

**Ermittlung des Einflusses der Stückigkeit/Körnigkeit von Materialien auf das
Analyseergebnis von Elutionsversuchen
- Praxisbezogene Erprobung und Umsetzung -**

1 Allgemeines

Zu untersuchende Abfälle werden überwiegend auf Basis der LAGA-Richtlinie PN 98¹ beprobt und die Feststoffe im Anschluss gemäß DIN 19747² mechanisch vorbereitet, um Prüf- bzw. Untersuchungsprobenmaterial für abfallchemische Untersuchungen in geeigneter Form zu erhalten. Die Ermittlung der mobilisierbaren Stoffanteile (Eluatgewinnung) erfolgt gemäß den in den jeweiligen untergesetzlichen Regelwerken zum Kreislaufwirtschaftsgesetz zitierten Verfahren. Hierbei handelt es sich i. d. R. um Elutionsmethoden, denen das Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis von $s/l=1:10$ zu Grunde liegt. Nach Durchführung eines 24-stündigen Elutionsversuchs erfolgt vornehmlich die atomspektroskopische Elementbestimmung mittels Optischer Emissionsspektrometrie (ICP-OES) und/oder Massenspektrometrie jeweils mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).

Die Entscheidung bezüglich der ordnungsgemäßen und schadlosen Entsorgung von Abfällen hängt maßgeblich vom Gehalt der ermittelten mobilisierbaren anorganischen Stoffanteile im Eluat ab. Die Höhe dieser Gehalte wiederum ist einerseits von der anzutreffenden Prüfmerkmalsträger-Anzahl in der Untersuchungsprobe und andererseits auch von der Stückigkeit/Körnigkeit des Materials abhängig. Zusätzlich spielen weitere Faktoren, wie z. B. frische Bruchkanten, pH-Wert oder Temperatur eine Rolle.

Dem Umstand, dass Abfälle in verschiedenen Korngrößen vorliegen, wird in den einschlägigen Normen für die Eluatgewinnung (Schüttelverfahren) unterschiedlich Rechnung getragen:

- Reduzierung der Korngröße vor der Elution durch Sieben und Brechen und/oder
- Anpassung der Einwaage an die Korngröße und damit Erhöhung des Elutionsvolumens.

2 Erkenntnisse aus dem LAGA LFP-Vorhaben L1.18 „Ermittlung des Einflusses der Stückigkeit/Körnigkeit von Materialien auf das Analyseergebnis von Elutionsversuchen -Ermittlung fachlicher Grundlagen-“

Für die Untersuchung des Einflusses der Stückigkeit/Körnigkeit einer Analysenprobe auf das Ergebnis der Elution wurde im Grundlagen-Teil dieses LAGA LFP-Vorhabens (L1.18) Ziegelbruch als Material ausgewählt. Man entschied sich aufgrund der relativ homogenen Schadstoffverteilung und des hohen Abriebpotentials für diese Abfallart. Zudem konnten für einen nennenswerten Teil der zu untersuchenden Parameter ausreichend hohe Elementkonzentrationen in den Eluaten nachgewiesen werden. Untersucht wurde der Ziegelbruch in den Kornfraktionen 0,125/0,25, 2/10, 10/22 sowie 0/32 mm (Einwaage: 90 g).

Alle Prüfkörnungen wurden gemäß DIN EN 12457-4³ (s/l=1:10), DIN 19529⁴ (s/l=1:2) und DIN 19902⁵ (s/l=1:10; s/l=1:2) jeweils in Dreifachbestimmung eluiert. Anschließend wurden die Konzentrationen von Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Molybdän, Nickel, Vanadium, Wolfram, Zink, Chlorid und Sulfat sowie die Leitfähigkeit im Eluat bestimmt.

Um den Einfluss der Körnung der Analysenprobe auf den Lösungsprozess beschreiben zu können, wurden für jede Kornfraktion und jede Elutionsmethode (DIN 19902⁵ methodisch bedingt ausgenommen) mehrere Elutionsversuche gestartet, die zu verschiedenen Zeitpunkten (0,17 bis 264 Stunden) beendet wurden.

Um eine Aussage über den Effekt des Abriebs auf die Eluatkonzentrationen treffen zu können, wurde aus dem Feststoffrückstand der Eluate nach Trocknung und Nasssiebung der mechanische Abrieb bestimmt.

Die folgenden Schlussfolgerungen aus dem LFP-Vorhaben L1.18 sind maßgeblich für die Planung des jetzt anstehenden Vorhabens:

- Unterschiedliche Korngrößen des Ziegelmaterials führten zu unterschiedlichen Konzentrationen in den Eluaten.
- Je kleiner die Korngröße des eingesetzten Ziegelmaterials war, desto weniger Abrieb bildet sich während der Elution.
- Für die angesetzten 1:10- und 1:2-Eluate konnte kein signifikanter Unterschied beim Abrieb des Ziegelmaterials der einzelnen Kornfraktionen festgestellt werden.
- Je weniger Abrieb während der Elution entstanden ist, desto schneller näherten sich die gemessenen Konzentrationen einem Endzustand an.
- Die durch den entstandenen Abrieb extrem vergrößerte äußere Oberfläche des Ziegelmaterials hat wider Erwarten nur einen geringen Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen im Eluat.

3 Untersuchungsziel

Auf Grundlage der Ergebnisse aus dem LAGA LFP-Vorhaben L1.18 soll in diesem Projekt der Effekt der Probenzerkleinerung zugunsten der Probenhomogenisierung untersucht werden. Aus dem LAGA LFP-Vorhaben L 1.17⁶ ist bereits bekannt, dass „die Qualität der Prozessschritte [der Materialpräparation gemäß DIN 19747²] in höchstem Maße von der Körnigkeit/Stückigkeit des Materials abhängt. Eine Vorzerkleinerung von grobstückigem Material (< 32 mm und < 10 mm) bereits im Gelände sowie eine Grobzerkleinerung der gesamten Laborprobe kann zu einer erheblichen Reduzierung der Fehler führen.“

Ziel dieses Vorhabens soll somit sein, eine Empfehlung für ein einheitliches, praktikables Vorgehen bei der Materialpräparation für die Herstellung von Analysenproben zur Elution von Abfällen auszuarbeiten, welches reproduzierbare Ergebnisse liefert. Hierzu soll untersucht werden, welchen Einfluss die Vorzerkleinerung der Analysenprobe auf den Lösungsprozess hat. Es soll dabei auch untersucht werden, wie sich die Eluatkonzentrationen im Verlauf der Elution verändern und zu welchem Zeitpunkt sie keiner signifikanten Veränderung mehr unterliegen (Erreichen eines Endzustandes).

Um die Heterogenität von Abfällen bei dem Vorhaben zu berücksichtigen, soll als Materialtyp ausreichend gealterte und aufbereitete Hausmüllverbrennungsasche (HMV-Asche) in verschiedenen Korngrößen eingesetzt werden.

4 Untersuchungskonzept im Einzelnen

4.1 Methoden

Als Elutionsmethoden sind die DIN EN 12457-4³ (s/l=1:10), die DIN 19529⁴ (s/l=1:2) und die DIN 19902⁵ (s/l=1:10, s/l=1:2) im Methodenvergleich anzuwenden.

Für alle erhaltenen Eluate ist die Elementanalytik auf Basis der DIN ISO 22036⁷ bzw. DIN EN ISO 17294-2⁸ durchzuführen. Hierbei sind die Elemente Arsen, Antimon, Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Molybdän, Nickel, Vanadium, Wolfram und Zink zu analysieren. Neben der Elementanalytik sind auch Chlorid und Sulfat mittels Ionenchromatographie auf Basis der DIN EN ISO 10304-1⁹ sowie der pH-Wert (DIN EN ISO 10523¹⁰) und die elektrische Leitfähigkeit (DIN EN 27888¹¹) in den Eluaten zu bestimmen.

Um zu vergleichbaren Messergebnissen zu kommen, ist es erforderlich die Untersuchungsprobenmassen bei allen durchzuführenden Versuchen konstant zu halten. Hierbei bestimmt die kleinste Materialmenge aus dem Versuch der DIN EN 12457-4³ die einzusetzende Probenmasse (90 g).

4.2 Materialauswahl: Probenahme, Probenvorbereitung, Probenaufarbeitung

Die verwendete Hausmüllverbrennungsasche muss gealtert sein und möglichst wenig Fremdbestandteile enthalten. Zudem muss diese in ausreichender Menge beschafft werden, sodass für alle Analysen sowie Rückstellproben genügend Material zu Verfügung steht. Für die Berechnung kann dabei von einer Einwaage pro Elutionsversuch von 90 g (bezogen auf die Trockenmasse) ausgegangen werden. Bei der Herstellung von Labor- und Prüfproben sind die Vorgaben der DIN 19747² zu berücksichtigen und die Vorgehensweise gemäß Anhang A dieser DIN zu dokumentieren.

Die Eignung des Probenmaterials muss vorab durch Eluatuntersuchungen festgestellt werden (mindestens 6 Elutionen der 0/32 Körnung nach DIN EN 12457-4³ und anschließende Elementanalyse). Für die Untersuchungen soll Hausmüllverbrennungsasche der folgenden Körnungen eingesetzt werden:

- a: 0/32 mm,
- b: 0/10 mm und
- c: 0,125/0,25 mm.

Die Ausgangskörnung a ist ausschließlich durch Sieben herzustellen bzw. in der vorgegebenen Korngruppe zu beschaffen. **HMV-Asche der Körnung b** ist durch Sieben der Ausgangskörnung a sowie Brechen und Wiederhinzufügen des Überkorns zu gewinnen. **HMV-Asche der Körnung c** ist durch Sieben der Korngröße b sowie Brechen und Wiederhinzufügen des Überkorns herzustellen. Um den Einfluss frischer Bruchkanten auf die Ergebnisse der Elutionsversuche auszuschließen, müssen die Körnungen vor der Elution zunächst für ca. 3 Wochen gelagert werden. Erforderliche Sieb- und Zerkleinerungstechniken sind an denen der in der DIN 19747² Aufgeführten zu orientieren. Jede der drei Körnungen wird durch eine Siebanalyse (Trockensiebung) charakterisiert.

4.3 Untersuchungen des Lösungsverhaltens der einzelnen Körnungen

Für jede der oben aufgeführten Kornfraktionen sind zwecks Untersuchung zum Lösungsprozesses und Erreichen des Endzustandes die Elutionen nach DIN EN 12457-4³ (s/l=1:10) und DIN 19529⁴ (s/l=1:2) jeweils nach den folgenden Zeitpunkten abubrechen und auf die oben genannten Parameter hin zu untersuchen:

1. 0,5 Stunden,
2. 5 Stunden,
3. 24 Stunden und
4. 264 Stunden.

Um zu belastbaren und statistisch auswertbaren Ergebnissen zu gelangen sind jeweils Untersuchungen an fünf Parallelen durchzuführen.

Zusätzlich zu diesen Messreihen soll an weiteren 10 Proben der Einfluss von frisch gebrochenem Material beobachtet werden, indem das Brechen des Überkorns direkt vor Beginn der Elution durchgeführt wird. Die Körnung und das Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis soll erst nach dem Vorliegen erster Ergebnisse festgelegt werden. Die Elutionsdauer soll 24 Stunden betragen.

Darüber hinaus sind 8 Elutionen mit einem Feststoff-/Flüssigkeitsverhältnis $s/l=1:10$ und $s/l=1:2$ auf Basis der DIN 19902⁵ an der Fraktion 0,125/0,25 mm durchzuführen, wobei methodisch bedingt keine Zeitabhängigkeit zu untersuchen ist.

4.4 Abschlussbericht

Für den Abschlussbericht sollen zusätzlich durch Literaturrecherche die Auswirkungen der erarbeiteten Empfehlung auf die Normung abgeschätzt werden. Außerdem sind die Ergebnisse aus dem Vorhaben L 1.18 mit in den Abschlussbericht aufzunehmen.

5 Quellenverzeichnis

- 1 Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 32; LAGA PN 98: Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen; Stand: Mai 2019.
- 2 DIN 19747 (07/2009); Untersuchung von Feststoffen – Probenvorbehandlung, -vorbereitung und -aufarbeitung für chemische, biologische und physikalische Untersuchungen.
- 3 DIN EN 12457-4 (01/2003); 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).
- 4 DIN 19529 (12/2015); Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg.
- 5 DIN 19902 (03/2018); Elution von Feststoffen – Vor-Ort-Elutionsverfahren zur Ermittlung der mobilisierbaren anorganischen Stoffanteile.
- 6 Steffen Uhlig, Karina Hettwer; Abschlussbericht des LAGA LFP-Vorhabens L 1.17: Prüfung der Arbeitsabläufe Probenahme (PN), Probenvorbereitung (PV), Analytik und QS-Maßnahmen; August 2018.
- 7 DIN ISO 22036 (06/2009); Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von Spurenelementen in Bodenextrakten mittels Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES).
- 8 DIN EN ISO 17294-2 (01/2017); Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von ausgewählten Elementen einschließlich Uran-Isotope (ISO 17294-2:2016).
- 9 DIN EN ISO 10304-1 (07/2009); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie – Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007).
- 10 DIN EN ISO 10523 (04/2012); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung des pH-Werts (ISO 10523:2008).
- 11 DIN EN 27888 (11/1993); Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (ISO 7888:1985).

6 Weitere Vorgehensweise

Die Abgabe eines konkreten Angebotes mit Kostenkalkulation zur Projektdurchführung auf Basis dieser Leistungsbeschreibung (siehe Nrn. 3 und 4) wird zum **20. September 2019** erbeten. Nach fachlicher Prüfung und Bewertung der Unterlagen erfolgt die Auftragserteilung durch die Vergabestelle.

Die fachtechnische Betreuung des Projektes erfolgt durch einen vom LAGA Forum Abfalluntersuchung eingesetzten Projektbetreuer.

Das Projekt ist auf eine Laufzeit von 12 Monaten auszulegen. Der Projektbeginn ist für ca. **01. Oktober 2019** vorgesehen. Ein aussagekräftiger Zwischenbericht ist mit der Projektbetreuung des LAGA Forums Abfalluntersuchung abzustimmen und der LFP-Geschäftsstelle zum **01. April 2020** vorzulegen.

Der Abschlussbericht ist nach vorheriger Vorlage gegenüber der Projektbetreuung des LAGA Forums Abfalluntersuchung bei der Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms „Wasser, Boden, Abfall“ zum **30. September 2020** vorzulegen.

Unter Berücksichtigung der vorab genannten Kriterien wird um die Abgabe eines Angebotes zur Projektdurchführung an die Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms "Wasser, Boden und Abfall" unter der folgenden e-mail-Adresse gebeten:

m.heusler@lm.mv-regierung.de

Abgabestichtag: 20. September 2019