

Neue Probenahmemethode für Sekundärstoffe aus Abfallbehandlungs- und Verwertungsanlagen

Sylvia Schade-Dannewitz, Jürgen Poerschke, Sebastian Döring

Fachhochschule Nordhausen

New sampling method for secondary material from waste treatment or recycling facilities

Abstract

At the University of Applied Sciences Nordhausen a new method of sampling secondary materials has been developed. The method is called the "Pressing-drill-method". Compared with conventional methods it could be proved that errors were reduced considerably. The first results of modelling mixtures and real mixtures of secondary materials will be discussed.

Zusammenfassung

An der Fachhochschule Nordhausen wurde eine neue Methode zur Probenentnahme für Sekundärstoffe entwickelt, die sogenannte „Pressbohrmethode“. Es konnte nachgewiesen werden, dass die Fehler im Vergleich zu den bisherigen Standardmethoden deutlich reduziert werden konnten. Erste Ergebnisse an Modellgemischen und realen Sekundärstoffgemischen werden vorgestellt.

Keywords

Probenahme, Pressbohrmethode, Ersatzbrennstoff, Qualitätssicherung, Analysenprobe
Sampling Method, Refuse Derived Fuel, Quality assurance, Pre-treatment, analysis sample

1 Einleitung

1.1 Stand der Technik zur Gewinnung einer Analysenprobe

Aufgrund der großen Heterogenität von Abfallströmen ist die Beschreibung des Stoffbestandes außerordentlich schwierig. Zudem besteht das Problem, dass diese Stoffsysteme als Massengüter auftreten und somit auf wirtschaftliche Weise nur über Teilmengen, die Proben, beurteilt werden können. Obwohl bekannt ist, dass Abfälle und Recyclingstoffe in Bezug auf physikalische, chemische und biologische Zusammensetzung, die Größe und Form ihrer Bestandteile sowie das technologische Verhalten wie Fließfähigkeit, Mischbarkeit, Verdichtung, Zerkleinerung u.a. mit den traditionellen mineralischen und bergbaulichen Schüttgütern nicht zu vergleichen sind, werden in zahlreichen Prüfvorschriften Methoden angewandt, die eigentlich für körnige, rieselfähige und homogene Schüttgüter mit nicht zu breiter Korngrößenverteilung aus der Aufbereitung mi-

neralischer Rohstoffe entwickelt worden sind. Beispiele für diese einfache Applikation sind:

- Probenentnahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens 724 „Sekundärbrennstoffe“ und RAL-Gütezeichens 727 „Bestimmung des biogenen Anteils in Sekundärbrennstoffen gemäß RAL-GZ 724 und anderen festen Ersatzbrennstoffen, Stand 11.01.2008 [1]
- Probenentnahme, Probenaufbereitung und Analytik des MBA-Deponats nach Richtlinie PN 98 Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), (Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen; LAGA PN 98 - Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien, Stand 2002) [2]

So wurde u.a. von RASEMANN [3] festgestellt, dass durch Anwendung dieser Methoden auf Abfälle Untersuchungsergebnisse zustande kommen, die mitunter Abweichungen von bis zu 1.000% vom „wahren“ Ergebnis aufweisen. Aktuelle Untersuchungen von KETELSEN [4] zur Analytik von MBA-Material zeigen Abweichungen der Analyseergebnisse aus der gleichen Abfallprobe selbst aus zertifizierten Laboren um über 100%. Neben hohen Streubreiten zwischen Analysewerten aus Parallelproben kommt es auch häufig zu Diskrepanzen zwischen Deklaration und Kontrollanalyse, das bedeutet, dass die im Rahmen von Eigen- oder Fremdüberwachung erzielten Analyseergebnisse erhebliche Abweichungen von den beim Verwerter erzielten Analysewerten aufweisen [5, 6, 7, 8]. Die Abfallprobenaufbereitung für Sekundärstoffe erfolgt generell mehrstufig über Probenteilung und -zerkleinerung, um die Laborprobe großer Menge und grober Körnung zu einer Analysenprobe von wenigen Gramm mit einer Körnung von wenigen Millimetern aufzubereiten. Dabei muss berücksichtigt werden, dass im Rahmen der Probenvorbereitung die Herstellung einer homogenen und repräsentativen Analysenprobe das übergeordnete Ziel ist, wobei die Analysenprobe mit dem Prüfgut hinsichtlich der zu prüfenden Eigenschaften innerhalb eines festgelegten Vertrauensbereichs übereinstimmen muss. Durch die Wahl der Probenentnahmemethode und weitergehenden Probenaufbereitung unterscheiden sich die Analyseergebnisse zu ein und demselben Austragsstoff entscheidend. Die Genauigkeit der Probenteilung hängt auch von der Teilungsmethode bzw. dem Teilungsgerät ab.

Die Vorschriften die zur Zeit für die Probenahme z.B. von EBS angewandt werden basieren u.a. auf umfangreichen Untersuchungen von FLAMME [Dissertation, 9] und wenden im Wesentlichen Methoden aus der Probenahme mineralischer Schüttgüter an, wie z.B. die „**Teilungskreuzmethode**“ und „**Riffelteiler**“ (vgl. Abbildung 1). Diese Methoden stellen bei der Probenentnahme im Outputstrom sämtlicher Aufbereitungs-

Abfallforschungstage 2008 www.wasteconsult.de

anlagen für die Produktion von Ersatzbrennstoffen einen Standard im Rahmen der Prüfung von Sekundärbrennstoffen dar [1]. Des Weiteren wird diese Methode für die Probenahme von MBA-Austragsmaterial (Deponat) angewandt und ist Standard im Rahmen der PN 98 für die ASA [2, 10].

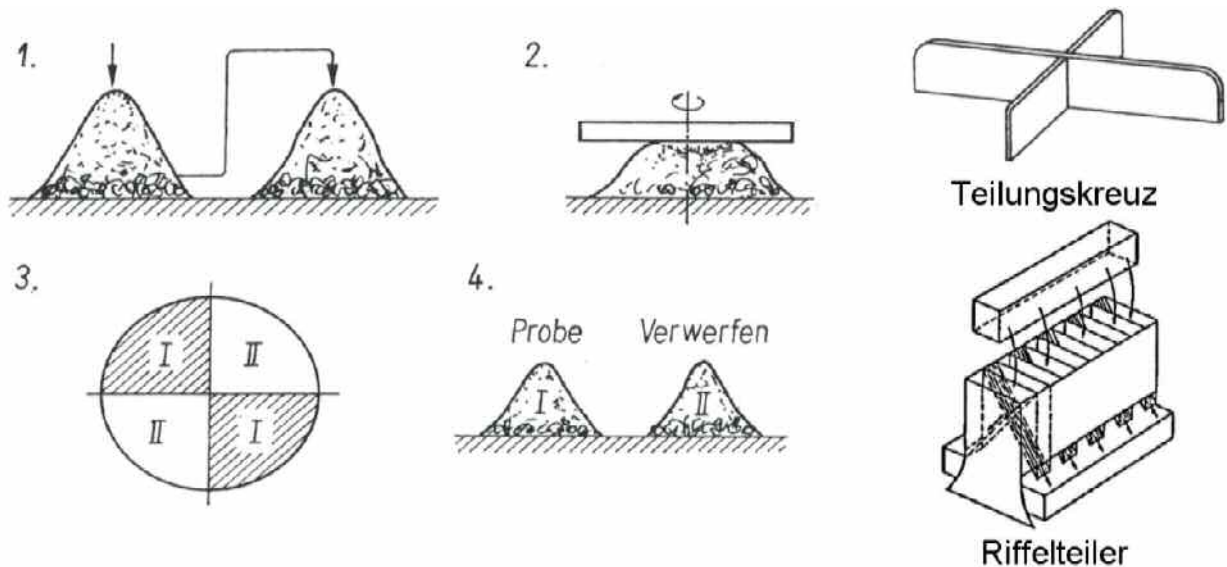


Abbildung 1 Teilungskreuzmethode und Riffelteiler

Ergebnisse der BGS aus einem Laborvergleich zur Chloranalytik deuten darauf hin, dass trotz vermeintlicher einheitlicher Probenmaterialien aufgrund der Probenvorbereitung in einem zentralen Labor dies mit den o.g. Methoden nicht realisierbar war. Beispielhaft hierfür sind die Ergebnisse für den Chlorgehalt in einem Sekundärbrennstoff aus Gewerbeabfällen im Abbildung 2 [8] aufgezeigt, woraus sich z.B. für die Fraktion < 1 mm bezüglich des Chlorgehaltes eine Standardabweichung von 0,32 % bei einem Mittelwert von 1,12 % ergibt.

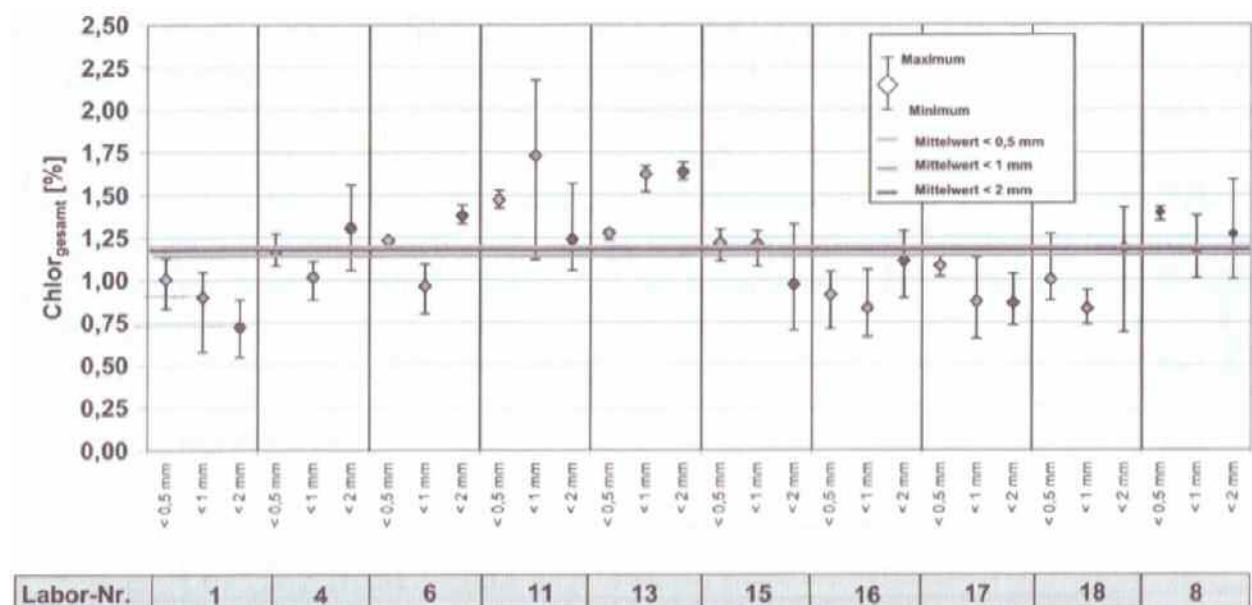


Abbildung 2 Gehalt an Gesamtchlor im Sekundärbrennstoff aus Gewerbeabfällen, ermittelt von 10 Vergleichslaboren [8]

1.2 Anregung zur Weiterentwicklung

Würfelmethode

Alternativ hat ZWISELE im Rahmen seiner Dissertation 2004 einen neuen Ansatz für die Probenahme heterogener Abfälle geringer Schüttdichte, die so genannte „Würfelmethode“, entwickelt [11]. Die „Würfelmethode“ geht von der Grundidee aus, eine größere Probemenge in einer geometrisch definierten Form so zu verdichten (900 kg/m^3), dass der entstandene Formkörper außerhalb der Presse einer Teilung in mehreren Stufen bis hin zur Gewinnung einer Analysenprobe unterzogen werden kann. Es konnte an Modellgemischen praktisch der Nachweis geführt werden, dass bei der Würfelmethode weniger subjektive Entscheidungen im Rahmen der Teilchenzuordnung vorgenommen werden müssen und damit weniger systematische Fehlerquellen bestehen. Der hierbei notwendige apparative Aufwand zur Umsetzung dieser Methode ist besonders durch den Schneidprozess immens (geschätzte Investitionskosten: 1 Mio. Euro). Zudem ist die Methode für sehr viele Sekundärstoffsysteme überhaupt nicht anwendbar, da kein formstabiler Körper als Voraussetzung für den Schneidprozess herstellbar ist. Die Würfelmethode hat sich somit als nicht praxistauglich erwiesen.

Pressbohrmethode

Unsere Entwicklung der „Pressbohrmethode“ basiert auf der Grundidee der Komprimierung des Probematerials in eine geometrisch definierte Form und nachfolgender wahr-scheinlichkeits-proportionaler Probenentnahme mittels Bohrungen direkt aus dem verpressten Zustand, wobei der praktikable Einsatz im Vordergrund steht.

2 Pressbohrmethode

2.1 Verfahrensaufbau

Nach der Probenahme vom Band und Überführung in die Vorrichtung erfolgt zunächst eine durchschnittliche Verdichtung des Materials um den Faktor 10, so dass ein sehr formstabiler Zylinder entsteht. In der Probe enthaltenes Wasser wird durch kleine Öffnungen in der Form ausgepresst. Die Entnahme von Analysenproben erfolgt nunmehr durch wahrscheinlichkeits-proportionale Beprobung mittels Werkzeug über Bohrlöcher (vgl. Abbildung 3) Das Stoffsystem liegt durch den Pressdruck als kompaktes Stoffgefüge vor, so dass Entmischungerscheinungen aufgrund verschiedener Stoffdichten, breiter Korngrößenverteilung sowie differierender Geometrie vermieden werden. Bei der Pressbohrmethode handelt es sich demzufolge um eine Quasi-Festkörperbeprobung.

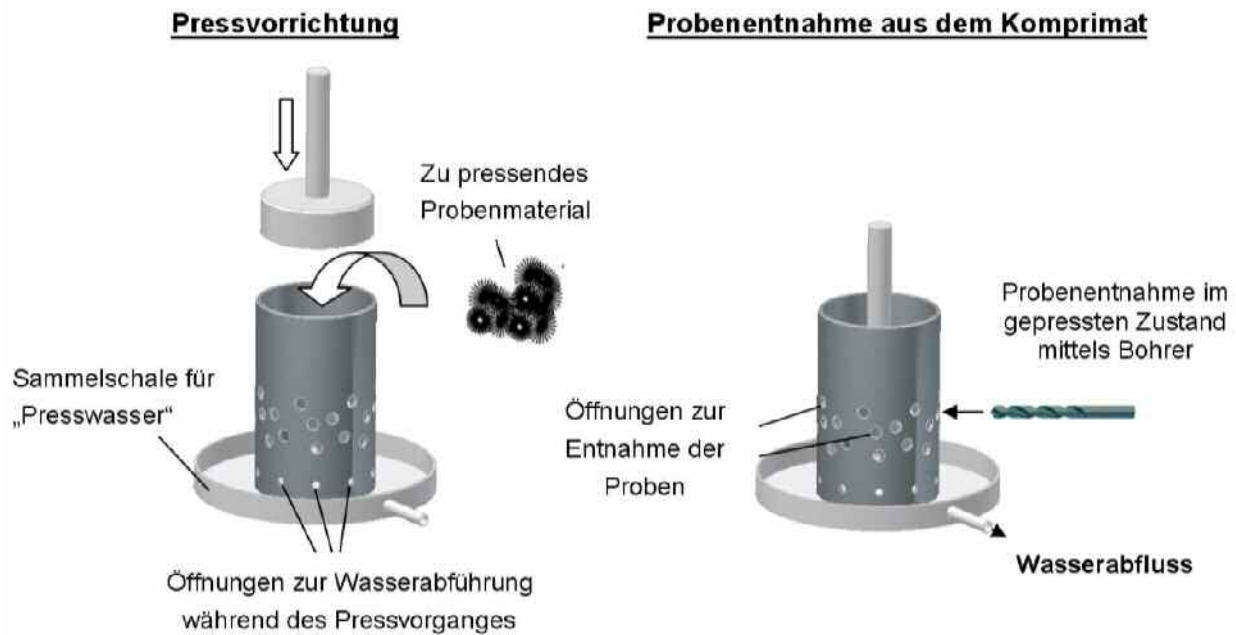


Abbildung 3 Pressbohrmethode

2.2 Vorteile der Pressbohrmethode

Vor allem der Vorteil der geringen Entmischung und damit sich ergebende weniger subjektive Entscheidungen bei der Teilchenzuordnung verringern die systematischen Fehlerquellen drastisch. Die Pressbohrmethode zeichnet sich durch einen wesentlich geringeren apparativen Aufwand aus. Im Vergleich zur Würfelteilungsmethode entfällt z.B. das Schneiden in Teilwürfel, so dass der Pressdruck deutlich reduziert werden kann. Zudem ist keine zusätzliche Energie für Trocknung des komprimierten Materials notwendig. Insgesamt ist die Pressbohrmethode bedeutend kostengünstiger.

3 Untersuchungen zur Repräsentativität der Pressbohrmethode an Modellgemischen

3.1 Modellkomponenten

Anhand typischer Stofffraktionen von Ersatzbrennstoffen wurden zunächst Zwei-Komponenten-Gemische modelliert. Beispielhaft sind hierfür Holzspäne-Textilien-Gemisch, Pappe-Folie-Gemisch, Holzspäne-Folie-Gemisch sowie ein Packseide-Folie-Gemisch getestet worden. Die Mischung der Komponenten wurde mittels Labor-mischer (horizontaler Einwellenmischer mit zwangsläufiger Mischgutbewegung) vorgenommen. In der Abbildung 4 sind die Einzelkomponenten Holzspäne und Textilien bzw. das vereinigte Modellgemisch aus beiden Einzelkomponenten zu sehen.

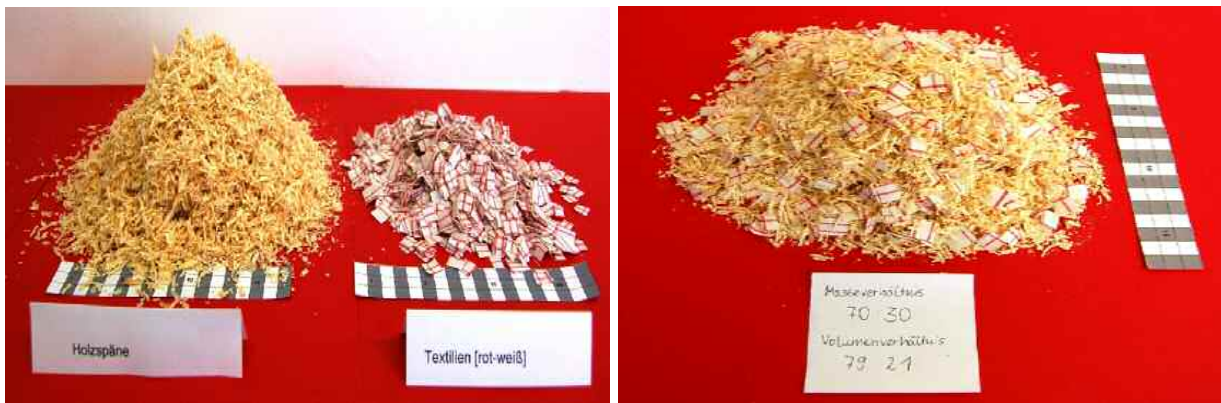


Abbildung 4 Einzelkomponenten Holzspäne / Textilien im Verhältnis von 70:30 M.-% und daraus hergestelltes Modellgemisch

3.2 Analyse der Modellgemische über die Wiederfindungsrate

3.2.1 Sortieranalyse

Zur Feststellung der repräsentativen Entnahme von Proben nach der Pressbohrmethode kann zunächst als einfache Größe die Wiederfindungsrate WFR genutzt werden. WFR ist der Quotient aus dem Messwert x_{Ist} einer Messung und des wahren Wertes x_{Soll} .

$$WFR = \frac{x_{Ist}}{x_{Soll}} \quad (1)$$

Für 2-Komponenten-Gemische ist die Bestimmung der Wiederfindungsrate relativ einfach realisierbar, da der wahre Wert x_{Soll} bereits vorher bekannt ist. Untersuchungsmerkmal x ist damit der Anteil a einzelner Stoffkomponenten am Gemisch bezogen auf die Masse.

$$WFR = \frac{a_{Ist}}{a_{Soll}} \quad (2)$$

Zur weiteren Analyse ist es erforderlich, ein geeignetes Sortiermerkmal zu identifizieren und technisch umzusetzen. Im einfachsten Fall kann hierzu die Bestimmung der Anteile a_{Ist} über händisches Sortieren und anschließender Wägung der Einzelmassen erfolgen. Der Anteil a_{Ist} einer Komponente an der Gesamtmasse ist der Quotient aus der Masse der separierten Komponente zur Gesamtmasse der analysierten Probe.

$$a_{Ist} = \frac{m_{Ist}}{m_{Ges}} \quad (3)$$

Oftmals lässt es das Probenmaterial nicht zu, eine augenscheinliche Trennung der Komponenten vorzunehmen, so dass andere Möglichkeiten zur Bestimmung der Wiederfindungsrate herangezogen werden müssen.

3.2.2 Brennwertbestimmung

Erlaubt die Matrix der entnommenen Proben keine händische Sortierung, z.B. wenn die Komponenten S1 und S2 so stark verpresst wurden, dass sie sich nicht mehr ohne Weiteres voneinander trennen lassen, kann die Bestimmung der Massenanteile über die experimentelle Ermittlung des Brennwertes H_s erfolgen. Bei einem Stoffgemisch aus zwei Modellkomponenten, die sich ausreichend im Brennwert unterscheiden ($H_{S1} \gg H_{S2}$), kann der Brennwert der Mischprobe zur Ermittlung der anteiligen Zusammensetzung herangezogen werden. Der Brennwert eines Gemisches mit n verschiedenen Stoffen ergibt sich zu

$$H_{S,Ges.} = a_1 \cdot H_{S1} + a_2 \cdot H_{S2} + \dots + a_n \cdot H_{S,n} \quad (4)$$

wobei a_i die Massenanteile der einzelnen Komponenten S_i sind ($i=1,2,3,\dots,n$).

Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen dem Brennwert der Probe $H_{S,Ges}$ und den Brennwerten der Einzelkomponenten $H_{S,n}$. Sind bei einem Zweistoffgemisch die Brennwerte H_{S1} und H_{S2} der Komponenten bekannt, ergeben sich aus $a_1+a_2=1$ die Massenanteile der Einzelkomponenten. Mit Hilfe dieses Zusammenhangs wurden für die Zwei-Komponenten-Modellgemische Kalibriergeraden erstellt, die eine eindeutige Bestimmung der Massenanteile (a_1 und a_2) einer Probe über den ermittelten Brennwert $H_{S,Ges.}$ ermöglicht.

4 Untersuchungen zur Repräsentativität der Pressbohrmethode an realen Sekundärstoffen aus Abfallbehandlungs- und Verwertungsanlagen

4.1 Untersuchungen zu Heizwertreichen Fraktionen aus Siedlungsabfällen

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand im Nachweis, dass sich die Fehleranfälligkeit durch die Anwendung der Pressbohrmethode deutlich reduzieren lässt. Als ausgewählte Leitparameter wurden jeweils der Brenn- bzw. Heizwert und der Gesamtchlorgehalt bestimmt.

4.2 Untersuchungen im Rahmen eines Ringversuches der BGS

Die FH Nordhausen beteiligte sich im Rahmen des jüngst (Februar / März 2008) durchgeführten Ringversuches der BGS zur Untersuchung von Sekundärbrennstoffen. Hierzu sollten 4 unzerkleinerte Proben nach den Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften der BGS bestimmt werden. Am Beispiel der Bestimmung des Brenn- bzw. Heizwertes wird der Vergleich der standardmäßigen Anwendung der Probenahme- und Probenaufbereitung und der Pressbohrmethode vorgenommen. Laut BGS-Vorschrift ist der Brennwert gemäß DIN 51900 aus mindestens zwei Einzelmessungen zu bestimmen und als Mittelwert aus den beiden Einzelmessungen anzugeben [1].

5 Ergebnisse zur Anwendung der Pressbohrmethode

5.1 Ergebnisse mit Modellgemischen

5.1.1 Wiederfindungsrate über Sortieranalyse

Aus dem Diagramm 2 wird der hohe Grad der Wiederfindung am Beispiel des Modellgemisches Pappe/Folie deutlich. Das Gemisch wurde im Verhältnis 70 Masse-% Pappe und 30 Masse-% Folie verpresst und anschließend mittels Pressbohrmethode beprobt. Die Sortieranalyse der Bohrproben hat ergeben, dass die Einzelkomponenten nahezu in dem Masseverhältnis wiedergefunden werden konnten, wie diese ursprünglich gemischt wurden (Abbildung 5). Für Pappe ergibt sich z.B. eine Wiederfindungsrate von 0,99% und eine Standardabweichung von 5,63 Masse-% als Durchschnittswert von sechs analysierten Proben (Abbildung 6).

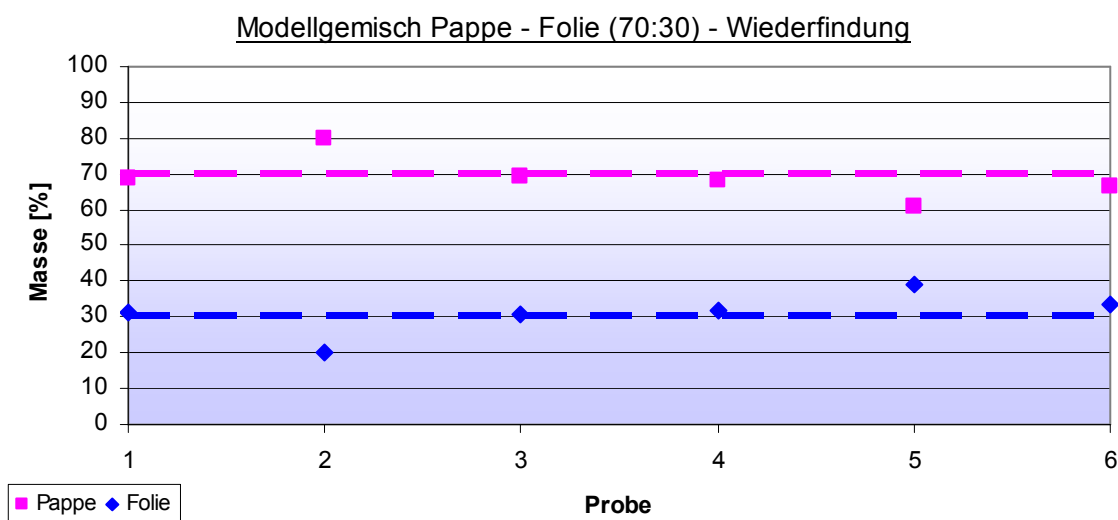


Abbildung 5 Wiederfindung der Einzelkomponenten aus dem Modellgemisch Pappe/Folie bei einem Mischungsverhältnis 70:30 über Sortieranalyse

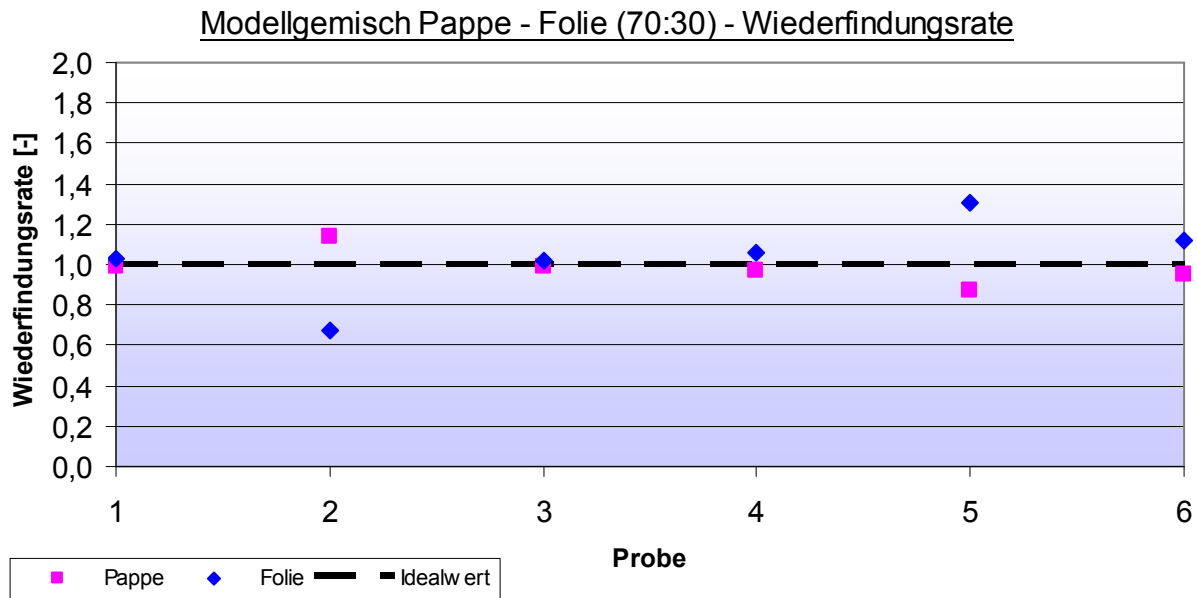


Abbildung 6 Wiederfindungsrate der Einzelkomponenten aus dem Modellgemisch Pappe/Folie bei einem Mischungsverhältnis 70:30 über Sortieranalyse

5.1.2 Wiederfindungsrate über die Brennwertbestimmung

Das Modellgemisch Packseide/Folie (Masseverhältnis 90:10) konnte nach der Verpressung nicht per Sortierung analysiert werden, so dass die Brennwertmethode zur Anwendung kam. Aus Abbildung 7 lässt sich über die Kalibrierfunktion ein Anteil von 11,5 Masse-% Folie ermitteln, wobei der Brennwert des Gemisches als Mittelwert von 6 Einzelmessungen mit einer Standardabweichung von 178,25 kJ/kg resultiert.

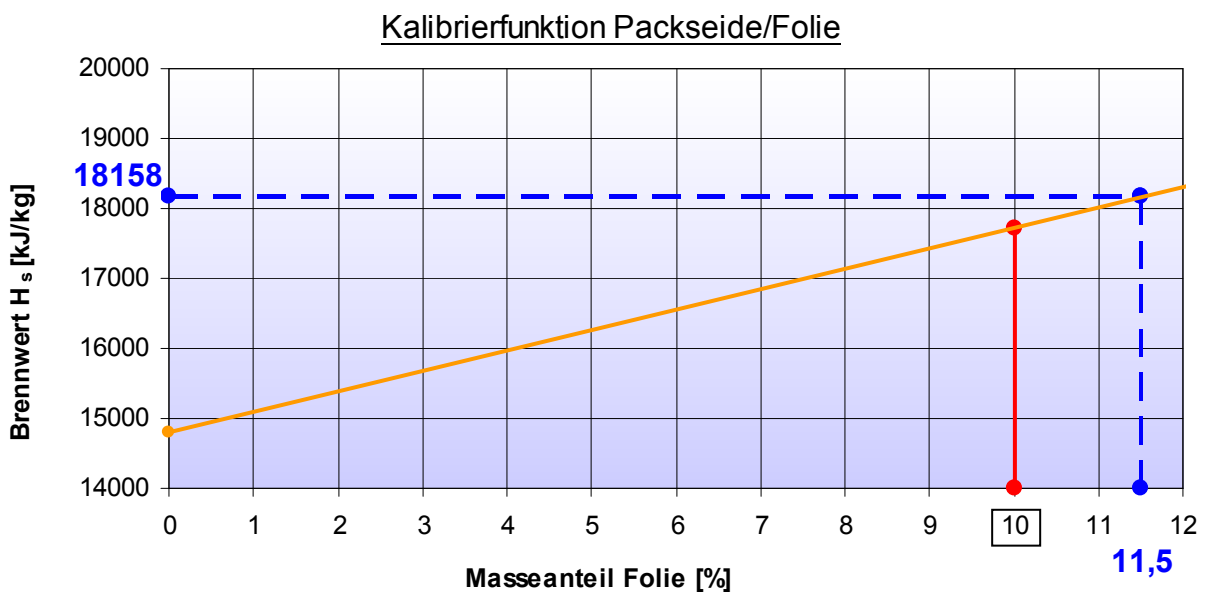


Abbildung 7 Wiederfindung der Einzelkomponenten aus dem Modellgemisch Packseide/Folie bei einem Mischungsverhältnis 90:10 über den Brennwert

5.2 Ergebnisse zu Heizwertreichen Fraktionen aus Siedlungsabfällen

Als Bewertungsmaßstab dient die Standardabweichung, welche jeweils für den Heizwert und den Gesamtchlorgehalt ermittelt wurde. In den Abbildung 8 und 9 sind für mit der Pressbohrmethode gewonnene Analysenproben die Werte aus jeweils 9 Einzelmessungen dargestellt. Für die analysierte heizwertreiche Fraktion aus Siedlungsabfällen ergibt sich somit eine Standardabweichung für den Heizwert H_i von 191,85 kJ/kg und den Gesamtchlorgehalt von 0,13 %. Vergleichsanalysen die nach der Standardmethode mit dem selben Material durchgeführt wurden weisen höhere Standardabweichungen sowohl für den Heizwert (356,10 kJ/kg) als auch den Chlorgehalt (0,36 %) auf.

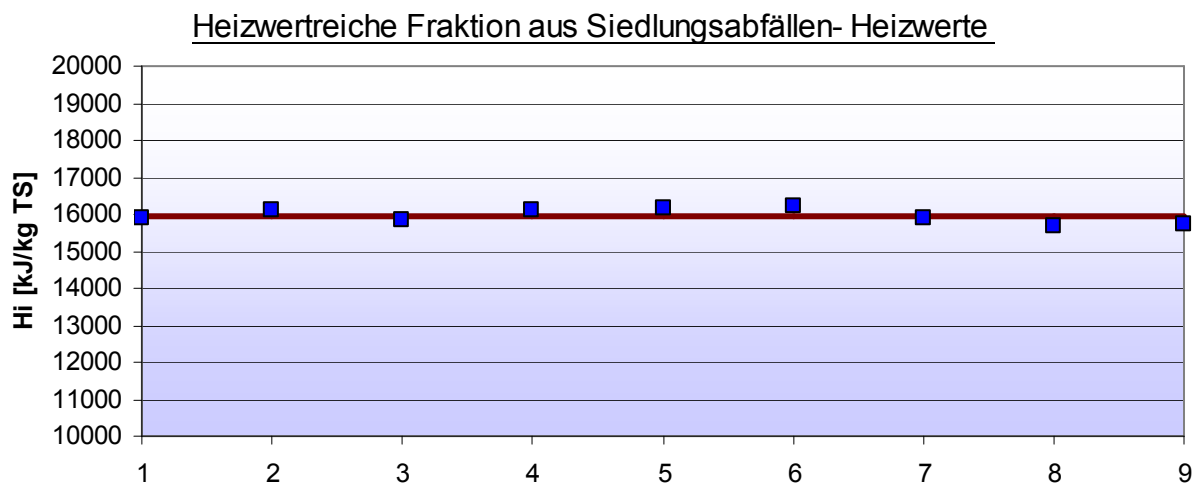


Abbildung 8 Heizwerte für eine heizwertreiche Fraktion aus Siedlungsabfällen, Analysenproben mit Pressbohrmethode gewonnen

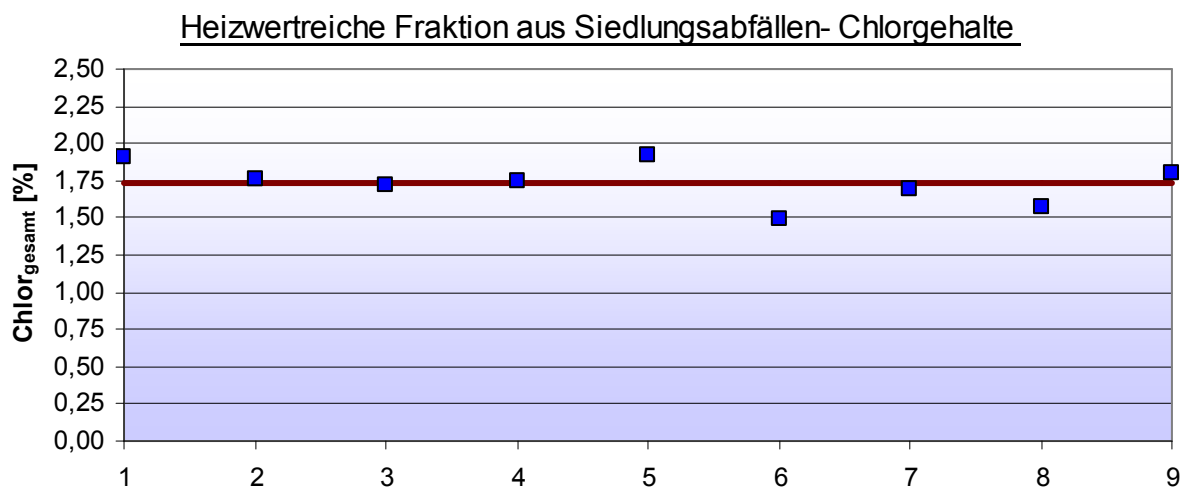


Abbildung 9 Chlorgehalt für eine heizwertreiche Fraktion aus Siedlungsabfällen, Analysenproben mit Pressbohrmethode gewonnen

5.3 Ergebnisse zu Untersuchungen im Rahmen des Ringversuches der BGS

Im Abbildung 10 ist ein unmittelbarer Vergleich der Heizwerte angestellt, welche zum einen aus der klassischen Probenaufbereitung und zum anderen mit der Pressbohrmethode für vier unterschiedliche Materialien im Rahmen eines Ringversuches der BGS resultieren. Hieraus lässt sich ableiten, dass der Fehler durch Anwendung der bisherigen Standardmethoden wesentlich größer ist, hier dargestellt an Hand der Abweichung der Heizwerte innerhalb der Doppelbestimmung. Bei konsequenter Anwendung der Pressbohrmethode reduziert sich die Abweichung auf ein Minimum.

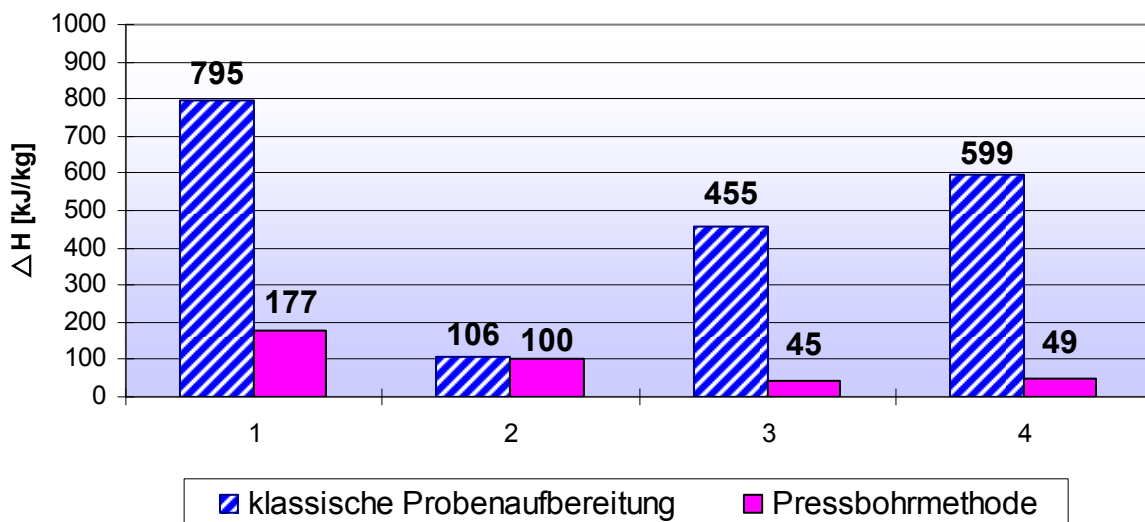


Abbildung 10 Abweichung der Heizwerte innerhalb der Doppelbestimmung beim Vergleich der BGS-Standardmethode und der Pressbohrmethode

6 Ausblick

Die ersten Ergebnisse zur Anwendung der Pressbohrmethode sind sehr viel versprechend. Im nächsten Schritt muss die Applikation auf die unterschiedlichsten Spezifikationen von Sekundärstoffen erfolgen. Die Entwicklung eines Prototypen ist vorgesehen.

7 Literatur

- 1 RAL 2008 Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften für Sekundärbrennstoffe im Rahmen des RAL-Gütezeichens Sekundärbrennstoffe. 01/2008, RAL
- 2 LAGA 2002 Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen und chemischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung / Beseitigung von Abfällen- LAGA PN 98 - Grundregeln für die Entnahme von Proben aus festen und stichfesten Abfällen sowie abgelagerten Materialien. Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Hrsg.). Berlin. Erich Schmidt Verlag

- | | | | |
|----|-------------------------------------|------|---|
| 3 | RASEMANN, W.
(Hrsg.) | 2005 | Handbuch Probenahme und Qualitätssicherung bei der Untersuchung und Bewertung von Stoffsystemen. Band 1. Institut für Qualitätssicherung von Stoffsystemen. Freiberg e.V. IQS, ISBN 3-86012-262-2 |
| 4 | Ketelsen K. ;
Bahn, S. | 2007 | Schwankungsbreiten von Analysenergebnissen und Entwicklung von Analysenstandards. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage, ISBN 3-9811142-1-3 |
| 5 | DOEDENS, H. | 2007 | Stand bei der Einhaltung der Ablagerungskriterien in MBA. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage, ISBN 3-9811142-1-3 |
| 6 | THIEL, S.;
KOZMIENSKY ,
K.-J. | 2007 | Energetische Verwertung von Ersatzbrennstoffen. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage. ISBN 3-9811142-1-3 |
| 7 | RADDE, C.-A. | 2007 | Zwischenlagerung von Abfällen in Deutschland -Ursachen, Umfang, Perspektiven -. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage, ISBN 3-9811142-1-3 |
| 8 | FLAMME, S.;
HAMS, S. | 2007 | Chlor – ein Dauerthema bei der Abfallwirtschaft. 10. Münsteraner Abfallwirtschaftstage, ISBN 3-9811142-1-3 |
| 9 | FLAMME , S. | 2002 | Energetische Verwertung von Sekundärbrennstoffen in industriellen Anlagen – Ableitung von Maßnahmen zur umweltverträglichen Verwertung. Dissertation. Wuppertal: Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal, ISBN 3-9806149-4-8 |
| 10 | ASA | 2007 | Konzept der Probenahme, Probenaufbereitung und Analyse von MBA- Austragsmaterial gem. AbfAbIV. Entwurf Stand Aug. 2006; Enningerloh; unveröffentlicht |
| 11 | ZWISELE, B. | 2004 | Entwicklung einer neuen Probenahmemethode für heterogene Abfälle geringer Schüttdichte. Dissertation. TU Berlin. Rhombos Verlag, ISBN 3-937231-42-0 |
| 12 | CEN | 2006 | Technische Spezifikation für Feste Sekundärbrennstoffe, EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG, prCEN/TS 15442 – Schluss-Entwurf |

Anschrift der Verfasser(innen)

Prof. Dr.-Ing. Sylvia Schade-Dannewitz

Dr. rer. nat. J. Poerschke

Dipl.-Ing. S. Döring

Fachhochschule Nordhausen

D-99734 Nordhausen

Telefon +49 3631 420 300

Email: schade@fh-nordhausen.de

Website: www.fachhochschule-nordhausen.de