



PROTOKOLL UMWELTECHNIK

V1 - Thermische Abfallbehandlung

Gruppe 1.2 (BCUT3)

Teilnehmer:

Christoph Hecht
Willy Messerschmidt
Roman-Luca Zank

Protokollführer:

Roman oder Willy
email@stud.hs-merseburg.de

Datum der Versuchsdurchführung:

05.11.2019 & 19.11.2019

Abgabedatum:

00.00.2019

Merseburg den 4. Januar 2020

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	2
Tabellenverzeichnis	3
1 Aufgabenstellung	4
2 Geräte und Chemikalien	5
3 Durchführung	6
4 Ergebnisse	8
4.1 Bestimmung der totalen Kohlenstoffgehalte	9
4.1.1 Bestimmung des Carbonat- und des TIC-Gehaltes	9
4.1.2 Bestimmung des TC	13
4.1.3 Bestimmung des TOC	13
4.2 Bestimmung von Brenn- und Heizwert	14
5 Diskussion	16
6 Fehlerbetrachtung	21
Literaturverzeichnis	23
Anhang	23

Abbildungsverzeichnis

4.1	Daten zum TIC	10
4.2	Messkurve 1 für Kalibrierung mit CaCO_3	11
4.3	Messkurve 2 für Kalibrierung mit CaCO_3	11
4.4	Messkurve für Müllprobe 1	11
4.5	Messkurve für Müllprobe 2	12
4.6	Kalibrierkurve zur Bestimmung des Carbonatgehaltes der Müllprobe II	12
4.7	TC der Blindprobe, der originalen und der vorbehandelten Abfallprobe	13
4.8	Daten zu den Kohlenstoffgehalten der originalen Abfallprobe II	13
5.1	Darstellung eines Hausmülls durch unterschiedliche Stoffgruppen und deren Aufteilung auf die Komponenten Wasser, Inertstoff, Kunststoff und sonstigen organischen Komponenten	18

Tabellenverzeichnis

4.1	Messwerttabelle für den Praktikumsversuch Thermische Abfallbehandlung - Grundlagen	8
4.2	Daten zu Trockensubstanz, Wassergehalt, Glühverlust und Inertstoffgehalt der Müllprobe 2	15
5.1	Elementgehalte von Restabfall und ausgewählter Fraktionen	17
5.2	Tabellenausschnitt mit Heizwerten üblicher Brennstoffe	19

1 Aufgabenstellung

Im Versuch 1 „Thermische Abfallbehandlung“ wird eine der vorliegenden Abfallproben gewählt und nach Asche-, Chlor- und insbesondere Kohlenstoffgehalt charakterisiert.

Der gesamte Versuch teilt sich dabei in zwei Versuchsteile. Im ersten Versuchsteil erfolgt die Kalibrierung des TIC-Moduls und die Bestimmung des Carbonatgehaltes in der Probe. Im zweiten Versuchsteil wird dann über Totalverbrennung in einer Brennkammer der thermisch vollständig zersetzte Abfall bilanziert.

Besonders im Fokus steht in diesem Versuch die Plausibilität der Messwerte mit deren Interpretation, sowie die Fehleranfälligkeit mit Vor- und Nachteilen der einzelnen Messmethoden.

2 Geräte und Chemikalien

Geräte:

- TIC-Modul
- CO_2 -Detektor
- PC mit Detektorsoftware
- Magnetrührer mit Heizplatte
- Analysewaage
- Trockenschrank
- Brennkammer (EA4000 Analytik Jena AG)
- Erlenmeyerkolben (min. 50 mL, Schliff NS/29)
- Keramiktiegel (25 mL und 50 mL)
- Löffelspatel

Proben/Chemikalien:

- Müllprobe: Müll I
- destilliertes Wasser
- Schliff fett
- 30-40%ige Phosphorsäure
- Natronlauge ($c_{NaOH} = 11 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$)

3 Durchführung

Der Versuch 1 teilt sich in zwei Versuchsabschnitte bei denen eine Müllprobe anhand von Chlor-, Asche- und Kohlenstoffgehalt charakterisiert wird. In diesem Versuch wurde „Müll I“ als Abfallprobe gewählt.

Der erste Versuchsteil erfolgt am Arbeitsplatz des TIC-Moduls. Er beschäftigt sich lediglich mit der Kalibrierung des TIC-Moduls, sowie der Bestimmung des Carbonatgehaltes in der jeweiligen Müllprobe.

In diesem Versuchsabschnitt wird ca. 1g der Müllprobe im Erlenmeyerkolben abgewogen. Da die Probe „Müll I“ sehr grobes und trockenes Material enthält, wird mit das Substrat mit destilliertem Wasser benetzt um eine bessere Durchmischbarkeit der Probe zu garantieren. In Folge dessen wird der Rührfisch zugegeben und der Erlenmeyer am Hals mit etwas Schliff Fett versehen. Ist dies erfolgt so kann der Erlenmeyerkolben in das TIC-Modul eingespannt werden. Der Kolben steht dann auf einer auf 80°C vorgewärmten Rührheizplatte. Das Schliff Fett sollte an diesem Punkt ein entweichen des zugeführten Trägergases über den Erlenmeyerkolbenhals verhindern. Trägergas ist in diesem Versuch Sauerstoff, welcher einen konstanten Trägerfluss von $16 \frac{\text{L}}{\text{h}}$ einzuhalten hat. Spätestens an diesem Punkt werden der mit dem Computer verbundene CO_2 -Detektor und Rührer eingeschaltet.

Nach diesen Vorbereitungen kann die Messung mittels CO_2 -Detektor über die Software am Computer gestartet werden. Es wird dabei den Anweisungen der Software folge geleistet und nach dem die Software die Basislinie gefunden hat, die Säure zum Austreiben der Carbonate zugesetzt. Dies erfolgt mit einer Hand-Dosier-Pumpe, welche über ein zwischengeschaltetes Ventil und einem Schlauch mit dem Erlenmeyerkolben und dem Phosphorsäurebehälter verbunden ist. Nach der Dosierung von zwei mal 5 mL Säure wird das zum Erlenmeyerkolben geöffnete Ventil sofort wieder geschlossen. Ab diesem Punkt wird nun gewartet bis die Software ihre Messung beendet und die Fläche unter dem erzeugten Graphen integriert hat. Start- und Endpunkt der Integration müssen möglicher Weise manuell korrigiert werden.

Diese Vorgehensweise bleibt für jegliche Müll- und Carbonatproben gleich und mit den erzeugten Ergebnissen kann dann ein Rückschluss auf den TIC-Gehalt in der jeweiligen Müllprobe gezogen werden. In diesem Fall erfolgte lediglich eine Dreifachbestimmung der reinen Carbonatproben, das sich schon nach dem zweiten Messen eine genaue Kalibrierung errechnen ließ.

Im Nachhinein wird die verbliebene Phosphorsäure in der TIC-Abfallprobe mit 15 mL Natronlauge neutralisiert.

Es wird das Leergewicht zweier Keramiktiegel bestimmt. Die zuvor analysierte Abfallprobe wird mitsamt der Flüssigkeit in einen der beiden Keramiktiegel umgefüllt. In den anderen werden ca. 3g der originalen Abfallprobe eingewogen. Beide Tiegel werden beschriftet und anschließend für 14 Tage in den Trockenschrank gestellt.

Der zweite Versuchsteil beginnt mit der Vorbereitung der Probenräger für das Verbrennungssystem EA4000. Die Kermikschiffchen werden einzeln gewogen, mit etwas gebranntem Kalk bedeckt um das Anhaften der Asche oder Schlacke beim Glühen zu unterbinden, erneut einzeln gewogen und im Anschluss vorsichtig entweder mit dem originalen Abfall oder mit der getrockneten Abfallprobe beladen welche aus dem ersten Versuchsteil überführt wurde. Ein Schiffchen wird nicht mit Abfall beladen und zur Ermittlung der Blindwertkorrektur nur mit dem gebrannten Kalk analysiert. Es stehen jetzt 3 fertige Probenräger zur Analyse bereit. Zur Vorbehandlung des Abgases werden zwei Waschflaschen mit je 80 mL einer 0,1 molaren Salpetersäure befüllt und an die Apparatur angeschlossen. Es ist auf den Dichtsitz der Dichtungen im Schraubdeckel Obacht zu geben.

Als erste Probe ist das Schiffchen mit dem gebrannten Kalk zur Blindwertkorrektur in das Probenrack einzulegen und die Messung am Computer zu starten. Die Waschflüssigkeit muss nach diesem Durchgang nicht getauscht werden, weil dem reinen Kalk kein Schwefel oder Chlor entweichen sein kann. Es folgt der zweite Durchgang mit einer Abfallprobe. Nach dieser sind die Waschflaschen in ein gemeinsames Gefäß zu entleeren und das Gefäß zur weiteren Analyse beschriftet zur Seite zu stellen. Die Waschflaschen werden wie beim ersten Mal mit je 80 mL einer 0,1 molaren Salpetersäure befüllt und wieder korrekt angeschlossen. Die letzte Abfallprobe kann dem Verbrennungssystem jetzt zugeführt werden. Die Messung wird gestartet und deren Verlauf abgewartet. Die Waschflüssigkeit wird wiederum entnommen. Sobald die Probenräger erkaltet sind kann das darauf befindliche Material entsorgt werden.

CHRISTOPH BITTE DIE TITRATION

4 Ergebnisse

Tab. 4.1: Messwerttabelle für den Praktikumsversuch Thermische Abfallbehandlung
- Grundlagen

Daten	Einheit	Vorher	Nachher
Masse Tiegel (TIC-Probe)	g	45,717	53,0574
Masse TIC-Probe	g	38,717	7,340
Masse Tiegel (original Abfall)	g	28,4613	29,0690
Masse original Abfall (zur Trocknung)	g	2,976	2,878
Trockensubstanz original Abfall	Ma.-%	96,71%	
Masse org. Abfall (zur Verbrennung)	g	2,878	2,203
org. Trockensubstanz original Abfall	Ma.-%	18,96%	
Messung TIC		Masse [g]	Messergebnis $\left[\frac{\mu V}{min}\right]$
Abfallprobe 1 für TIC-Messung		0,994	40329,7
Kalibrierpunkt 1 ($CaCO_3$)		0,0618	33472,8
Kalibrierpunkt 2 ($CaCO_3$)		0,073	37642,8
Abfallprobe 2 für TIC-Messung		0,999	55644,0
Messung TC & Cl		Masse [g]	Messergebnis $\left[\frac{g}{kg}\right]$
TC Blindwert (z.B. gebrannter Kalk)		0,2343	4,11
TC orig. Abfall (nach Trocknung)		0,0790	274,26
TC TIC-Mischprobe (nach Trocknung)		0,4749	43,85
Chlorgehalt orig. Abfall (80 mL aus 160 mL)		-	0,855 (0,085%)

4.1 Bestimmung der totalen Kohlenstoffgehalte

4.1.1 Bestimmung des Carbonat- und des TIC-Gehaltes

Im folgenden Abschnitt sind die Messwerte für die Massen der Müll- und der Carbonatproben aufgeführt, sowie deren per Software berechnetes Messergebnis $\left[\frac{\mu V}{\min}\right]$. Alle Werte für den TIC-Gehalt in Tabelle 4.1 wurden vor der Trocknung der Proben aufgenommen.

Bestimmung des Carbonatgehaltes χ für Probe 1

$$\frac{m_{\text{Probe 1, Carbonat}}}{e_{\text{Probe 1, Carbonat}}} = \frac{m_{\text{Blindprobe 1}}}{e_{\text{Blindprobe 1}}} \quad (4.1)$$

$$m_{\text{Probe 1, Carbonat}} = \frac{e_{\text{Probe 1, Carbonat}}}{e_{\text{Blindprobe 1}}} \cdot m_{\text{Blindprobe 1}} \quad (4.2)$$

$$m_{\text{Probe 1, Carbonat}} = \frac{40\,329,7 \frac{\mu V}{\min}}{33\,472,8 \frac{\mu V}{\min}} \cdot 0,0618 \text{ g} \quad (4.3)$$

$$m_{\text{Probe 1, Carbonat}} = \underline{0,0745 \text{ g}} \quad (4.4)$$

$$\chi_{\text{Probe 1, Carbonat}} = \frac{m_{\text{Probe 1, Carbonat}}}{m_{\text{Probe 1}}} = \frac{0,0745 \text{ g}}{0,9940 \text{ g}} \quad (4.5)$$

$$\chi_{\text{Probe 1, Carbonat}} = \underline{\underline{0,07494 \approx 7,5 \text{ Ma}\%}} \quad (4.6)$$

Bestimmung des TIC für Probe 1

$$m_{C, \text{Blindprobe 1}} = m_{\text{Blindprobe 1}} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (4.7)$$

$$= 0,0618 \text{ g} \cdot \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad (4.8)$$

$$= \underline{0,0074 \text{ g}} \quad (4.9)$$

$$m_{C, \text{Probe 1}} = m_{C, \text{Blindprobe 1}} \cdot \frac{e_{\text{Probe 1}}}{e_{\text{CaCO}_3, \text{Blindprobe 1}}} \quad (4.10)$$

$$= 7,4 \text{ mg} \cdot \frac{40\,329,7 \frac{\mu V}{\min}}{33\,472,8 \frac{\mu V}{\min}} \quad (4.11)$$

$$= \underline{8,95 \text{ mg}} \quad (4.12)$$

$$TIC_{\text{Probe 1}} = \frac{m_{C, \text{Probe 1}}}{m_{\text{Probe 1}}} \quad (4.13)$$

$$= \frac{8,95 \text{ mg}}{994,00 \text{ mg}} \quad (4.14)$$

$$\approx 0,9 \text{ Ma}\% = \underline{\underline{9 \frac{\text{g}}{\text{kg}}}} \quad (4.15)$$

Bestimmung des Carbonatgehaltes χ für Probe 2

$$\frac{m_{\text{Probe 2,Carbonat}}}{e_{\text{Probe 2,Carbonat}}} = \frac{m_{\text{Blindprobe 1}}}{e_{\text{Blindprobe 1}}} \quad (4.16)$$

$$m_{\text{Probe 2,Carbonat}} = \frac{e_{\text{Probe 2,Carbonat}}}{e_{\text{Blindprobe 1}}} \cdot m_{\text{Blindprobe 1}} \quad (4.17)$$

$$m_{\text{Probe 2,Carbonat}} = \frac{55\,644,0 \frac{\mu\text{V}}{\text{min}}}{33\,472,8 \frac{\mu\text{V}}{\text{min}}} \cdot 0,0618 \text{ g} \quad (4.18)$$

$$m_{\text{Probe 2,Carbonat}} = \underline{0,1027 \text{ g}} \quad (4.19)$$

$$\chi_{\text{Probe 2,Carbonat}} = \frac{m_{\text{Probe 2,Carbonat}}}{m_{\text{Probe 2}}} = \frac{0,1027 \text{ g}}{0,9990 \text{ g}} \quad (4.20)$$

$$\chi_{\text{Probe 2,Carbonat}} = \underline{\underline{0,10284 \approx 10,3 \text{ Ma}\%}} \quad (4.21)$$

Bestimmung des TIC für Probe 2

$$m_{C,\text{Blindprobe1}} = m_{\text{Blindprobe1}} \cdot \frac{M_C}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (4.22)$$

$$= 0,0618 \text{ g} \cdot \frac{12 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \quad (4.23)$$

$$= \underline{0,0074 \text{ g}} \quad (4.24)$$

$$m_{C,\text{Probe2}} = m_{C,\text{Blindprobe1}} \cdot \frac{e_{\text{Probe2}}}{e_{\text{CaCO}_3,\text{Blindprobe1}}} \quad (4.25)$$

$$= 7,4 \text{ mg} \cdot \frac{55\,644,0 \frac{\mu\text{V}}{\text{min}}}{33\,472,8 \frac{\mu\text{V}}{\text{min}}} \quad (4.26)$$

$$= \underline{12,33 \text{ mg}} \quad (4.27)$$

$$TIC_{\text{Probe2}} = \frac{m_{C,\text{Probe2}}}{m_{\text{Probe2}}} \quad (4.28)$$

$$= \frac{12,33 \text{ mg}}{999,00 \text{ mg}} \quad (4.29)$$

$$\approx 1,2 \text{ Ma}\% = \underline{\underline{12,3 \frac{\text{g}}{\text{kg}}}} \quad (4.30)$$

Abb. 4.1: Daten zum TIC

	Probe 1	Probe 2	Mittelwert
Carbonatgehalt	7,5 Ma%	10,3 Ma%	8,9 Ma%
TIC	9 $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$	12,3 $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$	10,7 $\frac{\text{g}}{\text{kg}}$

Die aufgenommenen Messergebnisse mit den zugehörigen Graphen des Computerprogramms lassen sich in den Abbildungen 4.2 bis 4.5 nachvollziehen.

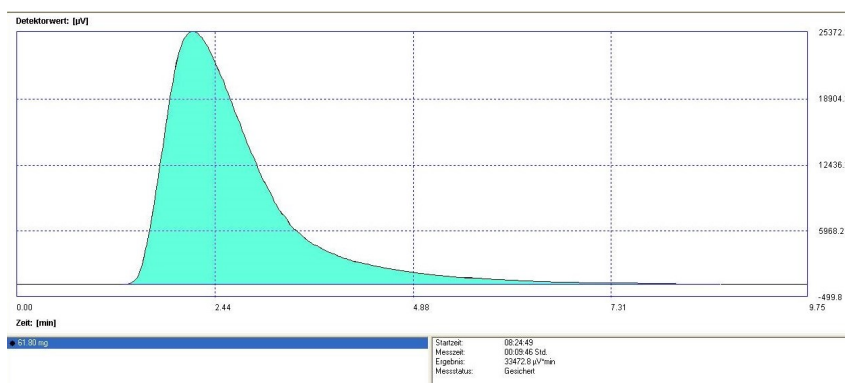


Abb. 4.2: Messkurve 1 für Kalibrierung mit $CaCO_3$

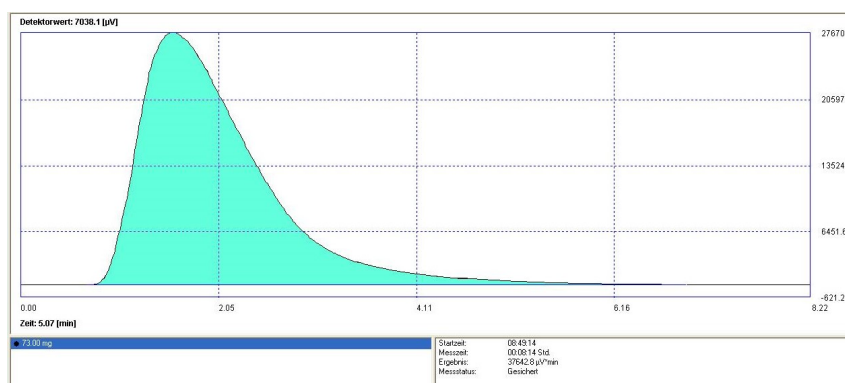


Abb. 4.3: Messkurve 2 für Kalibrierung mit $CaCO_3$

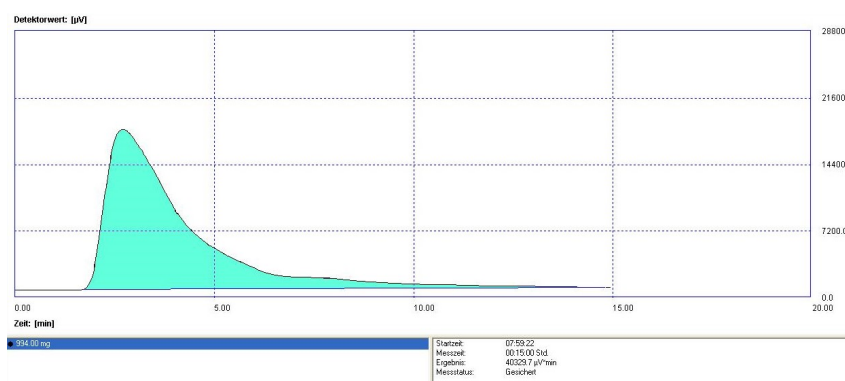


Abb. 4.4: Messkurve für Müllprobe 1

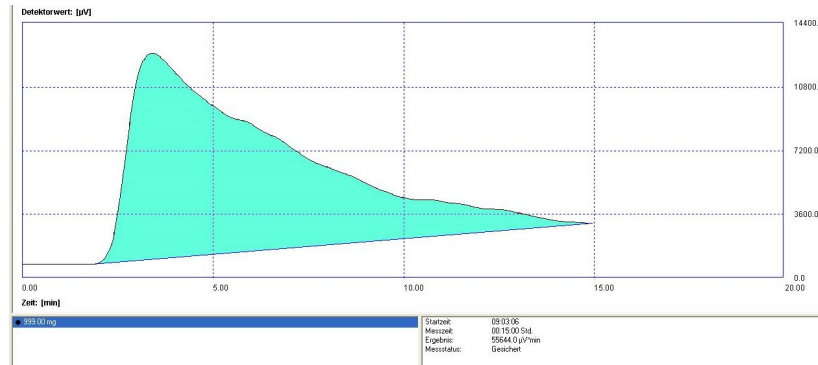


Abb. 4.5: Messkurve für Müllprobe 2

Um die Messwerte im Vergleich zu den Blindproben beurteilen zu können sind diese im Diagramm 4.6 aufgezeigt und werden mittels Abweichungsrechnung ab Gleichung 4.31 weiter analysiert.

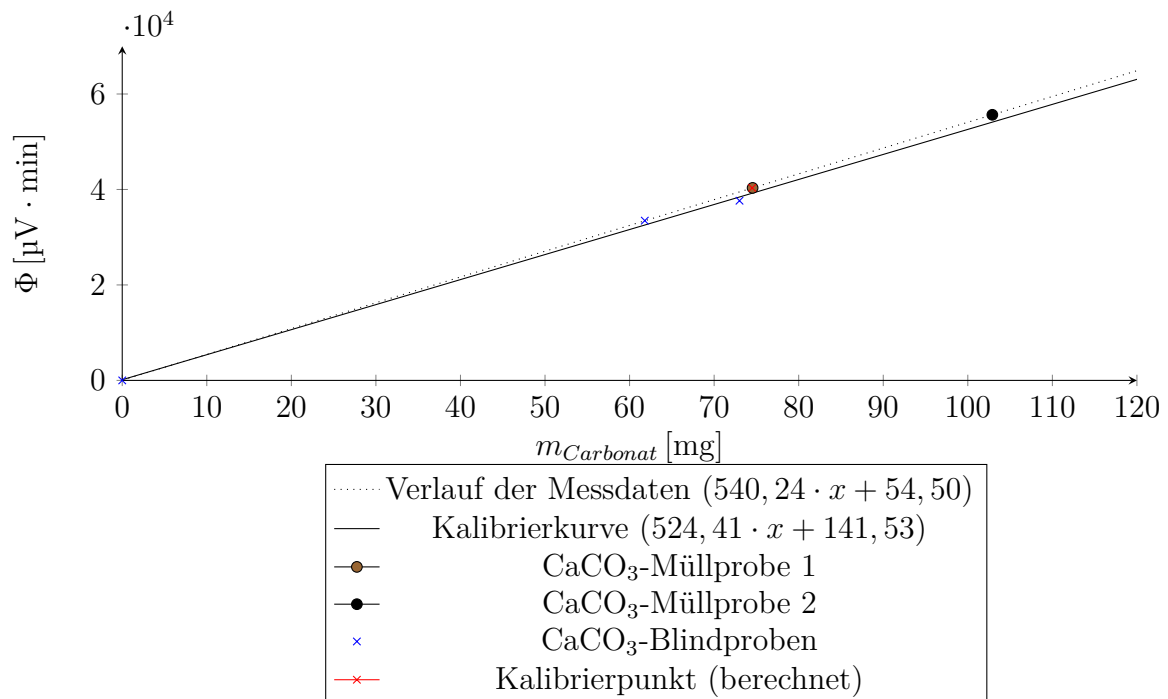


Abb. 4.6: Kalibrierkurve zur Bestimmung des Carbonatgehaltes der Müllprobe II

Abweichung von Kalibrierkurve

$$a = \frac{\Phi_{Mess} - \Phi_{Kali}}{\Phi_{Kali}} \quad (4.31)$$

$$a_1 = \frac{40\,329,7 \mu\text{V} \cdot \text{min} - 39\,236,30 \mu\text{V} \cdot \text{min}}{39\,236,30 \mu\text{V} \cdot \text{min}} = \underline{\underline{2,8\%}} \quad (4.32)$$

$$a_2 = \frac{55\,644,0 \mu\text{V} \cdot \text{min} - 54\,101,75 \mu\text{V} \cdot \text{min}}{54\,101,75 \mu\text{V} \cdot \text{min}} = \underline{\underline{2,9\%}} \quad (4.33)$$

4.1.2 Bestimmung des TC

Bisschen Text und Verweis auf Durchführung wären schön

Analog dazu ergab die direkte Messung mittels *Analysegerät* einen Wert von $274,26 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ für den *TC* der originalen Müllprobe II.

Abb. 4.7: TC der Blindprobe, der originalen und der vorbehandelten Abfallprobe

Probe	Probenmenge	Messwert
Blindprobe	234,3 mg	0,41 Ma%
Original	79,0 mg	27,43 Ma%
Vorbehandelt mit TIC	474,9 mg	4,39 Ma%

4.1.3 Bestimmung des TOC

ÜBERARBEITEN MIT TOC BERECHNUNG

$$TOC = TC - TIC \quad (4.34)$$

Abb. 4.8: Daten zu den Kohlenstoffgehalten der originalen Abfallprobe II

Kohlenstofftyp	Messwert	Berechnet	Mittelwert
TC	27,43 Ma%	-	$\approx 27 \text{ Ma\%}$
TIC	1,1 Ma%	-	$\approx 1 \text{ Ma\%}$
TOC	-	26,33 Ma%	$\approx 26 \text{ Ma\%}$

4.2 Bestimmung von Brenn- und Heizwert

In diesem Abschnitt werden die Berechnungen und Ergebnisse zur Bestimmung der Trockensubstanz TS , des Wassergehaltes W , sowie des Glühverlustes GV dargestellt.

Brenn- und Heizwert wurden mittels Näherungsformeln nach SHIN bestimmt und geben Auskunft über die Wertigkeit der Müllprobe als Ersatzbrennstoff. Für die Berechnung wurden die Ergebnisse aus Tabelle 4.2 genutzt.

Bestimmung des Trockensubstanzgehalt TS

$$TS [\%] = \frac{m_{\text{Trockensubstanz}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.35)$$

$$TS_{\text{TIC}} = \frac{7,340 \text{ g}}{38,717 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.36)$$

$$= \underline{18,96\%} \quad (4.37)$$

$$TS_{\text{org.}} = \frac{2,878 \text{ g}}{2,976 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.38)$$

$$= \underline{96,71\%} \quad (4.39)$$

Bestimmung des Wassergehaltes W

$$W [\%] = \frac{m_{\text{gesamt}} - m_{\text{Trockensubstanz}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.40)$$

$$W_{\text{TIC}} = \frac{38,717 \text{ g} - 7,340 \text{ g}}{38,717 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.41)$$

$$= \underline{81,04\%} \quad (4.42)$$

$$W_{\text{org.}} = \frac{2,976 \text{ g} - 2,878 \text{ g}}{2,976 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.43)$$

$$= \underline{3,29\%} \quad (4.44)$$

Bestimmung des Glühverlustes GV

$$GV [\%] = \frac{m_{\text{gesamt}} - m_{\text{Glührückstand}}}{m_{\text{gesamt}}} \cdot 100\% \quad (4.45)$$

$$GV_{\text{org.}} = \frac{2,878 \text{ g} - 2,203 \text{ g}}{2,878 \text{ g}} \cdot 100\% \quad (4.46)$$

$$= \underline{23,45\%} \quad (4.47)$$

Bestimmung des Inertstoffgehaltes IS

$$IS [\%] = 100\% - TC - W \quad (4.48)$$

$$IS_{\text{org.}} \approx 100\% - 25\% - 3\% \quad (4.49)$$

$$\approx \underline{72\%} \quad (4.50)$$

Tab. 4.2: Daten zu Trockensubstanz, Wassergehalt, Glühverlust und Inertstoffgehalt der Müllprobe 2

Probe	Trockensubstanz	Wassergehalt	Glühverlust	Inertstoffgehalt
Original	96,71%	3,29%	23,45%	76,55%
Nach TIC	18,96%	81,04%	-	-

Bestimmung des Brennwertes H_s

$$H_s \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = 523 \cdot GV^{0,77} \quad (4.51)$$

$$H_s(\text{org.}) = 523 \cdot 23,45^{0,77} \quad (4.52)$$

$$= 5936,24 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 5,94 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \approx 1,65 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}} \quad (4.53)$$

Bestimmung des Heizwertes H_i

$$H_i \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \right] = H_s \cdot \frac{TS}{100} - 25 \cdot (0,09 \cdot H \cdot TS + W) \quad (4.54)$$

$$= H_s \cdot \frac{TS}{100} - 25 \cdot \left(0,09 \cdot \frac{GV}{15} \cdot TS + W \right) \quad (4.55)$$

$$H_i(\text{org.}) = 5936,24 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \cdot \frac{96,71}{100} - 25 \cdot \left(0,09 \cdot \frac{23,45}{15} \cdot 96,71 + 3,29 \right) \quad (4.56)$$

$$= 5318,51 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \approx 5,32 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}} \approx 1,48 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}} \quad (4.57)$$

5 Diskussion

In diesem Abschnitt wird die Plausibilität der erhobenen Daten zur Analyse der Müllprobe 2 überprüft und diskutiert.

Carbonate nur Teil von TIC. TIC fehlt in der Betrachtung

Beginnend mit dem Carbonatgehalt bzw. dem TIC-Gehalt werden diese als wichtige Füll- und Zuschlagsstoffe für Papier, Pappe und diverse Kunststoffe eingesetzt. Für die untersuchte Müllprobe 2 fällt mit einem mittleren Carbonatgehalt von 8,9 Ma% (siehe Abschnitt 4.1.1) dieser im Vergleich zu Carbonatgehalten für Papier mit bis zu 30 Ma% [4] und für Kunststoffe von 10 – 50 Ma% [5] gering aus. Da aus der optischen Betrachtung des Mülls nicht nur Papier- und Kunststoffreste zu erkennen sind, sondern auch fasrige und **veraschte** Komponenten, ist es durchaus plausibel, dass der Carbonatgehalt entsprechend kleiner ausfällt.

In diesem Versuch wurde der Carbonatgehalt für zwei Stichproben bestimmt, welche von einander eine Abweichung von 3% aufweisen, was sich auf die inhomogene Zusammensetzung der Müllprobe selbst zurückführen lässt. Die Abweichungen bezüglich der Kalibrierkurve könnten sich ebenfalls auf diese Inhomogenität zurückführen lassen, jedoch wäre an dieser Stelle weitere Kalibrierpunkte, sowie weitere Messungen mit Müllproben sinnvoll, um repräsentative Aussagen treffen zu können. Nähere Infos zur Fehlerbetrachtung finden sich unter Abschnitt 6.

Muss mal noch schön mit eingebunden bzw. gekürzt werden

Die wichtigste anorganische Kohlenstoffquelle in der Müllprobe sind vermutlich Carbonate. Carbonate sind wichtige Füll- und Zuschlagsstoffe für Papier, Pappe und diverse Kunststoffe. Herkömmliches Papier kann dabei einen Füllstoffanteil von bis zu 30 % [4] aufweisen. Im Kunststoff PVC-U dient Calciumcarbonat unter anderem zur Steigerung der Schlagzähigkeit und der Oberflächengüte. Hart-PVC profitiert durch die Anhebung des E-Moduls, der Bruchdehnung, Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit und des Oberflächenglanzes. Selbst die Wetterbeständigkeit verbessert sich. Bei vielen weiteren Kunststoffen ergibt sich durch die Zugabe von Calciumcarbonat neben einer Vielzahl von werkstofftechnischen Verbesserungen auch ein entscheidender Preisvorteil. [9]. Der Anteil reicht dabei von 3% bis etwa 50% Calciumcarbonat [9]. Die unbekannte Zusammensetzung der Müllprobe und die uneinheitliche Anwendung von Zuschlag- und Füllstoffen lassen kaum einen Vergleich mit anderen Proben zu. In der Endkonsequenz könnte jeder Carbonatgehalt durch Füllstoffe erklärt werden. Ein weiterer Einflussfaktor sind Verunreinigungen. Teilweise werden anfallende Abfälle nicht korrekt getrennt. Ein wahrscheinliches Szenario wäre die Entsorgung nicht vollkommen restentleerter Kalksäcke. Die Säcke bestehen aus einer Kunststoffschicht und einer äußeren Papierhülle. Der enthaltene Kalk verfälscht die Messergebnisse. Ebenso könnte Kehrricht im untersuchten Müll entsorgt worden sein.

Vergleich mit anderen Proben fehlt tab.4.7

Der TC-Gehalt liegt laut dem *Analysegerät* bei $\approx 27\%$ (siehe Tabelle 4.7). Aufgrund der optischen Zusammensetzung des Mülls mit teilweise enthaltenen Papier, Pappe und Kunststoffschneipseln sowie den Textilfasern und ascheähnlichen Resten könnte der Kohlenstoffgehalt plausibel sein. Verglichen mit Tabelle 5.1 [2, S.11] scheint sich die Plausibilität mit den Daten für Feinmüll gemischt mit Pappe, Papier und Kunststoffen zu decken bzw. grob aufgerundet mit dem unteren Wert von Hausmüll mit 30 %.

Tab. 5.1: Elementgehalte von Restabfall und ausgewählter Fraktionen [2, S.11]

Parameter	Hausmüll	Fraktion A Papier, Pappe	Fraktion B Kunststoffe, etc.	Fraktion C Feinmüll	Fraktion D Bioabfall
Kohlenstoff C [TS%]	30-40	40	54	19	31
Wasserstoff H [TS%]	4-5	6	8	3	4
Stickstoff N [TS%]	0,3-0,5	0,3	0,9	0,4	2,1
Sauerstoff O [TS%]	17-30	37	17	17	20

Fraktion A: Papier, Pappe

Fraktion B: Kunststoffe, Holz, Leder, Textilien, Verbunde

Fraktion C: Feinmüll < 8 mm

Fraktion D: Mittelmüll 8 – 40 mm, Vegetabilien

Gegenüber anderer Untersuchungen ist der in diesem Versuch ermittelte Kohlenstoffgehalt eher niedrig [6].

Auf was genau in der Quelle beziehst du dich ? Seitenzahl, Tabelle oder so.

Die Müllprobe kommt einem Ersatzbrennstoff sehr nah. Darum die Ergebnisse mit Artikeln über selbige verglichen werden.

Verstehe den Satz nicht so ganz :/

Die Feuchtigkeit in der Untersuchten Müllprobe kann praktisch nur im Papier und ähnlichem enthalten sein. Kunststoffe binden Feuchtigkeit praktisch nur als Anhaftung an ihrer Oberfläche [7, S.3]. Der Müll fühlte sich trocken an und haftete auch nicht feuchtigkeitsbedingt zusammen. Eine allgemeine Hausmüllprobe besitzt einen Wassergehalt von $\approx 35\%$ (siehe Abb. 5.1). Vergleicht man die untersuchte Probe damit erscheint der berechnete Wert für den Wassergehalt als nicht plausibel. Da jedoch auch für Müllfraktionen wie Steine, Kunststoffe, Keramik, Verbundstoffe, etc. kein Wassergehalt in der Quelle (siehe Abb. 5.1) angegeben ist, kann man darauf schließen, dass der Wassergehalt nur bei entsprechend hygroskopischen bzw. schon stark feuchten bis nassen Müllfraktionen berücksichtigt wird. Der Wassergehalt der Müllprobe fällt mit $\approx 3\%$ als sehr gering aus und kann somit als nahezu „trocken“ angenommen werden.

Der Unterschied im Wassergehalt zwischen der originalen Probe und der für die TIC-Analyse behandelten Probe lässt sich auf die zugegebene Phosphorsäure bzw. Natronlauge zurückführen. Dieser Wassergehalt gibt keine offensichtlich sinnvolle Information preis.

Stoffgruppen	Aufteilung in Komponenten				Heizwert der Stoffgruppen (MJ/kg AF _{an})
Hausmüll (kg/t AF _{an})	Wasser (kg/t AF _{an})	Inertstoff (kg/t AF _{an})	Kunststoff (kg/t AF _{an})	sonstige organische Komponenten (kg/t AF _{an})	
Kunststoff 40			40		32,50
Feinmüll 200	80	80	20	20	4,29
Steine, Keramik, Metall, Glas 100		100			0
Verbundmaterial 40		10	30		24,38
Papier, Pappe, Windeln, Textilien, Leder, Gummi 210	64	21	10	115	11,96
Vegetabilien, Holz 410	204	62		144	5,83
Gesamt 1.000	348	273	100	279	8,00

Abb. 5.1: Darstellung eines Hausmülls durch unterschiedliche Stoffgruppen und deren Aufteilung auf die Komponenten Wasser, Inertstoff, Kunststoff und sonstigen organischen Komponenten aus [1, S.23]

- Plausibilität TS

Damit war eher die Trockensubstanz gemeint, wie bei den Berechnungen unter dem Abschnitt vorher

Der Schwefelgehalt des Abfalls setzt sich aus dem Organischen Schwefelgehalt (TOS) und dem Anorganischen Schwefelgehalt (TIS) zusammen. Aus dem

Artikel [6] lässt sich ein Referenzwert für den TOS von etwa 8 bis $10 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$ bei Asche- Und Wasserfreiheit ableiten. Das entspricht 0,64 Ma% bis etwa 1 Ma% (siehe Rechnung weiter unten vielleicht noch in den Anhang) Schwefelgehalte des Hausmülls schwankten mitte der 1990er Jahre zwischen 0,3 Ma% und 0,5 Ma% [1].

Der Glühverlust wird im Folgenden indirekt über den Inertstoffgehalt verglichen. Laut der Quelle (siehe Abb. 5.1) besitzt der allgemeine Haushalt einen Inertstoffgehalt von $\approx 27\%$. Im Vergleich dazu erscheint der Inertstoffgehalt der untersuchten Müllprobe mit $\approx 77\%$ als hoch bzw. der Glühverlust im Vergleich als niedrig. Die Vermutung, dass die optisch ascheähnlichen Bestandteile tatsächlich inert sind, wäre somit begründet.

Muss mal noch schön mit eingebunden bzw. gekürzt werden

Das Papier (Illustrationspapier) aus einem Magazin weist eine Glührückstand von ca. 15 Ma% auf [8]. Einige Kunststoffe können theoretisch rückstandsfrei verbrennen. Es besteht also ein enger Bezug zum Füllstoffgehalt. Dieser Füllstoffanteil wurde zuvor schon ausreichend diskutiert. Ein realistischer Mittelwert für den Glührückstand von Kunststoffen wäre wohl 20 Ma%. Aschegehalte des Hausmülls schwankten mitte der 1990er Jahre zwischen 25 Ma% und 35 Ma% (siehe Abb. 5.1). Der im Experiment ermittelte Glührückstand von rund 75% ist deutlich zu hoch. In der Literatur ist nirgends ein so hoher mineralischer Füllstoffanteil, Glührückstand oder Aschegehalt beschrieben. Es sind 5 wichtige Fehlerquellen zu beachten. Der Müll könnte durch einen beachtlichen mineralischen Feststoffanteil belastet sein. Die Veraschung könnte unvollständig sein, wodurch verbliebene Organische Anteile als anorganisch interpretiert würden. Die Asche könnte bei den angewendeten Temperaturen ihre chemische Zusammensetzung in Anwesenheit von Umgebungsluft verändert haben. Die Asche könnte Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufgrund ihrer hygroskopischen Eigenschaften angezogen haben. Es könnten Messfehler passiert sein. Bei Vertauschung der Tiegel könnten die Massen falsch subtrahiert worden sein. Dann hätten die Werte aber stark von einander abweichen müssen, weil sich der Fehler für die eine Masse negativ und für die andere Masse positiv ausgewirkt hätte. Letzterer Fehler kann damit ausgeschlossen werden. In Anbetracht der vielen möglichen Einflussfaktoren muss der Ermittelte Wert kritisch betrachtet und vorsichtig verwendet werden. Er kann aber nicht als Falsch ausgeschlossen werden.

Tab. 5.2: Tabellenausschnitt mit Heizwerten üblicher Brennstoffe aus [3]

Energieträger	Heizwert	$\frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$	Brennwert	$\frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$
Stadtgas	6,8...8,7		7,7...9,8	
Benzin	12,11		13,06	
Waldfrisches Holz	1,90		k.A.	
Hackschnitzel	3,5...4,0		3,8...4,3	
Papier	4,17		k.A.	
Hausmüll	2,78		k.A.	

Der Brennwert ist, richtiger Weise, höher als der Heizwert, da die im Wasserdampf gebundene Energie mit folgender Kondensation betrachtet wird. Ein Gemisch welches zu gleichen Teilen aus Haus- und Papiermüll besteht hat etwa einen Heizwert von $3,5 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$ oder $12,6 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ (siehe Tab. 5.2). Mit $1,65 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$ ist der berechnete Brennwert etwa halb so groß. Verglichen mit üblichen Brennstoffen aus Tab. 5.2 zeigt sich die Müllprobe als Ersatzbrennstoff mit $1,65 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$ schlechter als die angegebenen Brennwerte für Benzin, Stadtgas und Hackschnitzel. Das erscheint sinnvoll durch den hohen Inertstoffgehalt, da dadurch pro Kilogramm weniger Energie durch Verbrennung frei werden kann. Für weitere Vergleiche wird Bezug auf den Heizwert genommen, da hierfür mehr Angaben aus Tab. 5.2 zu entnehmen sind.

Der Heizwert der Probe siedelt sich mit $\approx 5 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ bzw. $\approx 1,5 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$ vergleichsweise zwischen die Müllfraktionen von Feinmüll mit $\approx 4,29 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ und Holz, Vegetabilien mit $\approx 5,83 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ an (siehe Tab. 5.1). Aus rein optischer Einschätzung scheint lediglich der Feinmüll als plausibel, da Holz bzw. Vegetabilien nicht vorrangig zu erkennen sind. Die untersuchte Müllprobe liegt somit unter dem Heizwert für allgemeinen Hausmüll mit $\approx 8,00 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ (siehe Tab. 5.1). Das wiederum erscheint durch den hohen Inertstoffgehalt als sinnvoll, nimmt man den Messwert der Müllfraktion von Papier, Pappe, etc. $\approx 11,96 \frac{\text{MJ}}{\text{kg}}$ in die Betrachtung des Heizwertes als Bestandteil hinzu (siehe Tab. 5.1). Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen von Müllproben erscheint eine genauere Plausibilitätsbetrachtung als schwierig. Die Dimensionen dieser Müllprobe scheinen, was den Heizwert anbelangt, jedoch nicht unrealistisch zu sein.

Ausgehend von der Sinnhaftigkeit der erhobenen Daten lässt der Heizwert, ähnlich wie der Brennwert, ebenfalls mit Heizwerten von üblichen Brennstoffen der Tabelle 5.2 vergleichen. Die Probe schneidet im Vergleich auch in Bezug auf mehr Energieträger deutlich schlechter ab. Lediglich waldfresches Holz, mit $1,90 \frac{\text{kW} \cdot \text{h}}{\text{kg}}$ Heizwert, ist an dieser Stelle annähernd vergleichbar. Somit wird auch durch den Heizwertvergleich deutlich, dass sich die Müllprobe selbst vergleichsweise schlecht als Ersatzbrennstoff eignet. Begründung liegt auch hier wieder im hohen Inertstoffgehalt, welcher keinen energetischen Nutzen darstellt.

Um energetisch hochwertigere Brenn- bzw. Heizwerte zu erzielen, könnte untersucht werden ob eine Reduzierung des Inertstoffgehaltes pro Kilogramm, durch feineres Sieben der Müllprobe, zielführend ist.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass lediglich Aussagen zur qualitativen Beschaffenheit getroffen können, da die Zusammensetzung der Müllprobe nicht genauer bestimmt ist. Ein Widerspruch ist hier nicht zu erkennen, da die Brenn- bzw. Heizwertwerte zwar im Vergleich zu anderen Energieträgern gering, aber immerhin in der selben Größenordnung liegen. Erwartungsgemäß ist der Heizwert geringer als der Brennwert da die latente Wärme des Wasserdampfes in diesem nicht verwertet wird.

Da fehlt noch ein bisschen was

Der Chlorgehalt könnte zwischen etwa 0,3 Ma% und 3 Ma% [7]. Chlorgehalte des Hausmülls schwankten mitte der 1990er Jahre zwischen 0,4 Ma% und 1 Ma% [1].

6 Fehlerbetrachtung

Es ist zu bezweifeln, dass alle im Müll enthaltenen Carbonate mit der Phosphorsäure reagieren konnten. Papier ist sehr porös und saugt sich mit der sauren Lösung voll. Die Füllstoffpartikel liegen zwischen den Fasern vor und können so bis auf wenige Ausnahmen von der Phosphorsäure erreicht werden. Probleme treten auf wenn polymerbeschichtete Zelluloseerzeugnisse oder Kunststoffe zu analysieren sind. Die Carbonate in der aller äußersten Schicht können reagieren, während alle restlichen Carbonatpartikel von der Kunststoffmatrix umhüllt und damit von der umgebenden Lösung getrennt sind. Um auch diese Anteile erreichen zu können müsste der Müll kleinstmöglich zerkleinert werden. Thermoplastische Kunststoffe können nur mit großem Aufwand so klein zerteilt werden. Ihr (visko-)elastisches Verhalten stellt dabei die größte Herausforderung dar. Sie können dadurch nur geschnitten oder geschert werden. Mühlen die das Mahlgut auf Druck belasten oder die Teilchen durch Impulse und Prall brechen sind nicht geeignet. Alternativ zum Mahlen ließe sich vielleicht eine Veraschung bewerkstelligen, bei der die Carbonate keinen Temperaturen ausgesetzt sind, bei denen sie dissoziieren. Die Asche enthielte dann den gesamten anorganischen Kohlenstoff in leicht zu analysierender Form.

Der Stoffumsatz im Reaktor muss als nicht vollständig angenommen werden da die Messung aus Zeitgründen gestoppt wurden, als der gemessene emittierte Kohlenstoffdioxidstrom noch nicht null war. Obige Einschlüsse in inerte Matrizen begünstigen ebenso die Unvollständigkeit der Reaktion. Für eine allgemeine Einschätzung der Müllprobe scheint dieses Vorgehen jedoch als ausreichend.

Der Detektor unterliegt zufälligen Messabweichungen. Eine Fehlerklasse zum verwendeten Gerät ist nicht bekannt.

Betrachtet man Partikelgröße, innerhalb der Müllprobe, schwankte diese stark. Es waren Fasern mit vielleicht 5mm bis zu Staub mit etwa 100µm alles. Viel bedeutender ist das Verhältnis der enthaltenen Kunststoffe, dem Papier, der Pappe und den Inertstoffen untereinander. Schon das Vorhandensein eines Polyvinylchloridpartikels kann den ermittelten Chlorgehalt stark vom wahren mittleren Chlorgehalt abweichen lassen. Ähnlich verhält es sich auch für Schwefel- und Kohlenstoffgehalte.

Das zugegebene destillierte Wasser könnte durch Spuren von Kalk verunreinigt gewesen sein. Die eventuell enthaltenen Carbonate hätten dann den Messwert nach oben verschoben.

Die Dichtigkeit des Apparates könnte Mangelhaft gewesen sein. Das Vermögen des Behälters einen bestimmten Gasdruck über einen längeren Zeitraum zu halten wurde nicht geprüft. Jedoch wäre ein großes Leck wäre aufgefallen und wurde demnach nicht registriert. Kleine Verluste sind allerdings nicht auszuschließen und hätten den bestimmten Carbonatgehalt gesenkt.

Geht man weiter auf die Messergebnisse und deren Auswertung ein, so ist gerade bei der Bestimmung des Carbonatgehaltes eine weitere Kalibrierung durch weitere Blindproben notwendig um eine genauere Kalibrierkurve zu erhalten. Gerade die Abweichungen von $\approx 3\%$ können maximal als grobe Einschätzung gewertet werden und entsprechen keiner Laborqualität.

Da während der Bestimmung des TIC die erste Müllprobe verloren ging, wurde eine zweite Müllprobe im weiteren Verlauf des Versuches analysiert. Dies zeigt sich unter Abschnitt 4.1.1. Die anschließend analysierte Probe wurde der ursprünglichen jedoch genauest-möglich nachempfunden. Eine nahezu ähnliche Menge Abfall des Mülls II wurde mit der exakt gleichen Menge Phosphorsäure versetzt und anschließend getrocknet. Optisch ließen sich jedoch Unterschiede in der Zusammensetzung erkennen. So erhielt die erste Probe der Müllprobe II mehr Textilfaser und die zweite Probe der Müllprobe II mehr Papier, Pappe und vermutlich auch Kunststoffstückchen. Das könnte ein Grund für den 3% höheren Carbonatgehalt, der zweiten Probe sein, da gerade in Papier, Pappe und Kunststoffen oft auch Carbonate als Füllstoffe zugesetzt werden. So finden sich in Papier, je nach Sorte, bis zu 30 Ma% Füllstoffe wie Kaolin, Kreide (Carbonate) oder Gips [4] und in Kunststoffen bis zu 40 Ma% Carbonate wieder [5], um den geforderten Eigenschaften gerecht zu werden.

Zu den berechneten Heiz- und Brennwerten ist noch zu erwähnen, dass diese nur mittels Näherungsformeln berechnet wurden und somit nur eine grobe Einschätzung zulassen. Jedoch ist eine genauere Berechnung für diesen Versuch nicht nötig gewesen, da der Charakter der Müllprobe II deutlich wurde und durch Inhomogenität des Mülls eine größere Genauigkeit der Heiz- bzw. Brennwertbestimmung keinen Mehrwert für diesen Versuch gibt.

Ließ mal nochmal drüber pls so als

Abschließend lässt sich sagen, dass die Charakterisierung der Müllprobe II mit den dargelegten Messmethoden für eine grobe, qualitative Einschätzung des Mülls geeignet sind. Genauere Messmethoden könnten bei tieferer Charakterisierung nötig sein, gerade wenn es um die quantitative Zusammensetzung des Mülls geht.

Literaturverzeichnis

- [1] SCHOLZ, Reinhard ; BECKMANN, Michael ; SCHULENBURG, Frank: *Abfallbehandlung in thermischen Verfahren: Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte*. Springer-Verlag. – ISBN 978-3-322-90854-4. – Google-Books-ID: B0cEBgAAQBAJ
- [2] HANS-GÜNTER RAMKE, Höxter: *Plausibilitätskontrollen in der Analytik von Zuordnungsparametern fester Siedlungsabfälle*. http://www.th-owl.de/fb8/fachgebiete/abfallwirtschaft/pdf/Eszen_2008_Beitrag_Internet.pdf, Abruf: 2019-12-30
- [3] S. FÜRKUS: *Heizwerte, Brennwerte, Primärenergiefaktoren, CO₂-Äquivalente*. <http://heizkostenrechner.eu/heizwert-brennwert-tabelle.html>, Abruf: 2019-12-24
- [4] WIKIPEDIA (Hrsg.): *Füllstoff*. Version: 21.11.2019. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=186948324>, Abruf: 2019-12-01
- [5] POLYMER SERVICE GMBH MERSEBURG (Hrsg.): *Teilchengefüllte Kunststoffe – Lexikon der Kunststoffprüfung*. Version: 13.08.2019. https://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Teilchengef%C3%BCllte_Kunststoffe, Abruf: 2019-12-01
- [6] SCHWARZBÖCK, Therese ; RECHBERGER, Helmut ; ASCHENBRENNER, Philipp ; SPACEK, Stefan ; SZIDAT, Sönke ; FELLNER, Johann: Klimarelevanz von ersatzbrennstoffen – anwendung und vergleich verschiedener bestimmungsmethoden. 70, Nr. 3, 179–193. <http://dx.doi.org/10.1007/s00506-018-0466-8>. – DOI 10.1007/s00506-018-0466-8. – ISSN 1613-7566
- [7] LLA INSTRUMENTS GMBH: *Qualitätskontrolle in der Abfallwirtschaft*. https://www.lla.de/files/lla/pdf/Einsatzbereiche%20GER/Qualitaetskontrolle_Chlorwertbestimmung_EBS.pdf, Abruf: 2020-02-01
- [8] THIEL, Reinhardt ; URBAN, Peter: *Papier*. Version: 08.2016. <https://roempp.thieme.de/roempp4.0/do/data/RD-16-00236>, Abruf: 2020-10-01
- [9] DOMININGHAUS, Hans: *Die Kunststoffe Und Ihre Eigenschaften*. 5., völlig neu bearb. und erw. Aufl. Springer. – ISBN 978-3-540-62659-6