

Probenahme aus heterogenen Haufwerken

Bestimmung der Zusammensetzung von RC-Baustoffen

von Prof. Dr. Anette Müller*

Bei der Güteüberwachung von RC-Baustoffen sind unterschiedliche Parameter zu bestimmen, wie beispielsweise die Korngrößenverteilung oder die Widerstandswerte gegen Schlag bzw. Frost-Tau-Wechsel. Aber auch die stoffliche Zusammensetzung und umweltrelevante Merkmale müssen geprüft werden. Bei der Bestimmung der Zusammensetzung hängt die Zuverlässigkeit des Ergebnisses maßgeblich von der verwendeten Probenmenge und dem Vorgehen bei der Probenahme ab.

Die Probenahme aus heterogenen Haufwerken spielt in der Recyclingwirtschaft eine wichtige Rolle. Oft ist der Gehalt bestimmter Fremdstoffe streng begrenzt, um die Eigenschaften der Sekundärprodukte nicht zu beeinträchtigen. Die erforderliche Qualitätskontrolle führt nur dann zu zuverlässigen Ergebnissen, wenn eine ausreichende Probenmenge untersucht wird. An zwei Beispielen aus der Literatur soll das verdeutlicht werden.

Beim Glasrecycling sind der Gehalt an Scherben mit Fehlfarben sowie der Gehalt an Keramik, Porzellan und Steinen (KPS) in aufbereitetem Altglas wichtige Qualitätsparameter. Der Gehalt an Fehlfarbenscherben darf im Grünglas nicht über 15% liegen. Für Braun- und Weißglas gelten wesentlich strengere Anforderungen. Der Gehalt an KPS darf 25 g/t, das entspricht 0,0025%, nicht überschreiten.

Um die Einhaltung dieser Parameter mit der erforderlichen statistischen Sicherheit und Genauigkeit nachzuweisen, muss eine ausreichend große Probe untersucht werden. Rasemann [1] hat dazu ausführliche theoretische Überlegungen und experimentelle Untersuchungen angestellt. Daraus geht hervor, dass zur Ermittlung des Fehlfarbanteils mit einer statistischen Sicherheit von 95% und einer Genauigkeit von 5% absolut eine Probenmenge von etwa 450 g bei einer Korngröße der Scherben von 20 mm notwendig ist. Wird diese Probenmasse eingehalten, liegen 95% aller Ergebnisse in einem Bereich von maximal 5% um den wahren Wert.

Für die Bestimmung des KPS-Gehalts muss die Probenmenge sehr viel größer ►

*Prof. Dr. Anette Müller ist Lehrstuhlinhaberin an der Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen

TEPE GmbH & Co. KG	SYSTEMHALLEN Feuerverzinkte Stahlkonstruktionen
AKTIONSPREIS MEHRZWECKHALLE 12,04m Breite 21,00m Länge Traufe 4,55m Firsthöhe 5,20m, Seiten rundum geschlossen Schiebetor 4,20m x 4,00m € 19.990,-	 <i>Eine von vielen - Info frei</i>
48241 Dülmen-Buldern - Gewerbestr. 66 - Tel. 02590-600 - Fax: 1573 http://www.tepe-systemhallen.de	

Bodenaufbereitung? SOILMIX® Boden-Misch-Anlagen!	
	Professionelles für's Recycling.
DELLSCHAU SOLID BAUMASCHINEN GMBH 50129 BERGHEIM GLESEN IM BRAUWEILERFELD 6 TEL: 02238 / 942074 FAX: 02238 / 942075 info@dellschau.de - http://www.dellschau.de	

Fachbeitrag

sein. Bei einer statistischen Sicherheit von 95% und einer anzustrebenden Genauigkeit von 10 g/t beträgt die Probenmasse 385 kg. Wird eine Genauigkeit von 7,5 g/t gefordert, steigt die notwendige Probenmasse auf 685 kg an. Bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen sind der Gehalt an Störstoffen und der Chlorgehalt zu bestimmen. Für den Gehalt an Störstoffen gilt ein Grenzwert von 3%. Nach Ketelhut [2] reicht eine Probengröße von 1.000 Partikeln bzw. 12 kg aus, die sich aus mehreren, aus dem Stoffstrom entnommenen Einzelproben zusammensetzt, um diesen Gehalt zu bestimmen. Allerdings wird in [2] auch dargestellt, wie unterschiedlich die Angaben zur benötigten Probenmenge sind, indem die Berechnungsansätze verschiedener Autoren gegenübergestellt und daraus die Probenmasse berechnet wurde. Es ergaben sich gravierend unterschiedliche Probenmassen zwischen 2,5 kg und 214,8 kg. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die erforderliche Probenmasse von den Eigenschaften des zu analysierenden Haufwerks, wie maximale Korngröße und Heterogenität ebenso wie von der Höhe des nachzuweisenden Gehaltes und den Anforderungen an die Zuverlässigkeit der Aussage abhängen. Für die Berechnungen der Probenmasse wurden verschiedene Modelle entwickelt, in die diese Einflussgrößen eingehen. Zu nennen ist das Modell von GY [3-5], das ursprünglich für mineralische und bergbauliche Schüttgüter entwickelt wurde. Es bildet die Basis für aktuelle theoretische Weiterentwicklungen ebenso wie für die Entwicklung von praktischen Handlungsempfehlungen [6-8]. Auch von Sommer wird die Frage nach der Probengröße auf der Grundlage eines Partikelansatzes [8,9] beantwortet. Nach diesen Theorien ist die Probenmasse dann ausreichend, wenn für jedes Partikel des Materials die gleiche Wahrscheinlichkeit besteht, für die Probe ausgewählt zu werden. Die Stichprobengröße wird somit durch die Partikelanzahl definiert, aus der sich dann die Probenmasse berechnen lässt.

Heterogenität von Recyclingbaustoffen

Heterogenität von Recyclingbaustoffen kann in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- die Partikelheterogenität und
- die Haufwerksheterogenität.

Die Partikelheterogenität ergibt sich aus den Unterschieden der Zusammensetzung, Größe, Form etc. der einzelnen Partikel, welche die betrachtete Probe bilden. Anschauliches Beispiel ist die Heterogenität von aufbereitetem Altbeton. Auch wenn keine Fremdbestandteile enthalten sind und eine sorgfältige Probenahme erfolgte, unterscheidet sich die Zusammensetzung von Korn zu Korn, weil die Zementsteingehalte der Partikel unterschiedlich sind. Die sich daraus ergebende Streuung der Eigenschaften ist im Bild 1 am Beispiel der Rohdichteverteilung von Altbeton dargestellt.

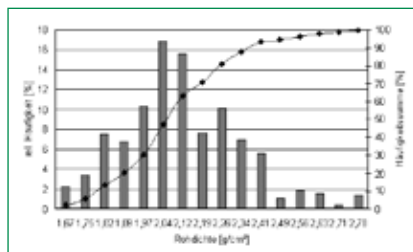


Bild 1: Relative Häufigkeiten und Häufigkeitssummen der Rohdichte von Betonrecyclingmaterial, gemessen an insgesamt 139 Proben mit Massen von je ca. 40 g, Körnung 4/32 (Messwerte aus Möller [10])

Der Bereich, in welchem sich die Rohdichte bewegt, reicht von 1,9 g/cm³ bis 2,7 g/cm³. Die untere Grenze entspricht in etwa der Rohdichte von reinem Zementstein, die obere der Dichte eines natürlichen Zuschlags. Die Partikelheterogenität kann nicht durch Mischen verändert werden. Die einzige Möglichkeit, sie zu verändern, ist eine Zerkleinerung. Die Haufwerksheterogenität hängt zusätzlich von der Verteilung der Partikel in dem betrachteten Haufwerk ab. Sie kann durch Mischen und Homogenisieren beeinflusst werden. Beispiel ist die Heterogenität von Mauerwerkbruch, in welchem Körner mit ganz unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Porenbetonpartikel neben Körnern aus Klinkermauerziegel vorliegen können. Die relative Häufigkeitsverteilung der Rohdichten einer Probe aus diesem

Material (Bild 2) ist deutlich breiter. Die Rohdichte der Einzelproben bewegt sich hier zwischen 1,6 g/cm³ und 2,8 g/cm³.

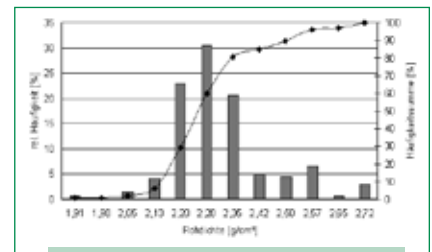


Bild 2: Relative Häufigkeiten und Häufigkeitssummen der Rohdichte von Mauerwerksrecyclingmaterial, gemessen an insgesamt 252 Proben mit Massen von je ca. 30 g, Körnung 8/32 (Messwerte aus Kehr [11])

Durch adäquate Methoden der Probenahme und Probenvorbereitung kann der Einfluss der Haufwerksheterogenität auf die Probenzusammensetzung minimiert werden. Als untere Grenze kann die Partikelheterogenität erreicht werden.

Probenmenge

Die Güteüberwachung von Recyclingbaustoffen erfolgt an Proben, die aus großen Haufwerken entnommen werden. An diesen Proben sind u.a. die Gehalte an Fremdstoffen zu bestimmen, die bei der Anwendung des RC-Materials im Straßenbau 0,2 Masse-% nicht überschreiten dürfen [14]. Bei der Anwendung als rezykliertes Zuschlag Typ 1 beträgt der zulässige Gehalt an Fremdstoffen ebenfalls 0,2 Masse-%. Die Mindestmenge der Sammelprobe kann zum einen nach der in der DIN EN 932-1 [12] angegebene Gleichung

$$M = 6x\sqrt{d_{\max}} \cdot \rho_{\text{Schütt}}$$

Gleichung (1)

berechnet werden. In diese Gleichung gehen der Einfluss des Größtkorns des Haufwerks (d_{\max} in mm) und der Einfluss der Schüttdichte ($\rho_{\text{Schütt}}$ in t/m³) auf die Probenmasse (M in kg) ein. Zum anderen kann die benötigte Probenmenge auf der Grundlage von Probenahmemodellen berechnet werden. Unter den vereinfachenden

Annahmen, dass die Probenzusammensetzung normalverteilt ist und die Probe aus Partikeln gleicher Größe und gleicher Dichte besteht, ergibt sich die Anzahl Z der Partikel, die eine Probe enthalten muss, welche für das Gesamthaufwerk repräsentativ ist, aus folgender Gleichung

$$\text{Anzahl } Z = \left(\frac{z(S)}{y}\right)^2 \cdot \frac{1-P}{P} = \left(\frac{z(S)}{\Delta X / P}\right)^2 \cdot \frac{1-P}{P}$$

Gleichung (2)

Darin werden die gewünschte statistische Sicherheit durch den Faktor z(S), die relative Abweichung $y = \Delta X / P$ (in g/g) und der Gehalt P der Komponente (in g/g), die bestimmt werden soll, berücksichtigt. Aus der Anzahl Z kann die benötigte Probenmenge unter der Annahme kugelförmiger Partikel und bei Kenntnis der Rohdichte berechnet werden.

Die Auswertung der Gleichung (2) führt zu dem im Bild 3 dargestellten Zusammenhang zwischen der Masse der Probe und dem Gehalt der Komponente, die bestimmt werden soll. Wird von einer Probenmasse von 60 kg, wie sie sich aus Gleichung (1) für eine Körnung mit einem Größtkorn von 45 mm ergibt, ausgegangen, kann eine Komponente mit einem Gehalt von 2% mit einer geringen relativen Abweichung von $\pm 10\%$ bestimmt werden. Mit abnehmendem Gehalt der Komponente wird die Abweichung größer. Beträgt der Gehalt beispielsweise nur 0,1%, steigt die Abweichung auf 50%, wenn ebenfalls eine 60 kg-Probe untersucht wird. Der Gehalt kann somit zwischen 0,05% und 0,15% liegen. Eine Verringerung der Abweichung ist nur möglich, wenn die untersuchte Probenmenge erhöht wird.

Die Bestimmung der Probenmasse nach Gleichung (1) bildet also für Komponenten, die mit Gehalten > 1% enthalten sind, eine brauchbare Grundlage. Unterhalb von 1% muss die Probenmasse unter Berücksichtigung des zu erwarteten Gehaltes, der vertretbaren relativen Abweichung und der notwendigen statistischen Sicherheit ermittelt werden.

Die Anwendung von Gleichung (2) für die Bestimmung der Probenmenge, an welcher die umweltrelevanten Merkmale bestimmt werden sollen, ist für den Fall möglich, dass gan-

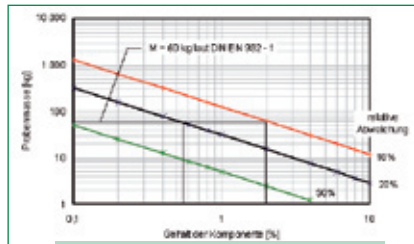


Bild 3: Repräsentative Probenmasse für die Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von RC-Baustoffen unter Berücksichtigung des Gehaltes der zu analysierenden Komponente

ze Partikel aus den unerwünschten Bestandteilen bestehen. Das Vorliegen von Gipspartikeln als Ursache erhöhter Sulfatgehalte ist ein Beispiel dafür. Aus stöchiometrischen Berechnungen kann abgeschätzt werden, dass nicht mehr als 1,72% reine Gipspartikel im RC-Baustoff enthalten sein dürfen, wenn der Grenzwert für den Sulfatgehalt von $0,8 \text{ SO}_3$, der nach DIN 4226-100 [13] für recycelte Zuschläge gilt, eingehalten werden soll. Für einen Eluatwert von beispielsweise 200 mg $\text{SO}_4^{2-}/\text{l}$ dürfen nur 0,36% Gipspartikel (Elution 10 : 1) bzw. 0,07% Gipspartikel (Elution 2:1) enthalten sein, wenn davon ausgegangen wird, dass diese vollständig in Lösung gehen.

Die Einhaltung des Sulfatgehaltes von 0,8% ist mit den üblichen Probenmengen sicher nachzuweisen. Dagegen müssen für die Bestimmung des Wertes, der auf die Anwesenheit von 0,36% Gipspartikel zurückgeht, Probenmengen von 14 kg (relative Abweichung von 50%) bzw. von 352 kg (Abweichung von 10%) untersucht werden, wenn von einer Probe mit einem Größtkorn von 45 mm ausgegangen wird. Die Verringerung der zur Analyse eingesetzten Menge ist durch eine Zerkleinerung der Probe möglich. So kann die zur Eluatgewinnung eingesetzte Probe bei weiterer Aufbereitung auf beispielsweise ein Größtkorn von 16 mm auf 700 g (50% Abweichung) bzw. 18,5 kg (10% Abweichung) verjüngt werden. Für die Bestimmung des durch 0,07% Gipspartikel verursachten Sulfatgehaltes sind die benötigten repräsentativen Probenmengen wesentlich größer. Im günstigsten Fall – bei einer Abweichung von 50% und einer Vorzer-

kleinerung auf 16 mm – beträgt die Probenmenge 3,7 kg.

In Bild 4 sind die nach Gleichung (2) berechneten Probenmassen den in der Literatur angegebenen Werten gegenübergestellt.

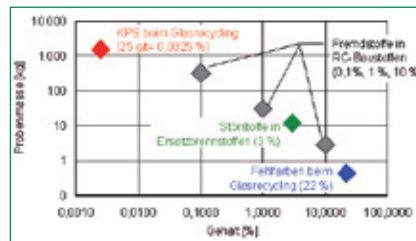


Bild 4: Probenmassen für die Bestimmung bestimmter Fremdstoffgehalte in Abfällen zur Verwertung

Die berechneten Probenmassen bilden zusammen mit den Beispielen aus der Literatur eine kohärente Abhängigkeit zwischen der Probenmasse und dem nachzuweisenden Gehalt der jeweiligen Komponente.

Probenahmetechniken

Bei der Beprobung von Schüttgütern kann die Probenahme von der Halde unter Zuhilfenahme von Großgeräten oder aus dem bewegten bzw. frei fallenden Materialstrom erfolgen. Übereinstimmend wird in der Literatur die so genannte „eindimensionale“ Probenahme aus dem

AUFBEREITUNGS- UND RECYCLINGMASCHINEN
HENSEN SOERENDONK (NL)




Raupenmobile Hazemag Bauschuttrecycling AP-PH-1214 E
 Bj. 2001, 150t/Std.,
 1 200 mm Kantenlänge,
Preis € 205 000,-

Tel. 00-31-4 95-59 23 88
 Fax 00-31-4 95-59 23 15
www.hensen.com

frei fallenden Materialstrom, z.B. an Bandübergabestellen, empfohlen. Über ein bestimmtes Zeitintervall werden Einzelproben festgelegter Größe genommen, bis die erforderliche Gesamtmenge erreicht ist. Diese wird dann in einem horizontalen Mischbett homogenisiert und vor der eigentlichen Analyse geteilt.

Im Bild 5 sind die Ergebnisse einer dreidimensionalen und einer eindimensionalen Probenahme gegenübergestellt. Die Probenahmen und deren Analyse erfolgten an unterschiedlichen Standorten und durch unterschiedliche Personen, so dass zusätzliche Faktoren auf die im Bild 5 dargestellte Abhängigkeit zwischen dem Gehalt der analysierten Komponente und dem gemessenen Variationskoeffizienten wirken.

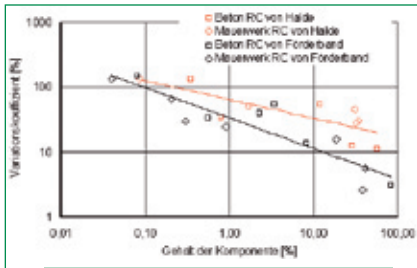


Bild 5: Abhängigkeit des Variationskoeffizienten vom Gehalt der Komponente für RC-Baustoffe aus Beton und Mauerwerkbruch bei unterschiedlicher Art der Probenahme

Trotz der Streuung der Messwerte kann die Aussage abgeleitet werden, dass bei eindimensionalen Probenahmen geringere Variationskoeffizienten der Sortieranalyse erreichbar sind. Bei Komponenten, die in sehr geringen Gehalten vorliegen, treten unabhängig von der Art der Probenahme vergleichsweise hohe Variationskoeffizienten auf, was damit zusammenhängt, dass die analysierte Probenmenge in beiden Fällen nicht ausreichte.

Schlussfolgerungen

Bei der Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von aus Abfällen hergestellten Sekundärprodukten spielt die untersuchte Probenmenge und die Technik der Probenahme eine große Rolle. Bei Recyclingbaustoffen reicht die Probenmenge nach DIN EN 932-1

zur Bestimmung der Gehalte solcher Stoffgruppen, wie Fremdbestandteile oder Sulfatträger, deren Anteile unter 1 Masse-% liegen, nicht aus. Die notwendige Menge kann unter Berücksichtigung des zu erwarteten Gehaltes, der vertretbaren relativen Abweichung und der notwendigen statistischen Sicherheit berechnet werden.


Die Technik der Probenahme stellt eine weitere Einflussgröße auf das Ergebnis der Sortieranalyse dar. Nach den hier gegenübergestellten Ergebnissen ist dieser Einfluss allerdings nur im Bereich der Hauptkomponenten mit Gehalten über 10 Masse-% deutlich ausgeprägt.

Die bewährte Methode, Proben für chemische Analysen mit einer ausreichend großen Partikelanzahl zu erhalten, ist die schrittweise Zerkleinerung und anschließende Teilung der Probe. Diese Methode ist bei Sortieranalysen und bei Eluatuntersuchungen nur eingeschränkt anwendbar. Bei Sortieranalysen ergibt sich die Einschränkung daraus, dass eine Korngröße von mindestens 4 mm erforderlich ist, um die jeweils vorliegende Baustoffart erkennen zu können. Bei Eluatuntersuchungen ergibt sich die Einschränkung aus der Forderung, dass das Material in der Kornverteilung zu untersuchen ist, in der es verwertet werden soll.

Literatur

- [1] Rasemann, W.: et al.: Probenahme bei Recyclingglas. Freiburger Forschungshefte A864, Vorträge zum 52. BHT Freiberg, (2001) S. 89-106.
 [2] Ketelhut, R.: Sortieranalysen zur Qualitätssicherung von Abfällen. Urschrift zum 10. Dialog „Abfallwirtschaft M-V“ am 12. Juni 2006
 © stoffstromdesign ralf ketelhut
 [2A] Gy, P.: Sampling of discrete materials – a new introduction to the theory of sampling: I. Qualitative approach. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 74, (2004), November, S. 7-24.
 [3] Gy, P.: Sampling of discrete materials: II. Quantitative approach – sampling of zero-dimensional objects. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 74, (2004), November, S. 25-38.
 [4] Gy, P.: Sampling of discrete materials: III. Quantitative approach – sampling of one-dimensional objects. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 74, (2004), November, S. 39-47.

- [5] Petersen, L; Minkkinen, P; Esbensen, K H: Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. 74, (2005), Mai, S. 261-277.
 [6] Minkkinen, P.: Practical applications of sampling theory. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 74 (2004), November, S. 85– 94.
 [7] Petersen, I. F.: Blending in circular or longitudinal mixing piles. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 74 (2004), November, S. 135-141.
 [8] Sommer, K.: Probenahme von Pulvern und körnigen Massengütern, Grundlagen, Verfahren, Geräte. Springer Verlag, Berlin, 1979.
 [9] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik 1. Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1995.
 [10] Möller, T.: Untersuchungen zur Rohdichtemessung auf der Basis des Computerized Particle Analyser (CPA). Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Diplomarbeit, 2006.
 [11] Kehr, K.: Untersuchungen zur Homogenität von Altbeton und Abbruchziegel. Bauhaus-Universität Weimar, Fakultät Bauingenieurwesen, Diplomarbeit, 2006.
 [12] DIN EN 932-1: Prüfverfahren für allgemeine Eigenschaften von Gesteinskörnungen; Teil 1: Probenahmeverfahren. DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin, 1996.
 [13] DIN 4226 – 100: Gesteinskörnungen von Beton und Mörtel, Teil 100: Rezyklierte Gesteinskörnungen. DIN-Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth-Verlag, Berlin 2002.
 [14] Mesters, K.: Repräsentative Entnahme von Proben aus RC-Haufwerken. Baustoff Recycling + Deponietechnik. (2007), H. 4, S. 27-31.



Abo-Coupon

einfach zurückfaxen an:
+49 (0) 511 / 7304-157

Ich/wir möchte(n) **BR – Baustoff Recycling + Deponietechnik** – ab sofort zum Jahresbezugspreis von 112,- Euro (Ausland 115,- Euro) abonnieren. Im Abonnement sind 8 Print-Ausgaben sowie 24 Email-Newsletter enthalten. Das Abonnement gilt zunächst für ein Jahr; es verlängert sich automatisch um jeweils ein weiteres, wenn es nicht sechs Wochen vor Ende der Bezugszeit gekündigt wird. Bei Zahlungen per Kreditkarte oder Lastschrift: 5 % Skonto!

Firma _____

Vor- und Zuname _____

Straße, Nr. _____

PLZ, Ort _____

Telefon _____

Fax _____

E-Mail _____


VAT-Nummer _____

Datum _____ Unterschrift _____

Für den Verlag zur Info:

Branchen-Zugehörigkeit _____

Anzahl der Mitarbeiter _____



Gesell Verlag GmbH
Ruhkamp 3, 30916 Isenbüttel
Tel. +49 (0) 511 / 7304-0