der notwendigen Anzahl an Stichproben für alle Parameter und Proben nicht möglich**. Der Grund dafür liegt darin, dass die Anzahl an Stichproben wesentlich durch folgende Einflussfaktoren bestimmt wird:

- Art des zu beprobenden Materials und seiner Heterogenität/Homogenität,
- Verteilung der Parameter im Material und
- Auswahl des experimentellen Setups und der Probenahmebedingungen (z.B. Durchmesser des Bohrequipments).

Die Anzahl der notwendigen Stichproben ist daher im Rahmen einer Voruntersuchung für eine bestimmte Abfallart und die gewählten Parameter individuell zu bestimmen und festzulegen.

2. Probenaufbereitung von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 2.1: Ist eine Überwachung der Qualität von sehr heterogenen Ersatzbrennstoffen mit großen Korngrößen (z.B. HotDisc-Material) gemäß den gesetzlichen Vorgaben der Abfallverbrennungsverordnung 2002 möglich und wie kann sie in einem Zementwerk in der Praxis umgesetzt werden?

Die Abfallverbrennungsverordnung 2002 und die verbindlich anzuwendenden Normen bedingen folgende Vorgaben:

- Rückverfolgbarkeit des angelieferten Ersatzbrennstoffes nach Art und Herkunft.
- Repräsentative Probenahme des Ersatzbrennstoffes im Einsatzzustand, wobei die maximalen Beurteilungsmaßstäbe (Bezugsmengen) und Anzahl an qualifizierten Stichproben bezogen auf die Jahresmengen (Abfallströme > 40.000 t/a und < 40.000 t/a) und die Anzahl der Lose in der Abfallverbrennungsverordnung festgelegt sind. Die Mindestmengen für die Stichproben und qualifizierten Stichproben werden in ÖNORM EN 15442 geregelt.
- Probenaufbereitung des Ersatzbrennstoffes nach den Festlegungen in ÖNORM EN 15443 und ÖNORM EN 15413.
- Analyse des Ersatzbrennstoffes nach den Analysevorschriften gemäß Abfallverbrennungsverordnung.

Nach diesen Festlegungen können theoretisch auch die Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik von sehr heterogenen Ersatzbrennstoffen mit großen Korngrößen, wie dies beispielsweise bei **HotDisc-Material** der Fall ist, umgesetzt werden. In der vorliegenden Veröffentlichung mit dem gezeigten, konkreten Beispiel (HotDisc-Material mit einer Korngröße $d_{95} = 100$ mm) betrug allerdings die Probenmindestmenge einer qualifizierten Stichprobe 41 kg. Die Probenahme einer solchen Menge stellt an sich kein Problem dar. In der Praxis ist jedoch diese **Menge an Probenmaterial im Zuge der Probenaufbereitung** weitaus **schwieriger zu handhaben**, da die gesamte Menge zunächst vorzerkleinert werden muss, bevor eine Verjüngung erfolgen darf. Dies kann – wenn so wie im Praxisbeispiel vor Ort kein Aggregat für die Grobzerkleinerung vorhanden ist – nur mit größtem Aufwand hinsichtlich Zeit und Personal umgesetzt werden. Zudem ist zu bezweifeln, dass die zuständigen MitarbeiterInnen diese Vorgaben in der Realität auch angemessen umsetzen (können) bzw. dazu auch bereit sind.

Ein Lösungskonzept für die Probenaufbereitung von grobstückigen Ersatzbrennstoffen in der Praxis kann die Anwendung einer **halbautomatischen Probenaufbereitungseinheit**, wie in Veröffentlichung 4 (V 4) beschrieben, sein. Dabei wird die erforderliche und zuvor gezogene Probenmindestmenge über ein Förderband einem Fe-Abscheider zugeführt, der grobe Metallstücke ausschleust. Anschließend wird die Probe in einem Einwellenzerkleinerer auf 20 mm vorzerkleinert und über einen Rotationsprobenteiler automatisch verjüngt. Bei diesem Probenaufbereitungsschritt wird die Probenmenge auf ca. ein Fünftel der ursprünglich

vorhandenen Menge reduziert. Diese Art eines halbautomatischen Probenaufbereitungsaggregates lässt auch noch genug Flexibilität in Bezug auf die Art der Probenahme bzw. den Probenahmeort zu, die jeweils frei und in Abhängigkeit der Aufgabenstellung gewählt werden können. Das neue Probenaufbereitungskonzept wurde einer umfassenden Validierung unterzogen. Hierzu wurden zwei unabhängige qualifizierte Stichproben aus einem LKW, rückführbar auf einen bestimmten Hersteller, gezogen. Diese wurden separat voneinander dem halbautomatischen Probenaufbereitungssystem zugeführt. Jede der qualifizierten Stichproben ergab eine Laborprobe und eine Parallelprobe, die unter normalen Umständen verworfen werden würde. Die Laborprobe wurde im Zuge der weiteren Probenaufbereitung in fünf Subproben unterteilt, ebenso die Parallelprobe. Diese Subproben wurden auf verschiedene Parameter (Heizwert, Metalle, Chlor, Schwefel) analysiert. Die Auswertung der erhaltenen Daten erlaubte folgende Aussagen in Hinblick auf Richtigkeit und Reproduzierbarkeit:

Die Ergebnisse der beiden unabhängig voneinander gezogenen qualifizierten Stichproben stimmten sehr gut überein. Zudem zeigten die erhaltenen Daten – unter Berücksichtigung der Inhomogenität des Materials – gute Übereinstimmung mit den Jahresdurchschnittswerten des Ersatzbrennstoffes desselben Herstellers. Diese Jahresdurchschnittswerte stellen die „Referenzwerte“ dar, da deren Ergebnisse auf Basis des bislang angewandten, aufwendigen Probenaufbereitungsweges erhalten worden sind.

An- oder Abreicherungen von bestimmten Probenbestandteilen im neuen Probenaufbereitungsaggregat konnten nicht festgestellt werden – weder visuell noch anhand der erhaltenen Ergebnisse der Subproben bzw. Labor- und Parallelproben.

Außerdem bestätigten die erhaltenen Ergebnisse, dass die für den Probenaufbereitungsschritt eingesetzte Menge einer 240 Liter Mülltonne (was etwa einer Menge von 34 kg Material entspricht) ausreichend für die rechtskonforme Qualitätsüberwachung gemäß Abfallverbrennungsverordnung 2002 ist.

Frage 2.2: Was ist bei der Probenaufbereitung von grobstückigen und heterogenen Ersatzbrennstoffen im Besonderen zu berücksichtigen?

Wie in der Stellungnahme zu Frage 2.1 ausgeführt, sind die in den zutreffenden Normen beschriebenen Herangehensweisen für die Probenaufbereitung und die Verjüngungsschritte aufgrund des schwierigen Handlings von großen Probenmengen in der Praxis nur bedingt für grobstückige Ersatzbrennstoffe anwendbar. Eine (Teil-)Automatisierung von einem oder mehreren Schritten der Probenaufbereitung ist auf alle Fälle notwendig.

Bei Anwendung der in den Normen angegebenen Formel (vgl. Formel (12), Kapitel 2.3) für die Berechnung der Probenmindestmengen im Zuge der Probenaufbereitung müsste im konkreten Beispiel der vorliegenden Veröffentlichung die Probenmindestmenge für die

Laborprobe nach dem Schritt der Grobzerkleinerung 0,3 kg betragen (Ausgangsmenge: 34 kg; d_{95} vor Zerkleinerung: 100 mm; d_{95} nach Zerkleinerung: 20 mm).

In der vorliegenden Veröffentlichung 4 (V 4) wurde die Laborprobe nach der Grobzerkleinerung in weitere Proben zu je ca. 1,3 kg aufgeteilt und diese weiter aufbereitet und analysiert, d.h. der errechneten Mindestprobenmenge wurde ausreichend Genüge getan. Den Vorgaben der Norm zufolge müsste jede dieser fünf Subproben repräsentativ für das zu beprobende Material sein. Die Ergebnisse dieser individuell aufbereiteten und analysierten Proben zeigten jedoch Abweichungen vom Mittelwert (der fünf Proben) von bis zu 400 % bei Kupfer, 100-200 % für Cadmium, Antimon, Arsen und Zinn und 80-100 % für Blei, Nickel und Cobalt. Eine Probenmindestmenge von 0,3 kg nach der Grobzerkleinerung ist daher auf keinen Fall als ausreichend repräsentativ zu werten und würde sich in Form einer extrem starken Schwankungsbreite niederschlagen, die sich wiederum auf das Ergebnis der Qualitätsüberwachung negativ auswirken würde. Empfehlenswert im vorliegenden Fall wäre die Weiterverarbeitung der gesamten Probe, die nach dem Grobzerkleinerungsschritt erhalten wird (d.h. ca. 6,8 kg). Diese zusätzliche Probenaufbereitung umfasst die weiteren Schritte einer Trocknung, einer Zerkleinerung auf < 0,5 mm und einer anschließenden Verjüngung zu Analyseproben.

Die nach den relevanten Normen berechneten Mindestprobenmengen nach Zerkleinerungsschritten führt im Falle des betrachteten HotDisc-Materials nicht zum Erhalt von repräsentativen Analyseproben, da die Inhomogenität des Materials nicht ausreichend berücksichtigt wird. Dieser aufgezeigte, konkrete Fall aus der Praxis lässt die Schlussfolgerung zu, dass für grobstückige, inhomogene Abfälle die erforderliche Mindestprobenmenge individuell abzuschätzen ist und die Vorgaben der Normen lediglich als Leitlinien zu betrachten sind.

3. Analytik von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Frage 3.1: Welche Möglichkeiten bestehen für ein zeitnahes und einfach durchzuführendes Monitoring von polybromierten Biphenylen (PBB) und polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Bildschirmgehäusen elektronischer Geräte hinsichtlich des Grenzwertes von 0,1 Gew.-% PBB bzw. 0,1 Gew.-% PBDE gemäß RoHS-Richtlinie (EU, 2011) im Bereich des Kunststoffrecyclings?

Die Analyse von bromierten Flammschutzmitteln wie PBB und PBDE erfolgt im Normalfall mittels Gaschromatographen mit ECD-Detektor (GC-ECD) oder Gaschromatographen gekoppelt mit einem Massenspektrometer (GC-MS) nach entsprechender Extraktion der Analyten. Diese Art des Analysenverfahrens nimmt zumindest einige Zeit (mehrere Tage) in Anspruch. Eine zeitnahe Überwachung des Gehaltes an bromierten Flammschutzmitteln direkt vor Ort ist mit dieser Methode nicht möglich.

Eine **Aussortierung** von belasteten Bildschirmgehäusen **auf Basis von Herstellerangaben oder der Type** ist ebenfalls nicht zielführend, da die Anzahl der Hersteller, Typen und Herstellungsjahren der entsorgten Bildschirmgehäuse groß und eine Zuordnung enorm aufwendig wäre und zudem Zweifel über die Verlässlichkeit der Angaben bestehen bleiben. Eine Entscheidung über den Gehalt an bromierten Flammschutzmitteln aufgrund der Beschaffenheit oder des Aussehens der Bildschirmgehäuse ist somit **definitiv nicht möglich**.

Eine **praxistaugliche Möglichkeit zur direkten Vor-Ort-Messung von PBB und PBDE** in Bildschirmgehäusen ist die Anwendung der **tragbaren Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**. Das tragbare RFA-Gerät wird hierzu direkt auf dem Bildschirmgehäuse platziert und die Messung vorgenommen. Die im Rahmen der Dissertation untersuchten Bildschirmgehäuse enthielten zum Zeitpunkt der Messung keine elektronischen Komponenten. Allerdings ist mit der RFA nur die elementspezifische Messung des Elementes Brom möglich, eine direkte Messung von PBB und PBDE kann durch die RFA prinzipiell nicht erfolgen. Daher wurde für die vorliegende Studie ein **empirischer Umrechnungsfaktor** vom Gehalt an Brom in den Gehalt an PBB/PBDE definiert. Dieser Äquivalenzfaktor hängt von der Art der vorliegenden PBB bzw. PBDE in den Bildschirmgehäusen ab, daher wurde empirisch ein Faktor **von 1,213** für **schwarze TV-Gehäuse** und ein **Faktor von 1,225** für **weiße PC-Gehäuse** festgelegt.

Dieses **Konzept** unter Verwendung des RFA-Gerätes wurde **umfangreich validiert**, mit folgenden Ergebnissen:

- Untersuchung zur Abschätzung der **Richtigkeit**: Sechs individuelle Proben wurden zum einen mittels tragbarem RFA-Gerät und zum anderen mittels Referenzmethode (GC-MS) gemessen und zeigten eine gute Übereinstimmung (max. Abweichung < 20 % vom Referenzwert).
- Untersuchung zur Abschätzung der **Präzision**: Vier unterschiedlich belastete Bildschirmgehäuse wurden jeweils zehn Mal unter denselben Bedingungen gemessen. Die relative Standardabweichung betrug für alle vier Proben < 12 %.
- Einfluss der **Messdauer**: Eine Messdauer von 5 s wurde als ausreichend für die erforderliche Genauigkeit der Anwendung befunden. Dies wurde auf Basis der Messdaten von drei Proben mit unterschiedlichen Gehalten an bromierten Flammschutzmitteln mit jeweils unterschiedlichen Messzeiten abgeleitet.
- Einfluss der **Platzierung** des RFA-Messgerätes (d.h. konstante Messgeometrie): Die exakte Platzierung des RFA-Messgerätes ist eine der wesentlichsten Einflussfaktoren für die Richtigkeit der Messergebnisse, da bei der RFA die Messgeometrie direkt ins Messergebnis eingeht. Falsche Platzierung (d.h. ein Abstand zwischen dem Gerät und Messobjekt) resultiert in Abweichungen von bis zu 130 % vom Sollwert.

Die Messung (Monitoring) mittels RFA-Gerät kann **rasch und effizient** eingesetzt werden, um sofort (zeitgleich) und Vor-Ort Auskunft über das Vorhandensein an bromierten Flammschutzmitteln in einzelnen Bildschirmgehäusen zu erhalten. Abgesehen von den hohen Anschaffungskosten sind tragbare RFA-Geräte relativ wartungsarm.

Frage 3.2: Welcher prozentuale Anteil an zu entsorgenden hellen und dunklen Bildschirmgehäusen ist derzeit mit bromierten Flammschutzmitteln mit einem Gehalt von mehr als 0,1 Gew.-% belastet?

Die durchgeführte Studie (V 5) zeigte, dass derzeit zum Teil sehr hohe Gehalte an bromierten Flammschutzmitteln (v.a. PBDE) in den sich am Abfallwirtschaftsmarkt befindlichen Bildschirmgehäusen zu finden sind. **Über 3000 TV-Gehäuse und 1600 PC-Gehäuse** wurden in diese **Untersuchungen miteinbezogen**. Unter Berücksichtigung des zuvor erwähnten empirischen Umrechnungsfaktors des Gehaltes an Brom auf PBB/PBDE ergaben sich folgende Ergebnisse:

Der Anteil an **TV-Bildschirmgehäusen**, deren **Gehalte an PBDE > 0,1 M.-%** sind, beläuft sich auf **etwa 15 %**. Jener der **PC-Gehäuse** auf **ca. 47 %**. Der Anteil an Geräten mit bromierten Flammschutzhemmern > 50.000 ppm beträgt sogar 7 % bei TV- und 39 % bei PC-Gehäusen.

Diese Messdaten zeigen, dass eine schnelle Vor-Ort-Methode zur Bestimmung des Gehaltes an bromierten Flammschutzmitteln essentiell ist, um einen Transfer von hoch kontaminierten Gehäusestücken in die recyclebare Fraktion zu verhindern.

Frage 3.3: In welcher Verbindung liegt Chrom in einer aus einem österreichischen Stahlwerk stammenden Elektroofenschlacke vor?

Für die Bestimmung der Verbindung, in der Chrom in der Elektroofenschlacke vorliegt, sind die elementspezifischen Standardmethoden unter Anwendung eines Aufschlusses und anschließender Messung der Metallgehalte nicht ausreichend. Stattdessen wurde an der Elektroofenschlacke eine **mineralogische Untersuchung** vorgenommen. Hierzu wurde ein Dünnschliff der Probe angefertigt und dieser sowohl im **Lichtmikroskop** als auch in der **Elektronenstrahlmikrosonde** auf vorhandene Mineralphasen analysiert. Quantitative Elementbestimmungen erfolgten mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzstrahlung. Die Untersuchungen zeigten, dass **Chrom hauptsächlich als Spinell** in der Elektroofenschlacke **vorliegt**, wobei zwei verschiedene Arten unterschieden werden können:

Typ I: Aluminium-Chrom-Magnesium-Spinell ($\text{Mg}(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$) und Chromführende Aluminium-Magnesium-Spinelle (MgAl_2O_4) mit kleinen Gehalten an Eisen und Mangan.

Typ II: Chrom-Mangan-Eisen-Spinelle ($(\text{Mn}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$).

Chrom ist in der Elektroofenschlacke vor allem in Form des Typ I-Spinells vorliegend, wobei diese Spinelle (ca. 10-20 μm) zahlreich in der siliziumhaltigen Matrix gefunden werden können. Diese Spinelle enthalten unterschiedliche Mengen an Cr_2O_3 (3-45 M.-%), wobei die inneren Bereiche der Spinelle sehr viel Chrom enthalten, während der äußere Bereich relativ Chrom abgereichert ist. Der Typ II-Spinell ist nur einige Mikrometer groß und kommt vor

allem im metallischen Eisen in Form von euhedralen Einschlüssen vor. Der Chromgehalt in anderen Matrix-Phasen (z.B. Gehlenit, Silikat) ist insignifikant gering.

Frage 3.4: Welche negativen Auswirkungen sind durch den hohen Chromgesamtgehalt (32-fache Überschreitung des Grenzwertes) in einer Elektroofenschlacke, die für den Straßenbau eingesetzt wird, für die Umwelt zu erwarten?

Chromführende Spinelle können **auch in natürlichen Gesteinen** (z.B. Ultramafische Gesteine) **gefunden** werden. In diesen liegt Chrom vor allem als Chromit FeCr_2O_4 vor, Substitutionen durch Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} und Mn^{2+} sind jedoch üblich. Chemisch und mineralogisch sind diese Spinelle dem gefundenen Typ I-Spinell der Elektroofenschlacke sehr ähnlich. Dass diese **Spinelle praktisch unlöslich** sind, wird **durch** entsprechende Ergebnisse der **Elutionsversuche unterstützt**. Unter natürlichen Bedingungen ohne Steuerung des pH-Wertes können bei entsprechendem Wasserüberschuss ($L/S = 10$) lediglich 0,03 mg Chrom/kg Schlacke freigesetzt werden. Bei sehr sauren pH-Werten erhöht sich dieser Wert um das etwa 10-fache (d.h. 0,33 mg Chrom/kg), was immer noch ein sehr geringer Prozentsatz des Chrom-Gesamtgehaltes (2,4 M.-% Cr_2O_3) ist. Hinzu kommt, dass diese sauren Bedingungen unter natürlichen Umständen nie erreicht werden, da die Einstellung dieses pH-Wertes bereits sehr hohe Konzentrationen an konzentrierter Säure bedingt.

Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich definitiv ableiten, dass eine Auslaugung des in der Elektroofenschlacke vorhandenen Chroms bei Verwendung des Materials für den Straßenbau unter natürlichen Umweltbedingungen äußerst unwahrscheinlich ist. Daher sind **keine negativen Umweltauswirkungen durch den hohen Chromgesamtgehalt zu erwarten**.

In der vorliegenden Studie wurden jedoch nur die chromführenden Phasen im Detail untersucht. Da die Elektroofenschlacke jedoch noch weitere, umweltrelevante Elemente (z.B. Vanadium, Niob) enthält, sind weitere Untersuchungen erforderlich, um eine umfassende Aussage zur Umweltgefährlichkeit der Elektroofenschlacke treffen zu können.

Frage 3.5: Wie hoch ist der metallisch vorliegende Anteil am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in praxisrelevanten Werkstättenabfällen und Ersatzbrennstoffen?

Metalle können im Abfall grundsätzlich in metallischer Form, d.h. in Form von Legierungen oder des Reinmetalls, aber auch in Form von oxidischen oder anderen, z.T. unbekanntem Verbindungen vorliegen. Alle Formen (chemische Spezies) liefern einen Beitrag zum Gesamtmetallgehalt, der standardmäßig nach Aufschluss der Abfälle bestimmt wird.

Zur der hier beschriebenen Ermittlung des metallisch vorliegenden Anteils wurden die Proben zunächst gesiebt und die sichtbaren Metallteilchen aus jeder Siebfraktion händisch

aussortiert. Diese Metallteilchen wurden ebenso wie der Sortierrest einem halboffenen Königswasseraufschluss unter Rückfluss unterzogen und die Elemente Al, Fe, As, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn mittels FAAS und ICP-MS gemessen.

Folgende Materialien, die als Ersatzbrennstoffe Verwendung finden, wurden einer Untersuchung unterzogen:

- Main Burner-Material (MB) (sechs verschiedene Materialien unterschiedlicher Hersteller à 2,5-3 kg),
- HotDisc-Material (HD) (vier verschiedene Materialien unterschiedlicher Hersteller à 2,5-3 kg) und
- Werkstättenabfälle(7 kg einer Wochensammelprobe).

Der Anteil an aussortierten Metallstücken betrug im Mittel 0,76 M.-% für MB-, 1,28 M.-% für HD-Material und 2,5 M.-% für die Werkstättenabfälle.

Grundsätzlich überrascht nicht, dass der Gehalt an metallisch vorliegenden Komponenten im MB-Material relativ gering ist, da dieser Premium-Ersatzbrennstoff durch einen mehrstufigen Aufbereitungsprozess (Magnetscheider, Wirbelstromscheider etc.) (vgl. Abbildung 18) entfrachtet worden ist.

Die **prozentualen Anteile des jeweiligen metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt** sind graphisch in den nachfolgenden Abbildungen (**Fehler! erweisquelle konnte nicht gefunden werden.**, Abbildung 20) für alle drei Materialien gezeigt.

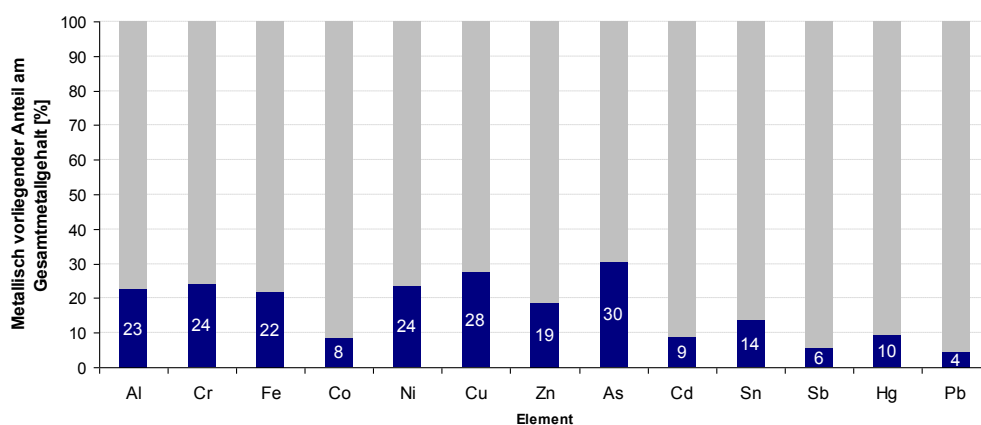


Abbildung 19: Mittlerer metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts in MB-Material.

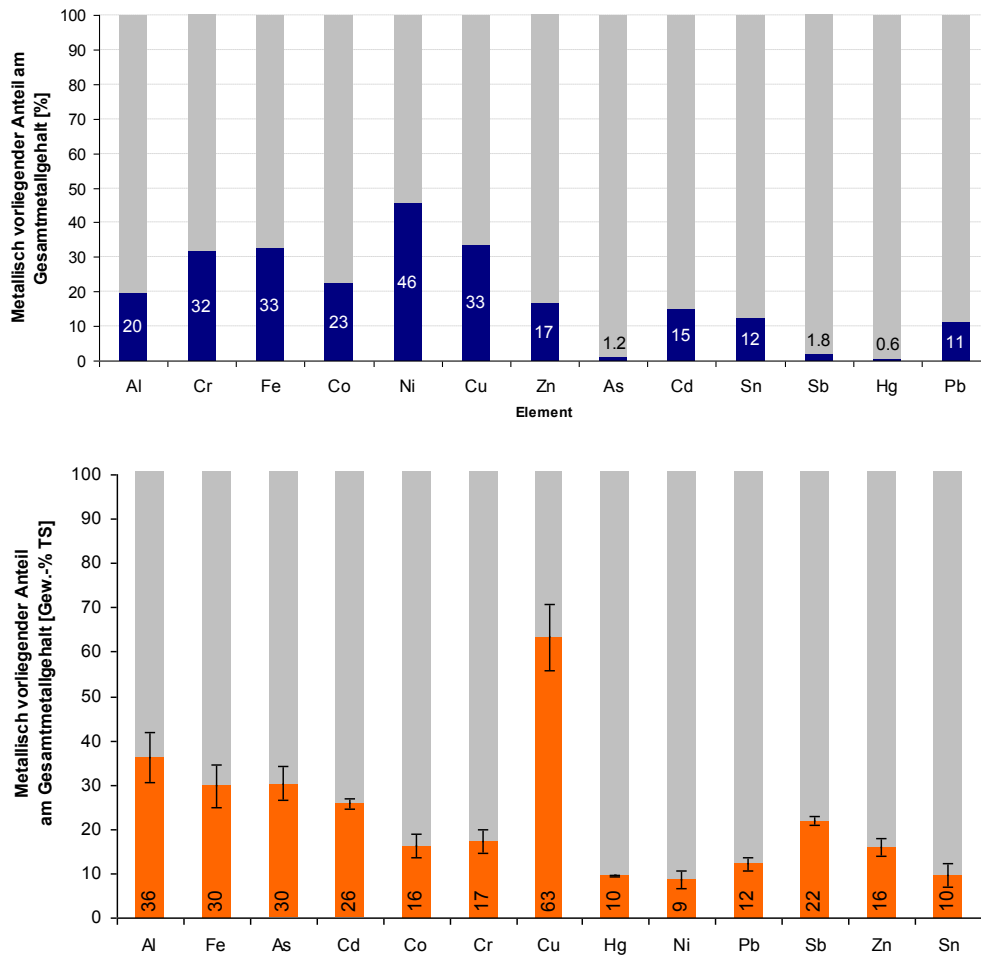


Abbildung 20: Mittlerer metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts in HD-Material (oben) und Werkstättenabfällen (unten); Fehlerbalken in der unteren Grafik entsprechen der Standardabweichung.

Kupfer kommt in Abfällen vor allem in metallischer Form (z.B. Drähte, Bleche) und als Legierungsbestandteil vor. Dies wird auch durch die Ergebnisse der durchgeführten Studie bestätigt. Auch Eisen und Aluminium kommen in metallischer Form in erwartungsgemäß höheren Konzentrationen vor – im Mittel zwischen 20 bis 36 %. Die metallisch vorliegenden Chrom-Gehalte korrelieren mit jenen von Nickel. Quecksilber konnte bis auf eine Ausnahme in einer MB-Probe nicht bzw. nur in sehr geringem Ausmaß in metallisch vorliegender Form nachgewiesen werden, ebenso wie Cadmium. Antimon konnte ebenfalls erwartungsgemäß nur in einem sehr geringen Anteil in metallischer Form in den Proben gefunden werden.

Beim ermittelten metallisch vorliegenden Anteil handelt es sich um einen „Mindestanteil“. Es ist davon auszugehen, dass der metallisch vorliegende Anteil für sämtliche Elemente noch deutlich höher liegt, da mit Sicherheit nicht alle Metallteilchen erkannt und vollständig händisch aussortiert werden konnten.

Frage 3.6: Welche Schlussfolgerungen in Bezug auf die großtechnische Aufbereitung sind auf Basis der erhaltenen Analyseergebnisse für Werkstättenabfälle und Ersatzbrennstoffe abzuleiten?

Elemente wie Eisen (Fe), Aluminium (Al), Kupfer (Cu), Chrom (Cr) und Nickel (Ni) liegen in metallischer Form in höheren Anteilen in den untersuchten Ersatzbrennstoffen (MB und HD) vor. Eine Verbesserung der Metallabtrennung während der EBS-Herstellung könnte eine Abreicherung dieser Metalle bewirken. Dasselbe gilt für die Elemente Eisen (Fe), Aluminium (Al), Kupfer (Cu), Arsen (As), Cadmium (Cd) und Antimon (Sb) im Werkstättenabfall.

Zinn (Sn), Cobalt (Co) und Zink (Zn) kommen in einigen Proben in relativ hohen metallisch vorliegenden Anteilen vor, in anderen Proben konnten diese Elemente nur in geringen Mengen in metallischer Form gefunden werden. Eine Abtrennung dieser Metalle während des EBS-Aufbereitungsprozesses erscheint aber wünschenswert und machbar.

Eine erfolgreiche Abtrennung der Elemente Quecksilber, Cadmium, Antimon, Arsen und Blei durch eine Verbesserung des Aufbereitungsprozesses erscheint für klassische EBS-Materialien (MB und HD) eher nicht möglich, da diese Elemente entweder fein verteilt oder in andere Materialien wie z.B. Textilflusen komplex eingebunden vorliegen und somit nicht abgetrennt werden können. Bei den Werkstättenabfällen trifft dies auf die Elemente Quecksilber, Nickel, Blei und Zinn zu.

6.1 Neue Erkenntnisse und praktischer Nutzen der eigenständigen Beiträge

Im nachfolgenden Abschnitt wird die im Rahmen der vorliegenden Dissertation erbrachte, eigenständige wissenschaftliche und praktische Leistung zusammenfassend dargestellt.

Probenahme von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Mit der vorgestellten, **neu entwickelten Probenahmemethode** („Ballenbeprobung“) wird eine einfache, rasche und zugleich repräsentative Möglichkeit zur Probenahme von sehr grobstückigen und heterogenen festen Abfällen ermöglicht. Diese neue Beprobungsmethode wurde im Zuge der vorliegenden Dissertation systematisch **auf ihre Eignung validiert** und mit der herkömmlichen, nach Norm (ÖNORM S 2127) vorgesehenen Herangehensweise, verglichen. Die Ergebnisse, die in Veröffentlichung 2 (V 2) im Detail beschrieben wurden, zeigten, dass die neue Probenahmemethode **für grobstückige ($d_{95} > 100 \text{ mm}$) 2D-Materialien** wie Kunststoffe, Textilien, Papier/Karton sowie deren Mischungen **geeignet** ist (vgl. Veröffentlichung 2).

Die vorgestellte Probenahmemethode ist als Instrument zur routinemäßigen Überwachung in Unternehmen (z.B. Abfallbehandlungsanlagen) zur **besseren Abschätzung der Qualität von angelieferten festen Abfällen** geeignet und bietet für Unternehmen einige **wesentliche Vorteile** (z.B. Zeitersparnis, geringer Equipmentbedarf, geringe Stichprobenanzahl, geringe

Stichprobenmenge). Ein Vorteil gegenüber Vor-Ort-Analysemethoden ist, dass auch Proben für eine Rückstellung und spätere Analysen gewonnen werden können.

Probenaufbereitung von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Mit der Novellierung der österreichischen Abfallverbrennungsverordnung 2002 wurden neue Vorgaben für die **Qualitätsüberwachung von Ersatzbrennstoffen** eingeführt. Die Umsetzung dieser Vorgaben für unterschiedliche Ersatzbrennstoffe-Inputströme wurde im Zuge von Veröffentlichung 3 (V 3) für **konkrete Praxisbeispiele erarbeitet** und wissenschaftlich beschrieben. Speziell die Qualitätsüberwachung für **grobstückige und heterogene Ersatzbrennstoffe (HotDisc-Material)** gemäß den Vorgaben der Abfallverbrennungsverordnung 2002 stellt in Bezug auf die praktische Umsetzung (z.B. aufgrund von großen Probenmengen) in Zementwerken oder Abfallbehandlungsanlagen eine Herausforderung dar. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde ein **innovatives Lösungskonzept für die Probenaufbereitung** für diese Art von Ersatzbrennstoffen neu entwickelt, in einem Zementwerk **praktisch umgesetzt und umfassend validiert**. Sämtliche Versuche für die Validierung wurden vor Ort von der Dissertantin durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Validierung zeigten, dass die gewählte Herangehensweise angemessen für die rechtskonforme Qualitätsüberwachung gemäß Abfallverbrennungsverordnung 2002 ist (vgl. Veröffentlichung 4).

Analytik von grobstückigen und heterogenen festen Abfällen

Bromierte Flammenschutzmittel in Bildschirmgehäusen

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde **erstmalig** eine **praxistaugliche, einfache Methode für eine zeitnahe Vor-Ort-Bestimmung von Polybromierten Biphenylen (PBB) und Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in TV- und PC-Bildschirmgehäusen vorgestellt**. Die Bestimmung erfolgt mit einem tragbaren Röntgenfluoreszenzanalyse-Gerät (RFA). Dieses Lösungskonzept wurde **umfangreich validiert** und die Ergebnisse in Veröffentlichung 5 detailliert beschrieben. Da mit der RFA lediglich die elementspezifische Messung von Brom erfolgen kann, wurde auf Basis von experimentellen Versuchsreihen erstmals ein **empirischer Äquivalenzfaktor** für schwarze TV-Gehäuse und weiße PC-Gehäuse **definiert**.

Die vorgeschlagene Methode für die Bestimmung von PBB und PBDE in Kunststoffabfällen unter Verwendung eines tragbaren RFA-Gerätes wurde **vom BMLFUW als Stand der Technik ausgewiesen** (vgl. Merkblatt und Entwurf Bundesabfallwirtschaftsplan 2017).

Für die Veröffentlichung wurde erstmals auch eine **sehr hohe** – und damit für den derzeitigen Markt repräsentative – **Anzahl** an zu entsorgenden Bildschirmgehäusen **untersucht** (über 3000 TV-Gehäuse und 1600 PC-Gehäuse) und der tatsächliche **Anteil** an Gehäusen bestimmt, deren Gehalte an **PBDE > 0,1 M.-%** sind (**TV: 15 %; PC: 47 %**).

Chrom in Elektroofenschlacke

Für die **Bewertung der Umweltgefährlichkeit einer Elektroofenschlacke** bei Einsatz z.B. im Straßenbau wurden neben klassischen Methoden (z.B. Bestimmung der Gesamt- und Eluatgehalte) auch **mineralogische Methoden** (z.B. Lichtmikroskop, Elektronenstrahlmikrosonde etc.) herangezogenen, die im Abfallbereich bislang eher weniger Beachtung fanden. Auf diese Art konnte **erstmalig im Detail beschrieben** werden, **in welchen Verbindungen Chrom** in der untersuchten Elektroofenschlacke **vorliegt** (z.B. als Aluminium-Chrom-Magnesium-Spinell). Entsprechende **Elutionsversuche** zeigten, dass diese **Spinelle** nahezu **unlöslich** sind. Zudem **kommen** sie auch **in natürlichen Gesteinen** (z.B. Ultramafische Gesteine) **vor**. Aufgrund dieser Ergebnisse lässt sich definitiv ableiten, dass eine Auslaugung des in der Elektroofenschlacke vorhandenen Chroms bei Verwendung des Materials für den Straßenbau unter natürlichen Umweltbedingungen äußerst unwahrscheinlich ist (vgl. Veröffentlichung 6). Dass die „**Abfallmineralogie**“ Bedeutung in der Umweltanalytik hat, zeigt auch Veröffentlichung 1.

Metalle in Ersatzbrennstoffen/Werkstättenabfällen

Eine exakte Aufstellung und Bestimmung der **prozentualen Anteile des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt** verschiedenster Elemente in Ersatzbrennstoffen und Werkstättenabfällen wurden in dieser Form **bislang noch nicht in der Literatur beschrieben**. Das Lösungskonzept zur Bestimmung dieses metallisch vorliegenden Anteils wurde von der Dissertantin eigenständig erarbeitet. Diese Ergebnisse geben Auskunft über eine **praktisch umsetzbare Schadstoffentfrachtung durch großtechnische mechanische Aufbereitung** der untersuchten Materialien.

7 AUSBLICK UND WEITERER FORSCHUNGSBEDARF

Auf Basis der in der vorliegenden Dissertation vorgestellten eigenständigen Ergebnisse und gewonnenen Erkenntnisse wird folgender weiterer Forschungsbedarf für die einzelnen Themenfelder aufgezeigt.

Direkte Beprobung eines in Ballen gebundenen Abfalls

In der vorliegenden Veröffentlichung 2 (V 2) wurde eine neue Methode zur direkten Beprobung von in Ballen gebundenen Abfällen vorgestellt und validiert. Daraus ergeben sich jedoch noch folgende weitere Fragestellungen:

- Wie kann die neue Methode in technischer Hinsicht noch weiter optimiert werden? Welche Geometrien des Schneidwerkzeuges können den Bohrvorschub wesentlich verbessern?
- Wie ist die Ausführung der Beprobungsapparatur in Bezug auf Bedienerfreundlichkeit und Reduktion des Aufwandes an Personal, Material und Zeit zu gestalten?
- Wie können Entmischungsvorgänge, die in Ballenpressen im Zuge der Ballenherstellung stattfinden, im Beprobungsmuster zur Entnahme von Stichproben berücksichtigt werden?
- Es existieren Vor-Ort-Messsysteme für z.B. in Ballen verpresstes Papier zur Bestimmung von ausgewählten Parametern wie z.B. Wasser-, Asche-, Kunststoffgehalt (PTS, 2017). Ein Vergleich der Ergebnisse der vorgestellten Ballenbeprobung mit jenen dieser Vor-Ort-Messsysteme erscheint ebenfalls erstrebenswert.

Qualitätsüberwachung von Ersatzbrennstoffen im Routinebetrieb eines Zementwerkes

In den vorliegenden Veröffentlichungen 3 (V 3) und 4 (V 4) werden die Vorgaben und die Umsetzung der österreichischen Abfallverbrennungsverordnung anhand von Beispielen erläutert und ein Lösungskonzept für die Probenaufbereitung von sehr grobstückigen, heterogenen Ersatzbrennstoffen präsentiert. In diesem Zusammenhang gibt es jedoch auch noch weitere Fragestellungen:

- Die Korrelation zwischen dem Chlorgehalt und den Schwermetallgehalten in Ersatzbrennstoffen wurde bislang nur in Ansätzen untersucht. Die Frage, für welche Ersatzbrennstoffe ein möglicherweise proportionaler Zusammenhang zwischen Chlor und Schwermetallen besteht, ist ebenso zu klären wie ein möglicher Zusammenhang zwischen Heizwert bzw. Aschegehalt und den Schwermetall- sowie Chlorgehalten.
- Flüssige Ersatzbrennstoffe sind gemäß Abfallverbrennungsverordnung ebenso wie feste Ersatzbrennstoffe nach der ÖNORM EN 15411 auf Schwermetalle zu untersuchen. Der Aufschluss mit einer Mischung aus HNO_3 , HCl und HF ist – das zeigt die Literaturrecherche – jedoch nicht optimal für die Bestimmung von Metallen in dieser organischen Matrix. Interessant wäre daher die Klärung der Frage, welche Aufschlussreagenzien und welche Aufschlussart geeigneter wären.

Monitoring von bromierten Flammhemmern in Bildschirmgehäusen

Die vorliegende Veröffentlichung 5 (V 5) befasst sich intensiv mit PBB und PBDE, die in Bildschirmgehäusen zu finden sind. Daraus ergeben sich weitere Fragestellungen:

- Lässt sich die angewandte Screening-Methode zur Analyse von bromierten Flammenschutzmitteln in Bildschirmgehäusen mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auch auf andere Materialien (Proben) übertragen?
- Durch den 2006 eingeführten Grenzwert für PBDE und PBB in Elektro- und Elektronikgeräten mit je max. 0,1 M.-% ist abzusehen, dass der Anteil an kontaminierten Bildschirmgehäusen zurückgehen wird. Wie ändert sich das Verhältnis von kontaminierten zu recycelbaren Stücken in fünf bzw. zehn Jahren (zeitlicher Trend)?
- PBB und PBDE wurden und werden in Bildschirmgehäusen von anderen Flammenschutzmitteln wie z.B. Tetrabrombisphenol A ersetzt, die ebenfalls Brom enthalten und derzeit (noch) erlaubt sind. Da Brom durch Röntgenfluoreszenzanalyse elementspezifisch gemessen wird, stellen sich hierzu folgende Fragen:
- Wie wird Tetrabrombisphenol A bei der angewandten Screening-Methode miterfasst und wird dadurch in Zukunft das Messergebnis für PBB und PBDE durch Überlagerung möglicherweise völlig verfälscht?
- Wie muss der angewendete „Grenzwert“ am Röntgenfluoreszenzmessgerät für die Messung angepasst werden, wenn Mischungen von PBDE und Tetrabrombisphenol A vorliegen bzw. ist eine elementspezifische Brom-Messung mittels RFA überhaupt noch sinnvoll?

Bewertung der Umweltgefährdung durch Chrom in einer Elektroofenschlacke

Die vorliegende Veröffentlichung 6 (V 6) befasst sich intensiv mit dem Element Chrom, das in der untersuchten Elektroofenschlacke in Spinellphasen gebunden vorliegt. Daraus ergeben sich weitere Fragestellungen:

- Wie kann die Bildung dieser Spinellphasen gezielt bei der Stahlerzeugung durch Steuerung von Parametern wie beispielsweise die Abkühlrate, die Sauerstoffugazität, das CaO/SiO₂-Verhältnis usw. herbeigeführt bzw. beeinflusst werden?
- Wie beeinflusst die Substitution von Sauerstoff durch Fluor die Spinellstruktur und die potentielle Auslaugbarkeit von Chrom?
- In welchen mineralogischen Phasen liegen andere relevante Metalle mit potentieller Umweltgefährdung (z.B. Molybdän, Vanadium, Fluor) vor?
- In welche anderen Bereiche in der Abfallwirtschaft ist die sogenannte „Abfallmineralogie“ ebenfalls von Bedeutung?

Diese Fragestellungen werden unter anderen derzeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) im Rahmen eines Forschungsprojektes „MiLeSlag“ (Mineralogy and Leachability of Steel Slags) bearbeitet.

Ermittlung des potentiell entfrachtbaren Metallanteils in Ersatzbrennstoffen

Die vorliegenden Veröffentlichungen 7 (V 7) und 8 (V 8) befassen sich mit der Fragestellung, wie viele von den in Ersatzbrennstoffen oder Werkstättenabfällen enthaltenen Metallen in metallischer Form vorliegen. Basierend auf diesen Ergebnissen ergeben sich noch weitere Fragestellungen wie folgt:

- In den Veröffentlichungen 7 (V 7) und 8 (V 8) wurde nicht geklärt, ob die als nicht metallisch vorliegend identifizierten Metalle in die einzelnen Materialien des Ersatzbrennstoffes (z.B. Kunststoff, Textilien, Papier) oder der Werkstättenabfälle eingebunden vorliegen. Möglicherweise liegen sie auch als Feinanteil vor, der an den Bestandteilen der Ersatzbrennstoffe anhaftet. Diese interessierende Frage müsste in einer eigenen Versuchsreihe geklärt werden.
- Bei den in Veröffentlichungen 7 (V 7) und 8 (V 8) vorgestellten potentiell entfrachtbaren Metallanteilen handelt es sich um theoretische Werte, die im Labormaßstab unter großem Trennaufwand erhalten wurden. Eine wichtige Fragestellung ist, inwieweit die Ergebnisse der Laborversuche auf die Leistung realer, großtechnischer Aufbereitungsanlagen übertragen werden kann und wie gut eine Ausschleusung der verschiedenen Metalle tatsächlich funktionieren könnte.
- Untersuchungen des Umweltbundesamtes haben gezeigt, dass beim Schwermetall Cadmium für kunststoffbasierte Ersatzbrennstoffe ein direkter Zusammenhang zwischen dem Chlor- und dem Cadmiumgehalt besteht. (Grech, 2013) Eine weitere Fragestellung wäre auch die Korrelation mit verschiedenen Metallanteilen zueinander bzw. die Korrelation mit anderen Parametern (z.B. Heizwert, Chlorgehalt etc.), um ein besseres Verständnis dafür zu entwickeln, welche Metalle potentiell mit welchen anderen Stoffen im Sinne eines Stoffflussmanagements gezielt abgereichert werden könnten.

Einige dieser Fragestellungen werden unter anderen derzeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft (AVAW) im Rahmen eines Comet-Kompetenzzentrums „ReWaste 4.0“ bearbeitet.

8 VERZEICHNISSE

8.1 Literaturverzeichnis

Anmerkung zum Literaturverzeichnis:

Das Literaturverzeichnis enthält alle Literaturverweise der vorliegenden Dissertation mit Ausnahme der in den Veröffentlichungen genannten. Die Literaturverweise der Veröffentlichungen sind im Literaturverzeichnis der jeweiligen Veröffentlichung zu finden.

Aldrian, A. (2011) *Untersuchungsbericht – Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt verschiedener Elemente in Ersatzbrennstoffmaterial*. Erstellt für Fa. Saubermacher Dienstleistungs AG, 09.05.2011, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.

Aldrian, A. (2011a) *Untersuchungsbericht – Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt verschiedener Elemente in Werkstättenabfällen*. Erstellt für Fa. Saubermacher Dienstleistungs AG, 26.07.2011, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.

Aldrian, A., Eggenbauer, P., Sarc, R. & Pomberger, R. (2016) *Metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts für verschiedene Elemente in Ersatzbrennstoffen*. In: Pomberger, R. et al. (Hrsg.) *Recy & DepoTech 2016 – Tagungsband zur 13. Recy & DepoTech-Konferenz, Leoben, Bd. 13, ISBN: 978-3-200-04777-8, S. 769-772.*

Aldrian, A., Ledersteger, A. & Pomberger, R. (2015) *Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF*. *Waste Management*, 36, S. 297-304.

Aldrian, A. & Pomberger, R. (2012) *Bestimmung der Gehalte an Polybromierten Biphenylen (PBB) und Polybromierten Diphenylethern (PBDE) in Bildschirmgehäusen*. Projektbericht, erstellt für Fa. Saubermacher Dienstleistungs AG, 22.10.2012, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.

Aldrian, A. & Pomberger, R. (2013) *Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils am Gesamtmetallgehalt ausgewählter Elemente in Werkstättenabfällen*. In: Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. (DGAW) (Hrsg.) *3. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft – Tagungsband, Stuttgart, ISBN: 978-3-9815546-0-1, S. 185-189.*

Aldrian, A., Raith, J., Höllen, D. & Pomberger, R. (2015) *Influence of chromium containing spinels in an electric arc furnace slag on the leaching behavior*. *The Journal of Solid Waste Technology and Management*, 41, 4, S. 357-365.

Aldrian, A., Sarc, R., Pomberger, R., Lorber, K.E. & Sipple, E.-M. (2016) *Solid recovered fuels in the cement industry – semi-automated sample preparation unit as a means for facilitated practical application*. *Waste Management & Research*, 34, 3, S. 254-264.

Aldrian, A., Wellacher, M. & Pomberger, R. (2015) *Development and validation of a new direct sampling method for coarse mono- and mixed waste fractions bound in bales*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95, 15, S. 1502-1522.

- ASI (Austrian Standards Institute) (1987) *ÖNORM ISO 7150-1 – Wasseruntersuchung – Bestimmung von Ammonium – Manuelle spektrophotometrische Methode*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1988) *ÖNORM ISO 8288 – Wasseruntersuchung – Bestimmung von Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium und Blei – Methoden der Flammen-Atomabsorptions-Spektrometrie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1988a) *ÖNORM M 6286 – Wasseruntersuchung – Bestimmung des Phenolindex – Spektrophotometrische Methoden mit 4-Aminoantipyrin nach Destillation*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1993) *ÖNORM EN 27888 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1994) *ÖNORM EN 903 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von anionischen oberflächenaktiven Substanzen durch Messung des Methylenblau-Index MBAS*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1997) *ÖNORM EN 932-1 – Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Probenahmeverfahren*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1997a) *ÖNORM EN ISO 11969 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Arsen – Atomabsorptionsspektrometrie (Hydridverfahren)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1997b) *ÖNORM EN ISO 13395 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1998) *ÖNORM EN ISO 10304-3 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie – Teil 3: Bestimmung von Chromat, Iodid, Sulfit, Thiocyanat und Thiosulfat*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (1999) *ÖNORM EN ISO 14911 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Kationen Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} und Ba^{2+} mittels Ionenchromatographie – Verfahren für Wasser und Abwasser*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2000) *ÖNORM EN ISO 14402 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Phenolindex mit der Fließanalytik (FIA und CFA)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2001) *ÖNORM EN ISO 9377-2 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Kohlenwasserstoff-Index – Teil 2: Verfahren nach Lösemittelextraktion und Gaschromatographie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2001a) *ÖNORM EN 13137 – Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sedimenten*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2002) *ÖNORM EN 13656 – Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss mittels Mikrowellengerät mit einem Gemisch aus Fluorwasserstoffsäure (HF), Salpetersäure (HNO_3) und Salzsäure (HCl) für die anschließende Bestimmung der Elemente im Abfall*. Wien.

- ASI (Austrian Standards Institute) (2002a) *ÖNORM EN 13657 – Charakterisierung von Abfällen – Aufschluss zur anschließenden Bestimmung des in Königswasser löslichen Anteils an Elementen in Abfällen*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2002b) *ÖNORM EN ISO 15682 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chlorid mittels Fließanalyse (CFA und FIA) und photometrischer oder potentiometrischer Detektion*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2003) *ÖNORM EN 12457-4 – Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit einer Korngröße unter 10 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2004) *ÖNORM EN 14345 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts mittels Gravimetrie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2004a) *ÖNORM EN ISO 15586 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen mittels Atomabsorptionsspektrometrie mit dem Graphitrohr-Verfahren*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2004b) *ÖNORM EN ISO 9562 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung absorbierbarer organisch gebundener Halogene (AOX)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2004c) *ÖNORM EN 14345 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehalts mittels Gravimetrie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2005a) *ÖNORM EN ISO 11732 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Ammoniumstickstoff – Verfahren mittels Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2005b) *ÖNORM EN 14039 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ mittels Gaschromatographie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2006) *ÖNORM EN 14899 – Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen – Rahmen für die Erstellung und Anwendung eines Probenahmeplans*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2006a) *ÖNORM EN 14039 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀ mittels Gaschromatographie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2007) *ÖNORM EN 14346 – Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes oder des Wassergehaltes*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2007a) *ÖNORM EN 14582 – Charakterisierung von Abfällen – Halogen- und Schwefelgehalt*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2007b) *ÖNORM EN 15309 – Charakterisierung von Abfällen und Böden – Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse*. Wien.

- ASI (Austrian Standards Institute) (2007c) *ÖVE/ÖNORM EN ISO/IEC 17025 – Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2008) *ÖNORM EN 15216 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Gesamtgehaltes an gelösten Feststoffen (TDS) in Wasser und Eluaten*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2008a) *ÖNORM EN ISO 17852 – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomfluoreszenzspektrometrie*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2009) *ÖNORM EN ISO 11885 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von ausgewählten Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ICP-OES)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2009a) *ÖNORM EN ISO 23913 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Chrom(VI) – Verfahren mittels Fließanalytik (FIA und CFA) und spektrometrischer Detektion*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2010) *ONR CEN/TS 15414-1 – Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung – Teil 1: Bestimmung des Gehaltes an Gesamtwasser mittels Referenzverfahren*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011) *ÖNORM S 2127 – Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von festen Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011a) *ÖNORM EN 15442 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011b) *ÖNORM EN 15443 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011c) *ÖNORM EN 15413 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Herstellung der Versuchsprobe aus der Laboratoriumsprobe*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011d) *ÖNORM EN 15414-3 – Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung – Teil 3: Wassergehalt in gewöhnlichen Analysenproben*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011e) *ÖNORM EN 15411 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Spurenelementen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V und Zn)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011f) *ÖNORM EN 15400 – Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des Brennwertes*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011g) *ÖNORM EN 15407 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N)*. Wien.

- ASI (Austrian Standards Institute) (2011h) *ÖNORM EN 15309 – Charakterisierung von Abfällen und Böden – Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durch Röntgenfluoreszenz-Analyse*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2011i) *ÖNORM EN 15408 – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Schwefel (S), Chlor (Cl), Fluor (F) und Brom (Br)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012) *ÖNORM S 2027-2 – Beurteilung von Abfällen aus der mechanisch-biologischen Behandlung – Teil 2: Stabilitätsparameter – Gasspendensumme im Inkubationstest (GS₂₁)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012a) *ÖNORM S 2027-4 – Beurteilung von Abfällen aus der mechanisch-biologischen Behandlung – Teil 4: Stabilitätsparameter – Atmungsaktivität (AT4)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012b) *ÖNORM EN 15935 – Schlamm, behandelter Bioabfall, Boden und Abfall – Bestimmung des Glühverlusts*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012c) *ÖNORM EN ISO 10523 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Wertes*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012d) *ÖNORM EN 16192 – Charakterisierung von Abfällen – Analyse von Eluaten*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012e) *ÖNORM EN ISO 14403-1 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Gesamtcyanid und freiem Cyanid mittels Fließanalytik (FIA und CFA) – Teil 1: Verfahren mittels Fließinjektionsanalyse (FIA)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012f) *ÖNORM S 2027-3 – Beurteilung von Abfällen aus der mechanisch-biologischen Behandlung – Teil 3: Stabilitätsparameter – Gasbildung im Gärttest (GB₂₁)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012g) *ÖNORM EN ISO 16265 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des Indexes von methylenblauaktiven Substanzen (MBAS) – Verfahren mittels kontinuierlicher Durchflussanalyse (CFA)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2012h) *ÖNORM EN ISO 12846 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Quecksilber – Verfahren mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) mit und ohne Anreicherung*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2014) *ÖNORM EN 14405 – Charakterisierung von Abfällen – Untersuchung des Elutionsverfahrens – Perkolationsprüfung im Aufwärtsstrom (unter festgelegten Bedingungen)*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2014a) *ONR CEN/TS 16023 – Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Brennwertes und Berechnung des Heizwertes*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2015) *ÖNORM EN 15002 – Charakterisierung von Abfällen – Herstellung von Prüfmengen aus der Laborprobe*. Wien.

- ASI (Austrian Standards Institute) (2015a) *ÖNORM EN 14997 – Charakterisierung von Abfällen – Untersuchung des Elutionsverhaltens – Einfluss des pH-Wertes auf die Elution bei kontinuierlicher pH-Wert-Kontrolle*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2016) *ÖNORM S 2126 – Grundlegende Charakterisierung von Aushubmaterial vor Beginn der Aushub- oder Abräumtätigkeit*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2016a) *ÖNORM EN ISO 10304-1 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2016b) *ÖNORM EN ISO 7027-1 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Trübung – Teil 1: Quantitative Verfahren*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2016c) *ÖNORM EN ISO 22155 – Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung flüchtiger aromatischer Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe und ausgewählter Ether – Statisches Dampfraum-Verfahren*. Wien.
- ASI (Austrian Standards Institute) (2017) *ÖNORM EN ISO 17294-2 – Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope*. Wien.
- AWG (Österreichische Bundesregierung) (2002) *Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 – AWG 2002)*. BGBl. I Nr. 102/2002 inkl. der letzten Änderung BGBl. I Nr. 163/2015.
- B (Burgenländische Landesregierung) (1991) *Burgenländische Klärschlamm- und Müllkompostverordnung*. LGBl. Nr. 82/1991.
- BAM (Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung) (2009) *Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien*. 5. Überarbeitete Auflage ST/SG/AC.10/11/Rev. 5. Vereinte Nationen New York/Genf (Deutsche Übersetzung 2015).
- Basler Übereinkommen (1993) *Basler Übereinkommen über die Kontrolle der grenzüberschreitenden Verbringung gefährlicher Abfälle und ihrer Entsorgung*. BGBl. Nr. 229/1993 inkl. der letzten Änderung BGBl. III Nr. 46/2010.
- Beckmann, M., Horeni, M., Scholz, R. & Rüppel, F. (2003) *Notwendigkeit der Charakterisierung von Ersatzbrennstoffen*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Ersatzbrennstoffe 3 – Immissions- und Gewässerschutz, Qualitätssicherung, Logistik und Verwertung, Deponierung der Schwerfraktion*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 213-230, ISBN: 3-935317-15-8.
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2001) *Kompostverordnung*. BGBl. II Nr. 292/2001.
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2002) *Abfallverbrennungsverordnung (AVV)*. BGBl. II Nr. 389/2002 inkl. der letzten Änderung BGBl. I Nr. 127/2013.

- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2003) *Abfallverzeichnisverordnung*. BGBl. II Nr. 570/2003 inkl. der letzten Änderung BGBl. II Nr. 498/2008).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2005) *Elektroaltgeräteverordnung (EAG-VO)*. BGBl. II Nr. 121/2005 inkl. der letzten Änderung BGBl. II Nr. 71/2016).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2008) *Deponieverordnung (DVO)*. BGBl. II Nr. 39/2008 inkl. der letzten Änderung BGBl. II Nr. 291/2016).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2008a) *Richtlinie für Ersatzbrennstoffe*. Wien.
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2012) *Recycling von Altholz in der Holzwerkstoffindustrie (RecyclingholzV)*. BGBl. II Nr. 160/2012).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2013) *Merkblatt „Grenzüberschreitende Verbringung und ordnungsgemäße Behandlung von Kunststoffabfällen mit verbotenen polybromierten Flammschutzmitteln (PBDE, PBB)“*. Jänner 2013, https://www.wko.at/Content.Node/Service/Umwelt-und-Energie/Abfall/Abfallverbringung--Export--Import-und-Durchfuhr-/ooe/S-ITU_130206_MB_Grenzueberschreitende_Verbringung_Kunststoff.pdf (Stand: 06.02.2017).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2015) *Recycling-Baustoffverordnung (RBV)*. BGBl. II Nr. 181/2015 inkl. der letzten Änderung BGBl. II Nr. 2090/2016).
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2017) *Bundesabfallwirtschaftsplan 2017 – Teil 1*. Entwurf (Stand: 17.05.2017), Wien.
- BMLFUW (Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft) (2017a) *Bundesabfallwirtschaftsplan 2017 – Teil 2*. Entwurf (Stand: 17.05.2017), Wien.
- Bock, R. (2001) *Handbuch der analytisch-chemischen Aufschlussmethoden*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, ISBN: 3-527-29791-X.
- Böcker, J. (1997) *Spektroskopie – Instrumentelle Analytik mit Atom- und Molekülspektrometrie*. Vogel Verlag und Druck GmbH & Co. KG, 1. Auflage, Würzburg, ISBN: 3-8023-1581-2.
- Buxbaum, I., Denner, M., Döberl, G., Nagl, C., Reisinger, H., Schneider, J. & Uhl, M. (2014) *Fachdialog LD- und EOS-Schlacke im Straßenbau – Endbericht*. Umweltbundesamt, Wien.
- CEN (European Committee for Standardization) (2006) *CEN/TR 15310-1 – Technical Report: Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 1: Guidance on selection and application of criteria for sampling under various conditions*. Brüssel, entspricht der ONR 2915310-1.

- CEN (European Committee for Standardization) (2006a) *CEN/TR 15310-2 – Technical Report: Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 2: Guidance on sampling techniques*. Brüssel, entspricht der ONR 2915310-2.
- CEN (European Committee for Standardization) (2006b) *CEN/TR 15310-3 – Technical Report: Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 3: Guidance on procedures for sub-sampling in the field*. Brüssel, entspricht der ONR 2915310-3.
- CEN (European Committee for Standardization) (2006c) *CEN/TR 15310-4 – Technical Report: Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 4: Guidance on procedures for sample packaging, storage, preservation, transport and delivery*. Brüssel, entspricht der ONR 2915310-4.
- CEN (European Committee for Standardization) (2006d) *CEN/TR 15310-5 – Technical Report: Characterization of waste – Sampling of waste materials – Part 5: Guidance on the process of defining the sampling plan*. Brüssel, entspricht der ONR 2915310-5.
- CEN (European Committee for Standardization) (2010) *CEN/TR 15412 – Technical Specification – Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an metallischem Aluminium*. Brüssel.
- CEN (European Committee for Standardization) (2015) *ONR CEN/TS 16800 – Anleitung zur Validierung physikalisch-chemischer Analyseverfahren*. Brüssel.
- Colliex, C. (2008) *Elektronenmikroskopie – Eine anwendungsbezogene Einführung*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart, Stuttgart, ISBN: 978-3-8047-2399-3.
- Cordeiro, F., Robouch, P., Linsinger, T. & de la Calle, B. (2012) *Determination of brominated flame retardants: a proficiency test*. Accreditation and Quality Assurance, 17, S. 439-444.
- Deans, I., Dimas, I. & Velis, C.A. (2016) *Modelling of Solid Recovered Fuel (SRF) Properties Based on Material Composition – Chloride Quality*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J., Thiel, S. (Hrsg.): Waste Management, 6. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 389-399, ISBN: 978-3-944310-29-9.
- Denner, M. & Kügler, I. (2006) *Erarbeitung eines Beprobungskonzeptes für Ersatzbrennstoffe – Projekt ERSA Endbericht*. Report Rep-0059, Umweltbundesamt, Wien, ISBN 3-85457-857-1.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1987) *DIN 38405-24 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Photometrische Bestimmung von Chrom(VI) mittels 1,5-Diphenylcarbaid*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1987a) *DIN 38409-1 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) – Bestimmung des Gesamttrockenrückstandes, des Filtrat-trockenrückstandes und des Glührückstandes*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1989) *DIN 38405-26 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Photometrische Bestimmung des gelösten Sulfids*. Berlin.

- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1993) *DIN EN 26777 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Nitrit – Spektrometrisches Verfahren*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1996) *DIN 38414-20 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Schlamm und Sedimente (Gruppe S) – Teil 20: Bestimmung von 6 polychlorierten Biphenylen (PCB)*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (1997) *DIN EN 1484 – Wasseranalytik – Anleitungen zur Bestimmung des gesamten Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2002) *DIN 53804-1 – Statistische Auswertungen – Teil 1: Kontinuierliche Merkmale, inklusive Berichtigung 1 (2002) und Berichtigung 2 (2007)*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2008) *DIN 32645 – Chemische Analytik – Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenzen unter Wiederholbedingungen – Begriffe, Verfahren, Auswertung*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2011) *DIN 38407-39 – Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) – Teil 39: Bestimmung ausgewählter polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) – Verfahren mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (GC-MS)*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2015) *DIN ISO 22743 – Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Sulfat – Verfahren mittels kontinuierlicher Fließanalytik (CFA)*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2016) *DIN 54385 – Feste Sekundärbrennstoffe – Gewinnung repräsentativer Analysenproben aus heterogenen Stoffen mit geringer Schüttdichte nach der Pressbohrmethode*. Berlin.
- DIN (Deutsches Institut für Normung) (2016a) *DIN 54388 – Feste Sekundärbrennstoffe – Bestimmung des wasserlöslichen Gehaltes an Chlorid, Natrium und Kalium über die Pressflüssigkeit nach der Pressmethode*. Berlin.
- EDM (Elektronisches Datenmanagement) (2017) *Gesamtliste - 5544: Liste von in der Deponieverordnung 2008 angeführten Aufschluss- und Auslaug-Methoden*. EDM-Portal, https://secure.umweltbundesamt.at/edm_portal/redaList.do?seqCode=r3eccck3593my5&entireLsq=true (Stand: 03.02.2017).
- Eggenbauer, P.H.-G.W. (2015) *Bestimmung des metallisch vorliegenden Anteils ausgewählter Elemente am Gesamtmetallgehalt in Ersatzbrennstoffen*. Bachelorarbeit am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.
- Ellison, S.L.R. & Williams, A. (2012) *EURACHEM/CITAC Guide CG 4 – Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. 3rd edition.
- EU (Europäische Union) (2008) *Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der*

- Verordnung (EG) Nr. 1907/2006*. Amtsblatt der europäischen Union, L353/1, 31.12.2008.
- EU (Europäische Union) (2011) *Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten (RoHS-Richtlinie)*. Amtsblatt der Europäischen Union L 174/88.
- EU (Europäische Union) (2014) *Delegierte Richtlinie (EU) 2015/863 der Kommission vom 31. März 2015 zur Änderung von Anhang II der Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates hinsichtlich der Liste der Stoffe, die Beschränkungen unterliegen*. Amtsblatt der Europäischen Union L 137/10.
- EU (Europäische Union) (2015) *Richtlinie 2011/65/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 8. Juni 2011 zur Beschränkung der Verwendung bestimmter gefährlicher Stoffe in Elektro- und Elektronikgeräten*. Amtsblatt der Europäischen Union L 174/88.
- EUROLAB Deutschland (2006) *Leitfaden zur Ermittlung von Messunsicherheiten bei quantitativen Prüfergebnissen*. Technischer Bericht 2/2006, Deutsche Ausgabe des EUROLAB Technical Report 1/2006 Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Berlin.
- FBU (Fachbeirat Bodenuntersuchung) (2014) *Methodensammlung Boden-/Altlastenuntersuchung*. Version 1.0, 4. Juni 2014, https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/methosa_b_oal_v1.pdf (Stand: 02.02.2017).
- Funk, W., Dammann, V. & Donnevert, G. (2005) *Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie – Anwendungen in der Umwelt-, Lebensmittel- und Werkstoffanalytik, Biotechnologie und Medizintechnik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2., 2. Auflage, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31112-5.
- Geißler, G., Ciocea, Al. & Raiger, T. (2014) *Baustoffliche Verwertung und Umweltverträglichkeit von Elektroofenschlacke – Langzeitstudie am Beispiel der B16*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 353-363, ISBN: 978-3-944310-11-4.
- Grech, H. (2013) *Ersatzbrennstoffe und das Abfallende – Praxisleitfaden zur Umsetzung der Abfallverbrennungsverordnung – inkl. Kommentar zur Anwendung der österreichischen und europäischen Normen*. 1. Auflage, Austrian Standards plus Publishing, Wien, ISBN: 978-3-85402-288-6.
- Harris, D.C. (2014) *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN: 978-3-642-37787-7.
- Hein, H. & Kunze, W. (2004) *Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie – Von der Laborgestaltung bis zur Dateninterpretation*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, ISBN: 3-527-28743-4.

- Höllen, D. & Pomberger, R. (2014) *Mineralogie und Auslaubarkeit von Stahlwerksschlacken*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 377-385, ISBN: 978-3-944310-11-4.
- ISO (International Organization for Standardization) (1989) *ISO 9297 – Water quality – Determination of chloride – Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)*. Genf.
- ISO (International Organization for Standardization) (2005) *ISO 18412 – Water quality – Determination of chromium (VI) – Photometric method for weakly contaminated water*. Genf.
- ISO (International Organization for Standardization) (2013) *ISO/TS 17379-2 – Water quality – Determination of selenium – Part 2: Method using hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS)*. Genf.
- ISO (International Organization for Standardization) (2016) *ISO 21748 – Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty evaluation*. Zurückziehung April 2017, Genf.
- JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology) (2008) *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement*. GUM 1995 with minor corrections, corrected version, Frankreich.
- K (Kärntner Landesregierung) (2000) *Kärntner Klärschlamm- und Kompostverordnung – K-KKV*. LGBl. Nr. 74/2000 inkl. der letzten Änderung LGBl. Nr. 5/2004.
- Kim, Y.R., Harden, F.A., Toms, L.-M.L. & Norman, R.E. (2014) *Health consequences of exposure to brominated flame retardants: A systematic review*. *Chemosphere*, 106, S. 1-19.
- Knapp, G. & Gössler, W. (2011) *Skriptum zur Lehrveranstaltung „Instrumentelle Analytik“*. Vorlesung CHE.141, Sommersemester 2011, Technische Universität Graz.
- Król, S., Zabiegała, B. & Namieśnik, J. (2012) *PBDEs in environmental samples: Sampling and analysis*. *Talanta*, 93, S. 1-17.
- Kromidas, S. (2011) *Handbuch Validierung in der Analytik*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA2., 2. Auflage, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32938-0.
- LAfUBW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (1996) *Literaturstudie – Vor-Ort-Analytik*. 1. Auflage, Karlsruhe.
- LAfUBW (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg) (2001) *Handlungsempfehlungen zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik*. 1. Auflage, Karlsruhe, ISSN: 1437-0158.
- Lorber, K.E. (2011) *Skriptum zur Vorlesung „Angewandte Umweltanalytik“*. Wintersemester 2011/2012, Montanuniversität Leoben.
- Lorber, K.E., Sarc, R. & Aldrian, A. (2012) *Design and quality assurance for solid recovered fuel*. *Waste Management & Research*, 30, 4, S. 370-380.

- Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H. & Krysell, M. (2012) *NT TECHN REPORT 537 – Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories*. Edition 3.1, Nordic Innovation, Oslo.
- Mauschitz, G. (2016) Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie – Berichtsjahr 2015. Vereinigung der österreichischen Zementindustrie, Wien.
- Mocker, M. & Faulstich, M. (2014) *Baustoffliche Verwertung und Umweltverträglichkeit von Elektroofenschlacke – Langzeitstudie am Beispiel der B16*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 365-375, ISBN: 978-3-944310-11-4.
- NÖ (Niederösterreichische Landesregierung) (2005) *NÖ Klärschlammverordnung*. LGBl. 6160/2-0 inkl. der letzten Änderung LGBl. 6160/2-5.
- OÖ (Oberösterreichische Landesregierung) (2006) *OÖ Klärschlammverordnung*. LGBl. Nr. 62/2006.
- Osberghaus, U. (1994) *Abfall*. In: Stoeppler, M (Hrsg.) Probennahme und Aufschluss: Basis der Spurenanalytik. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN: 3-540-57491-3.
- Petrozzi, S. (2010) *Instrumentelle Analytik – Experimente ausgewählter Analyseverfahren*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, ISBN: 978-3-527-32484-2.
- Pomberger, R. (2008) *Entwicklung von Ersatzbrennstoff für das HOTDISC-Verfahren und Analyse der abfallwirtschaftlichen Relevanz*. Dissertation am Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.
- Pomberger, R., Aldrian, A. & Sarc, R. (2015) Grenzwerte – Technische Sicht zur rechtlichen Notwendigkeit. Jahrbuch "Abfallwirtschaftsrecht 2015" (Hrsg.: Piska, C. & Lindner, B.), NWV Neuer wissenschaftlicher Verlag GmbH, ISBN: 978-3-7083-1037-4, S. 269-299.
- Pomberger, R. & Sarc, R. (2014) *Use of Solid Recovered Fuels in the Cement Industry*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J., Thiel, S. (Hrsg.): Waste Management, 4. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 471-488, ISBN: 978-3-944310-15-2.
- PTS (Papiertechnische Stiftung) (2017) *Quality monitoring of recovered paper – PTS Paper Bale Sensor*. http://www.ptspaper.com/fileadmin/PTS/PTSPAPER/02_Produnkte/Dokumente/PBS_mini_engl.pdf (Stand: 08.02.2017).
- Rahman, F., Langford, K.H., Scrimshaw, M.D. & Lester, J.N. (2001) *Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants*. The Science of the Total Environment, 275, S. 1-17.
- Ramsey, M.H. & Ellison, S.L.R. (2007) *EURACHEM/EUROLAB/CITAC/Nordtest/AMC Guide: Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches*. 1st edition, ISBN: 978 0 948926 26 6.
- Retsch GmbH (2017) *Offizielle Internetseite – Produkte zur Zerkleinerung*. <http://www.retsch.de/de/produkte/zerkleinern>, Stand 20.01.2017.
- Rotter, S., Kost, T., Bilitweski, B., Kock, O., Seeger, H & Urban, A. (2003) *Abfallanalysen – Anwendung, Probleme und neue Wege für die Praxis*. Müll und Abfall, 9, S. 438-454.

- Rump, H.H. & Scholz, B. (1995) *Untersuchung von Abfällen, Reststoffen und Altlasten: Praktische Anleitung für chemische, physikalische und biologische Methoden*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, ISBN: 3-527-28754-X.
- S (Salzburger Landesregierung) (2002) *Salzburger Klärschlamm-Bodenschutzverordnung*. LGBl. Nr. 85/2002 inkl. der letzten Änderung LGBl. Nr. 74/2016.
- Sarc, R. (2010) *Stoffflussanalyse einer Splittinganlage für gefährliche Abfälle*. Masterarbeit, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.
- Sarc, R. (2015) *Herstellung, Qualität und Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen zur Erreichung der 100%-igen thermischen Substitution in der Zementindustrie*. Dissertation, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben.
- Sarc, R. & Aldrian, A. (2011) *Report Part A – Recommendation on the Development of a Sampling Plan and its Implementation for AFR at a Cement Plant*. Erstellt für Fa. Holcim (Slovensko) a.s., 18.07.2011, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.
- Sarc, R. & Aldrian, A. (2012) *Report – Classification of Hot Disc Material Sieving Analysis*. Erstellt für Fa. Holcim (Slovensko) a.s., 02.05.2012, Institut für nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik, Montanuniversität Leoben.
- Sarc, R. & Lorber, K.E. (2013) *Production, quality and quality assurance of Refuse Derived Fuels (RDFs)*. Waste Management, 33, S. 1825-1834.
- Sarc, R., Lorber, K.E. & Pomberger, R. (2016) *Manufacturing of Solid Recovered Fuels (SRF) for Energy Recovery Processes*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J., Thiel, S. (Hrsg.): Waste Management, 6. TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 401-416, ISBN: 978-3-944310-29-9.
- Schade-Dannewitz, S., Poerschke J. & Döring, S. (2009) *Pressbohrmethode – eine Methode zur Entnahme von Analysenproben aus Ersatzbrennstoffen*. Müllhandbuch, 1666, Erich Schmidt Verlag, Berlin, S. 1-23.
- Schwedt, G. (1995) *Mobile Umweltanalytik: Schnelltestverfahren und Vor-Ort-Messtechniken*. Vogel Verlag und Druck GmbH, Würzburg, ISBN: 3-8023-1529-4.
- Schwedt, G. (2008) *Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2. Auflage, Weinheim, ISBN: 978-3-527-31206-1.
- ST (Steiermärkische Landesregierung) (2007) *Steiermärkische Klärschlammverordnung 2007*. LGBl. Nr. 89/2007 inkl. der letzten Änderung LGBl. Nr. 94/2007.
- T (Tiroler Landesregierung) (2002) *Tiroler Feldschutzgesetz 2000*. LGBl. Nr. 56/2002 inkl. der letzten Änderung LGBl. Nr. 130/2013.
- Thomé-Kozmiensky, K. (2014) *Konkurrierende Aspekte im Umweltschutz*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) Mineralische Nebenprodukte und Abfälle – Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen, TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky, Neuruppin, S. 3-9, ISBN: 978-3-944310-11-4.

- Tschöpel, P. (1994) *Fehlerquellen beim Aufschluss*. In: Stoeppler, M (Hrsg.) *Probennahme und Aufschluss: Basis der Spurenanalytik*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, ISBN: 3-540-57491-3.
- Vo (Vorarlberger Landesregierung) (1997) *Verordnung der Landesregierung über die Ausbringung von Klärschlamm*. LBGI. Nr. 75/1997 inkl. der letzten Änderung LGBl. Nr. 27/2002.
- Wellacher, M., Aldrian, A. & Pomberger R. (2016) *Neue Methode zur Beprobung von Abfällen in Ballen*. In: Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) *Recycling und Rohstoffe*. Bd. 9, München, ISBN: 978-3-944310-27-5, S. 621-632.

8.2 Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
<	Vergleichszeichen (Kleiner-als-Zeichen)
>	Vergleichszeichen (Größer-als-Zeichen)
°C	Grad Celsius
2D	Zweidimensional
a	Jahr
Al	Aluminium
AMA	Advanced Mercury Analyzer
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
As	Arsen
ASE	beschleunigte Lösemittelextraktion (accelerated solvent extraction)
ASI	Austrian Standards Institute
ASN	Abfallschlüsselnummer
ASTM	American Society for Testing and Materials
AT ₄	Atmungsaktivität nach 4 Tagen
AVAW	Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft
AVV	Abfallverbrennungsverordnung
AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
B	Burgenländische Landesregierung
B(OH) ₃	Borsäure
Ba	Barium
BBP	Butylbenzylphthalat
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
BSE	rückgestreute Elektronen (backscattered electrons)
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
bzw.	beziehungsweise
C	Kohlenstoff
Ca	Calcium

ca.	circa
Cd	Cadmium
CEN	Europäisches Komitee für Normung
Co	Cobalt
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CV-AAS	Kaltdampfatomabsorptionsspektrometer
d.h.	das heißt
d ₉₅	95 % Perzentil der Partikelgröße
DBP	Dibutylphthalat
DEHP	Di(2-ethylhexyl)phthalat
DIBP	Diisobutylphthalat
DIN	Deutsches Institut für Normung
DOC	Gelöster organisch gebundener Kohlenstoff
EBS	Ersatzbrennstoff
EDM	Elektronisches Datenmanagement
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse
EN	Europäisches Normungsinstitut
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
etc.	et cetera
EU	Europäische Union
FAAS	Flammenatomabsorptionsspektrometer
FBU	Fachbeirat Bodenuntersuchung
Fe	Eisen
GB ₂₁	Gasbildungspotential nach 21 Tagen
GC-ECD	Gaschromatographie gekoppelt mit Elektroneneinfangdetektor
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (auch: GC/MS)
Gew.-%	Gewichtsprozent
GFAAS	Graphitrohratomabsorptionsspektrometer
GS ₂₁	Gasspendensumme nach 21 Tagen
GUM	Guide to the expression of uncertainty in measurement
GV	Glühverlust
H	Wasserstoff
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCl	Salzsäure
HClO ₄	Perchlorsäure
HD	HotDisc
HDPE	High Density Polyethylen
HF	Flusssäure
Hg	Quecksilber
HNO ₃	Salpetersäure
H _o	Brennwert

H _u	Heizwert
Hydrid-AAS	Hydridatomabsorptionsspektrometer
ICP-MS	Massenspektrometrie gekoppelt mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ISO	International Organization for Standardization
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology
K	Kärntnerische Landesregierung
kg	Kilogramm
km	Kilometer
L/S	Flüssigkeits-Feststoffverhältnis (Liquid-Solid-Ratio)
LAfUBW	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
LDPE	Low Density Polyethylen
LHKW	Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe
M.-%	Massenprozent
m ³	Kubikmeter
MB	Main Burner
MBAS	Methylenblauaktive Substanzen
MCF	Mittelkalorische Fraktion
Mg	Magnesium
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
MJ	Mega-Joule
mm	Millimeter
Mn	Mangan
Mo	Molybdän
m _{QSTP}	Masse einer qualifizierten Stichprobe
N	Stickstoff
Ni	Nickel
NÖ	Niederösterreichische Landesregierung
O	Sauerstoff
ÖNORM	Österreichische Norm
OÖ	Oberösterreichische Landesregierung
OS	Originalsubstanz
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
Pb	Blei
PBB	Polybromierte Biphenyle
PBDE	Polybromierte Diphenylether
PC	Personal Computer
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PET	Polyethylenterephthalat
POPs	Persistent Organic Pollutants
PP	Polypropylen
ppm	parts per million

PS	Polystyrol
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTS	Papiertechnische Stiftung
PVC	Polyvinylchlorid
qSTP	qualifizierte Stichprobe
RAL	Reichs-Ausschuss für Lieferbedingungen
RBV	Recyclingbaustoffverordnung
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Reflexionselektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RoHS	Restriction of Hazardous Substances
S	Salzburger Landesregierung
s.	siehe
Sb	Antimon
SE	Sekundärelektronen
Se	Selen
SEM	Rasterelektronenmikroskop
SFE	Superkritische Flüssigextraktion
Si	Silizium
SiO ₂	Siliziumdioxid
Sn	Zinn
SRF	Solid Recovered Fuel
SRM	Standard Reference Material
ST	Steiermärkische Landesregierung
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie
STP	Stichprobe
T	Tiroler Landesregierung
t	Tonnen
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
Ti	Titan
TM	Trockenmasse
TOC	Total organic carbon (Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)
TS	Trockensubstanz
TV	Television
u.a.	unter anderem
u.v.m.	und viele(s) mehr
usw.	und so weiter
V	Vanadium
v.a.	vor allem
V1-V8	Veröffentlichungen 1 bis 8
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vgl.	vergleiche
Vo	Vorarlberger Landesregierung

w% _{DM}	Gewichtsprozent bezogen auf die Trockenmasse
WDX	wellenlängendispersive Röntgenanalyse
WG	Wassergehalt
XRF	X-Ray Fluorescence
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil
Zn	Zink

8.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Abfallgruppen bzw. Abfallarten der gegenständlichen Dissertation (Zuordnung nach Abfallverzeichnisverordnung (BMLFUW, 2003)).	4
Tabelle 2: Zutreffende Gesetze, zutreffende Verordnungen bzw. Richtlinien für die einzelnen im Zuge der Dissertation untersuchten Materialien.	36
Tabelle 3: Grenzwerte für Zementwerke gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002).	37
Tabelle 4: Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion, die für die Herstellung von Asphaltmischgut verwendet werden (BMLFUW, 2015).	37
Tabelle 5: Vorgaben zur Berechnung der Probenanzahl und Probenmindestmengen verschiedener Verordnungen bzw. Normen (STP: Stichprobe; qSTP: qualifizierte Stichprobe).	43
Tabelle 6: Übersichtsschema für die Zerkleinerung nach dem Aspekt der Probenbeschaffenheit (nach: Retsch, 2017; ASI, 2015; Lorber, 2011).	47
Tabelle 7: Übersichtsschema für die Probenverjüngung nach dem Aspekt der Probenbeschaffenheit (ASI, 2015; ASI, 2011b).	50
Tabelle 8: Übersicht der einzelnen Aufschlussarten (nach: Schwedt, 2008; Hein & Kunze, 2004).	52
Tabelle 9: Anzuwendende Bestimmungsmethoden für die Bestimmung der Gesamtgehalte gemäß Deponieverordnung und Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2008; BMLFUW, 2015; EDM, 2017).	63
Tabelle 10: Anzuwendende Bestimmungsmethoden für die Bestimmung der Eluatgehalte gemäß Deponieverordnung und Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2008; BMLFUW, 2015; EDM, 2017; ASI, 2012d).	64
Tabelle 11: Anzuwendende Bestimmungsmethoden gemäß Abfallverbrennungsverordnung (BMLFUW, 2002).	66
Tabelle 12: Qualitätskriterien und Einsatzbereiche für feste Ersatzbrennstoffe (Pomberger & Sarc, 2014).	99
Tabelle 13: Gegenüberstellung der Ergebnisse der untersuchten Elektroofenschlacke mit den Grenzwerten der Recyclingbaustoffverordnung (BMLFUW, 2015) für Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion.	140

8.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Übersicht für die Problematik zum Thema Grenzwert – Gründe, Voraussetzungen und Auswirkungen.	5
Abbildung 2: Einzelne Komponenten eines Analysenverfahrens (nach Schwedt, 1995).	6
Abbildung 3: Beitrag der Probenahme, Probenvorbereitung und der Analytik zum Gesamtfehler eines Analysenverfahrens, modifiziert nach (Hein & Kunze, 2004).	7
Abbildung 4: Übersicht der gesetzlichen Rahmenbedingungen für feste Abfälle in Österreich für ausgewählte Bereiche.	8
Abbildung 5: Übersichtsschema – Thematik Grenzwert als Verbindungselement zwischen den Veröffentlichungen (V 1 bis V 8) der vorliegenden Dissertation.	9
Abbildung 6: Aufbau der vorliegenden Dissertation und Zuordnung der Veröffentlichungen (V 1 bis V 8) zu den einzelnen Themenfeldern.	35
Abbildung 7: Übersichtsschema für die Probenahme eines Abfallhaufens und die Bezeichnung der Proben aus den einzelnen Prozessschritten (in Anlehnung an (Osberghaus, 1994) und ÖNORM S 2127 (ASI, 2011)).	41
Abbildung 8: Übersichtsschema für die einzelnen Schritte der Probenaufbereitung (in Anlehnung an ÖNORM EN 15002 (ASI, 2015)).	46
Abbildung 9: Verjüngungsverfahren: Aufkegeln und Vierteln (links oben) (ASI, 2011b), Riffelteilen (rechts oben) (CEN, 2006b), Mischen eines Streifens (links unten) (ASI, 2011b), Rotationsprobenteiler (rechts unten) (CEN, 2006b).	49
Abbildung 10: Manuelle Teilung in Einzelproben (ASI, 2011b).	49
Abbildung 11: 1.: Prinzip der Entstehung von Röntgenstrahlung (A) und Auger-Elektronen (B) bei der RFA; 2.: Anordnung der Gerätebestandteile bei energiedispersiver (links) und wellenlängendispersiver (rechts) RFA (Böcker, 1997).	58
Abbildung 12: Aufbau und Funktionsweise eines Halbleiterdetektors (Schwedt, 2008).	59
Abbildung 13: Schematischer Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Colliex, 2008). ...	60
Abbildung 14: Folgereaktionen eines auf eine feste Probe einfallenden Elektronenstrahls, R: Rückgestreute Elektronen; S: Sekundärelektronen; X: Charakteristische Röntgenstrahlung; A: Auger-Elektronen (Colliex, 2008).	61
Abbildung 15: Apparatur für die Pressbohrmethode (1 Füllöffnung für Probematerial, 2 Sammelschale für Pressflüssigkeit, 3 Bohrlöcher für die Entnahme von Teilproben, 4 Bohrungen für den Austritt der Pressflüssigkeit, 5 Abführung der Pressflüssigkeit) (DIN, 2016).	73
Abbildung 16: Funktionsweise des HotDisc-Systems (Pomberger, 2008).	113
Abbildung 17: Einteilung der Qualitäten von festen Ersatzbrennstoffe in Abhängigkeit der Partikelgröße und des Heizwertes (Sarc, 2015).	152
Abbildung 18: Mehrstufiger Aufbereitungsprozess von Ersatzbrennstoffen (Sarc & Lorber, 2013).	153
Abbildung 19: Mittlerer metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts in MB-Material.	174
Abbildung 20: Mittlerer metallisch vorliegender Anteil des Gesamtmetallgehalts in HD-Material (oben) und Werkstättenabfällen (unten); Fehlerbalken in der unteren Grafik entsprechen der Standardabweichung.	175