

# Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing./DI) der Studienrichtung „Industrieller Umweltschutz, Entsorgungstechnik und Recycling“ an der Montanuniversität Leoben.

## Entwicklung einer Methode zur repräsentativen Probenahme aus Abfallballen

**Vorgelegt von:**

BSc. Valentin Schaffer

0835169

**Betreuer:**

Mag. Dr. Martin Wellacher

Leoben, 13.03.2016

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

## **DANKSAGUNG**

Diese Diplomarbeit widme ich meinen Eltern, Claudia und Heribert Schaffer, die mich durch mein Studium stets begleitet und tatkräftig unterstützt haben.

Besonders bedanken möchte ich mich an dieser Stelle bei Herrn Dr. Martin Wellacher von der Montanuniversität Leoben, welcher als mein Betreuer bei diesem Diplomprojekt sowohl bei den Versuchen als auch bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit maßgeblich geholfen und beigetragen hat.

Für die Assistenz möchte ich mich auch bei Herrn DI Alexander Curtis, Herrn Fritz Weisshäupl und bei der Saubermacher Dienstleistungs AG bedanken, welche uns ihr Technikum in Graz zur Verfügung gestellt hat.

## **Kurzfassung**

### **Entwicklung einer Methode zur repräsentativen Probenahme aus Abfallballen**

Zu Ballen verdichtete Abfälle stellen häufig vorkommende Gebinde in der Abfallwirtschaft dar. Entsprechend dieser Häufigkeit ist die Probenahme aus Abfall- oder gleichwertigen Ballen relevant für die analytische Beurteilung von Abfällen aus Lagerbeständen und Transporten. Diese Arbeit beinhaltet die Entwicklung einer neuen Probenahme-Methode um die bisherigen, aufwändigeren Möglichkeiten für die Ballenbeprobung zu vereinfachen. Dabei wurde nach bestehenden Varianten recherchiert und technologische Möglichkeiten für Alternativen gesucht und getestet. Die dabei gefundenen Technologien orientieren sich am Konzept der Pressbohrmethode, welche von Dr. Schade-Dannewitz und Dr. Poerschke 2007 zum Patent angemeldet wurde. Der so gebildete Prototyp einer Ballen-Bohrproben-Methode (BBPM) wurde im Technikum der Saubermacher Dienstleistungs-AG am Standort Graz/Puchstraße und im Abfalllogistikzentrum Pfaffenau der MA48 in Wien ersten, praktischen Anwendungstests unterzogen und mit einer normgerechten, herkömmlichen Methodik zur Ballenbeprobung analytisch verglichen. Die Durchführung der analytischen Tests oblag dem Labor für Umwelt- und Prozessanalytik des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft an der Montanuniversität Leoben. Zusätzlich wurden Erkenntnisse zu Auswirkungen der Bohrer-Geometrie, der Motorauslegung und der Balleneigenschaften auf die Probenahme-Resultate gewonnen. Die Ergebnisse dieser Arbeit geben das Potential der neuen Methode wieder und liefern den Ansatzpunkt für die weitere Entwicklung eines technologisch fortgeschrittenen Prototyps.

## **Abstract**

### **Development of a method for representative sampling of waste bales**

Waste bales are a common form of drum in the field of waste management. Accordingly, sampling of these or equivalent bales is relevant for the analytical evaluation of stored and transported waste contingents. This master thesis project describes the development of a new method, aimed to be simpler than the conventional options for waste bale sampling. In doing so, existing methods and technological options for new alternatives were searched, tested and discussed. Parts for a new alternative method are based on the concept of the Pressdrilling-Method, which has been filed a patent application by Prof. Dr Sylvia Schade-Dannewitz and Dr. rer.nat. Jürgen Poerschke in 2007. The newly formed prototype of a Wastebale-Drillcore-Sample-Method (ger.: „Ballen-Bohrproben-Methode“, BBPM) has undergone several practical test at the technical center of the Saubermacher Dienstleistungs-AG in Graz and the Abfalllogistikzentrum Pfaffenau of the MA48 in Vienna. These tests compare the new method with a standardized, conventional method via analytical means. Analytical testing was carried out by the laboratory for environmental and process analysis at the Chair for Waste Processing and Waste Management of the Montanuniversität Leoben. Additionally to the analytical results, experiences about the impact of the drill-geometry, the drilling motor and the properties of the waste bale itself on the sampling results were gained. The outcome of this thesis shows the potential of the new method and provide a starting point for the development of a technologically advanced prototype of the new method for waste bale sampling.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1 EINLEITUNG .....</b>	<b>3</b>
1.1 Problemstellung .....	3
1.2 Zielsetzung .....	3
<b>2 THEORIE UND TECHNOLOGIE DER PROBENAHME .....</b>	<b>4</b>
2.1 Fehlerausmaß.....	4
2.2 Begriffe der Probenahme .....	5
2.3 Probenahme gemäß EN 15442 .....	6
2.4 Probenahme gemäß Deponieverordnung 2008 & ÖNORM S2127 .....	7
2.5 Beschlossenes Probenahmeregime für die Ballenbeprobung .....	9
2.6 Verbesserung durch eine neue Methode .....	10
2.7 Technologierecherche .....	12
2.7.1 Vorhandene Probenahme-Methoden .....	12
2.7.2 Technologie-Bestandteile für eine neue Methode .....	14
2.8 Verifizierungsmethoden .....	17
2.8.1 Ballendotierung.....	17
2.8.2 Relative Standardabweichung / Variationskoeffizient .....	18
<b>3 METHODIK .....</b>	<b>20</b>
3.1 Analysemethoden .....	20
3.2 Stand der Technik - Test.....	21
3.3 Technologietest.....	23
3.4 Erster Hauptversuch .....	24
3.5 Zweiter Hauptversuch .....	25
3.6 Dritter Hauptversuch .....	26
<b>4 ERGEBNISSE / DISKUSSION .....</b>	<b>28</b>
4.1 Auswertung: Stand der Technik - Test.....	28
4.1.1 Analysenergebnisse.....	28
4.1.2 Betriebskosten .....	30
4.1.3 Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung.....	31
4.2 Auswertung: Technologietest.....	32
4.3 Auswertung: Erster Hauptversuch .....	38
4.3.1 Anpassungen für den zweiten Hauptversuch .....	39

---

4.4	Auswertung: Zweiter Hauptversuch .....	40
4.4.1	Ergebnisse der Molybdän-Analyse.....	40
4.4.2	Ergebnisse der Bohrtests an sortenreinen Ballen .....	42
4.5	Auswertung: Dritter Hauptversuch .....	45
4.6	Diskussion .....	47
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>50</b>
<b>6</b>	<b>VERZEICHNISSE .....</b>	<b>51</b>
6.1	Literatur.....	51
6.2	Abkürzungsverzeichnis .....	52
6.3	Tabellen .....	53
6.4	Abbildungen .....	53
<b>ANHANG I</b>	<b>.....</b>	<b>I</b>

# 1 Einleitung

Zu Ballen gepresster und gebundener Abfall aus verschiedensten Fraktionen stellt ein in der Abfallwirtschaft häufig vorkommendes Transportgebilde dar. Eine Beprobung dieser Gebilde steht im Mittelpunkt einer Qualitäts- und Inhaltskontrolle für verarbeitende und herstellende Betriebe. Abfallballen kommen in verschiedenen Ausführungen vor. Auch können diese von Folien umwickelt, mit Draht oder Kunststoffbändern gebunden werden.

## 1.1 Problemstellung

Die bisherigen Methoden der Ballenbeprobung benötigen einen erheblichen Aufwand, sowohl in technologischer als auch finanzieller Hinsicht. Die Probenahmen werden gemäß Richtlinien durchgeführt, welche nicht eigens für die Beprobung von Abfallballen bestimmt sind, sondern eine Zwischenlösung des Problems der Ballenanalytik darstellen.

## 1.2 Zielsetzung

Das Ziel hinter dieser Arbeit ist die Entwicklung einer neuartigen Methode, welche der Verbesserung der Beprobung von Abfallballen dienen soll. Wirtschaftliche und praktische Anwendbarkeit standen dabei im Entwicklungsfokus.

## 2 Theorie und Technologie der Probenahme

Um die in weiterer Folge dieser Arbeit durchgeführten Versuche und Auswertungen besser verstehen zu können, ist die Definition bestimmter verwendeter Probenahme-Begriffe sowie die Erläuterung der vorgeschriebenen Probenahme sinnvoll. Folglich wird auf für die vorhandene Problematik relevante Normen und Regelwerke eingegangen und deren Inhalt dargestellt. Dieses Kapitel umfasst außerdem die Überlegungen hinter der Entwicklung einer neuen Probenahme-Methode für Abfallballen. Es werden ein Überblick über die Entwicklungen zu dieser Thematik gegeben, vorhandene Technologien als mögliche Bestandteile einer Prototyp-Methode beschrieben und die Versuchsplanung für Methodentests erläutert.

### 2.1 Fehlerausmaß

Bei analytischen Messungen können sich systematische sowie zufällige Fehler ergeben, welche Abweichungen vom wahren Wert zur Folge haben. Der Begriff „wahrer Wert“ wird im Sinne eines akzeptierten Referenzwertes verwendet – beispielsweise der von vornherein bekannte Gehalt eines hinzugefügten Markierungsmaterials in der Probe. Zufällige Fehler sind ein Maß für die Präzision eines Verfahrens. Selbige kann durch Parallelbestimmungen an unabhängigen Proben und Berechnungen der Standardabweichung vom Mittelwert bestimmt werden. Die Standardabweichung stellt dabei die Streuung der Werte um den Mittelwert dar. Je stärker diese Streuung, umso intensiver sind die zufälligen Fehler. Systematische Fehler bei der Analyse bestimmen die Richtigkeit eines Verfahrens und zeigen sich durch eine Abweichung des Mittelwerts der Analysenergebnisse vom wahren Wert. Eine Darstellung dieser Zusammenhänge ist in Abbildung 1 zu sehen. [13]

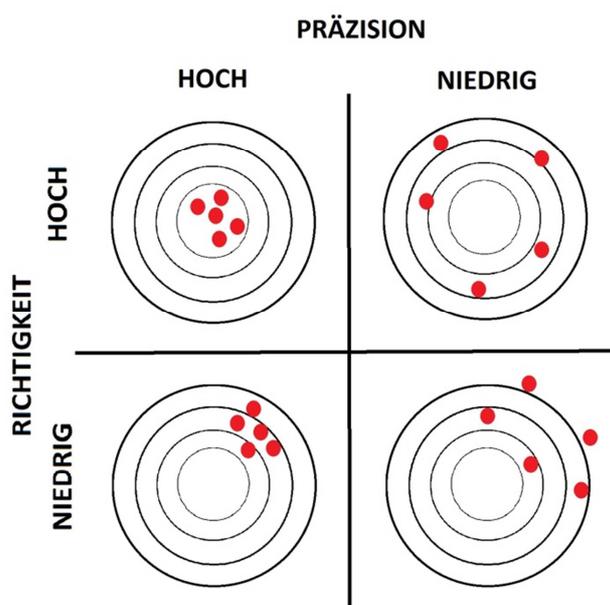


Abbildung 1: Präzision und Richtigkeit

Abfälle sind besonders heterogene Stoffgemische und eine Probenahme aus diesen, sowie die Aufbereitung der Proben zur Analyse im Labor, weisen entsprechend viele Fehlerquellen auf. Fehler bei der Probenahme haben dabei einen höheren Einfluss als Fehler in der Probenaufbereitung (siehe Abbildung 2). Gemäß Burvall et al. 2010 liegt das Verhältnis der Fehler von Probenahme : Probenvorbereitung : Analyse bei 80%:15%:5%. [2]

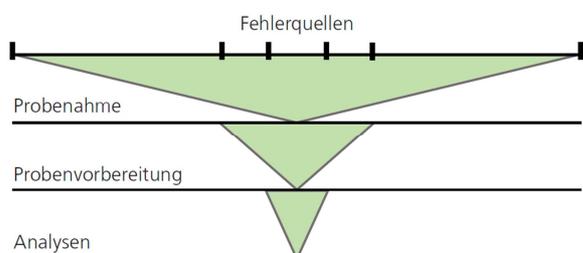


Abbildung 2: Einfluss der Probenahme auf das Analysenresultat [7]

## 2.2 Begriffe der Probenahme

Die Begriffe in Tabelle 1 werden in der vorliegenden Arbeit verwendet. Dabei wurden nur jene Begriffe herausgenommen, die für die Probenahme von Abfallballen relevant sind.

Tabelle 1: Begriffe der Probenahme

<i>Beurteilungsmaßstab</i>	Gibt an, für welche Masse eines zu untersuchenden Abfalls analytisch eine Aussage getroffen werden soll. [12]
<i>Effektiver Probenumfang</i>	Zahl der Einzelproben multipliziert mit dem effektiven Umfang einer Einzelprobe. [11]
<i>Effektiver Umfang einer Einzelprobe</i>	Der Proben-Mindestumfang, dividiert durch die Zahl der Einzelproben. [11]
<i>Einzelprobe</i>	Probe (des Brennstoffs), die in einem einzigen Arbeitsgang mit dem Gerät zur Probenahme entnommen werden kann. [11]
<i>Formfaktor</i>	Wird mit $f$ abgekürzt. Korrekturfaktor der Berechnung des Mindest-Probenumfangs für Formunregelmäßigkeiten der Partikel. [11]
<i>Nominelle Mindestgröße</i>	Wird mit $d_{05}$ abgekürzt. Ein Masseanteil von 5% ist kleiner. [11]
<i>Nominelle Siebgröße</i>	Wird mit $d_{95}$ abgekürzt. Durchmesser des Größtkorns. Ein Masseanteil von 95% ist kleiner. [11]
<i>Partie</i>	Eine festgelegte Abfallmenge, deren Eigenschaften bestimmt werden sollen. [11]
<i>Probe</i>	Anteil eines Materials, welcher in seinen Eigenschaften repräsentativ für die Gesamtmenge des Materials ist. [11]
<i>Probenahme</i>	Entnahme oder Zusammenstellung einer Probe. [1]
<i>Proben-Mindestumfang</i>	Mindestumfang der Probe zum Erhalt der Repräsentativität. [11]
<i>Qualifizierte Stichprobe</i>	Probe aus mehreren Stichproben und die einer bestimmten Probenahmestelle zugeordnet werden kann. [12]
<i>Repräsentativität</i>	Die Fähigkeit einer Probe, die Eigenschaften der Grundgesamtheit welcher die Probe entnommen wurde, wiederzugeben.
<i>Ruhende Partie</i>	Nicht-bewegte Partie [11]
<i>Stichprobe</i>	Probe, entnommen zu einer bestimmten Zeit an einem bestimmten Ort. [12]

<i>Teilmenge</i>	Konkrete Abfallmenge, über welche analytisch eine Aussage getroffen werden soll.(= Beurteilungsmaßstab) [12]
<i>Variationskoeffizient</i>	Abschätzungswert für die Standardabweichung einer Grundgesamtheit. Auch als relative Standardabweichung/RSD bezeichnet (siehe Kapitel 2.8.2)

## 2.3 Probenahme gemäß EN 15442

Die EN15442, „Feste Sekundärbrennstoffe - Verfahren zur Probenahme“ [11], welche das Probenregime für Ersatzbrennstoffe (feste Sekundärbrennstoffe bzw. Solid Recovered Fuels) in Produktionsanlagen, Lieferungen oder auch Lagervorräten bestimmt, legt die dafür nötigen Vorgehensweisen, Begriffe und Verfahren fest, mit der Ausnahme von aus Schlamm oder Flüssigkeiten gebildeten festen Sekundärbrennstoffen. Für die Beprobung von Abfallballen ist diese europäische Norm also aufgrund ihres Anwendungsgebietes auf ihre Anwendbarkeit zu überprüfen.

Die EN15442 beschreibt die Probenahme für feste Sekundärbrennstoffe aus Fallströmen, laufenden und ruhenden Förderbändern und ruhenden Partien / Fahrzeugen. Abfallballen können in diesem Beispiel als ruhende Partien bzw. als Probenahme aus einem Fahrzeug betrachtet werden. Entsprechend dieser Einteilung sind die methodischen Bestimmungen laut Anhang H der EN15442 umzusetzen. Dabei wird das Material in so viele Schichten mit gleichen Maßen aufgeteilt, wie Einzelproben entnommen werden sollen und pro Schicht wird, vorzugsweise nach einem Zufallsprinzip, eine Einzelprobe mit effektivem Einzelprobenumfang entnommen. Es müssen mindestens 24 Einzelproben bei einer Partie von  $1,5 \times 10^6$  kg entnommen werden und entsprechend viele Schichten gebildet werden. Alle Einzelproben werden zu einer Probe vereinigt, welche dem Proben-Mindestumfang entsprechen muss. Die Größe des Proben-Mindestumfangs wird laut EN15442 gemäß der folgenden Formel durchgeführt: [11]

$$m_m = \frac{\pi}{6 * 10^9} \times d_{95}^3 \times f \times \lambda \times g \times \frac{(1 - p)}{(cv)^2 \times p} \quad (1)$$

Die Variable  $m_m$  entspricht dabei dem Proben-Mindestumfang. Die für die Berechnung von  $m_m$  erforderlichen Faktoren beinhalten neben den weiter oben beschriebenen Variablen wie Formfaktor und nomineller Siebgröße außerdem

- $\lambda$ , die mittlere Partikeldichte in  $\text{kg/m}^3$ ,
- $p$ , den Anteil der Partikel mit einer bestimmten Eigenschaft (z.B. Verschmutzung),
- $cv$ , den Variationskoeffizienten, welcher mit 0,1 angenommen wird
- $g$ , den Korrekturfaktor für die Verteilung der Partikelgröße.

Um den Formfaktor zu berechnen, müssen Höchstvolumen und Höchstlänge eines Partikels (95% der Partikel besitzen ein kleineres Volumen / eine kleinere Länge) ermittelt werden.

Der Verteilungsfaktor wiederum ergibt sich tabellarisch aus dem Verhältnis zwischen nomineller Siebgröße  $d_{95}$  und Mindest-Partikelgröße  $d_{05}$ . Die Bestimmung der nötigen Faktoren für die Berechnung des Proben-Mindestumfangs benötigt also im Voraus Kenntnisse über viele Eigenschaften des zu beprobenden Materials. Diese sind leichter zu bestimmen, wenn man von einem relativ mit gleichmäßigen Eigenschaften versehenen Material in großen Mengen ausgeht, wie es bei festen Sekundärbrennstoffen der Fall ist, welche zuvor eine Behandlung erfahren haben und sowohl zerkleinert als auch von Störstoffen befreit wurden. Die EN15442 ist daher besonders für die Beprobung von Abfallströmen geeignet. Betrachtet man jedoch einen Abfallballen, so handelt es sich dabei v.a. bei Haushaltsabfällen um äußerst heterogenes Material mit Störstoffen, sehr stark schwankenden Partikelgrößen und auch relativ kleinen Mengen von ca. 300-700 kg je Ballen. Durch eine Zerkleinerung des Ballenmaterials kann zwar die Partikelgröße herabgesetzt werden, jedoch bleibt die Beprobung nach EN15442 durch die Vielzahl an zu ermittelnden Faktoren und die nötige Zerkleinerung aufwändig. [11]

## 2.4 Probenahme gemäß Deponieverordnung 2008 & ÖNORM S 2127

Die Deponieverordnung 2008 (DVO 2008) definiert unter einmalig anfallenden Abfällen Aushubmaterialien, Tunnelausbruch- und Gleisaushubmaterialien und Abfälle aus Prozessen der Energiegewinnung, Produktion und Abfallbehandlung. Entsprechend dieser Einteilung sind Abfallballen als einmalig anfallender Abfall zu betrachten. Die Entnahme von Stichproben aus Abfallballen fällt damit unter die Probenahme-Vorschriften der DVO 2008. Diese verweist dabei für die grundlegende Charakterisierung von sonstigen, einmalig anfallenden Abfällen auf die Einhaltung der Rahmenbedingungen und Bestimmungen gemäß ÖNORM S 2127 „Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von festen Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen“. [1][12]

Die Probenahme nach ÖNORM S 2127 bestimmt die Entnahme von qualifizierten Stichproben aus einer Teilmenge. Eine Teilmenge entspricht dabei definitionsgemäß der Masse des Beurteilungsmaßstabes, also jener Masse für die eine analytische Aussage getroffen werden soll. Für Abfälle gilt ein maximaler Beurteilungsmaßstab von 200 Tonnen. Anzahl und Größe der Teilmengen sind dabei von der Größe der gesamten zu untersuchenden Abfallmenge abhängig. Übersteigt die gesamte Abfallmenge den maximalen Beurteilungsmaßstab, so erhält man die Anzahl an Teilmengen rechnerisch durch Teilen der gesamten zu beurteilenden Abfallmenge durch den maximalen Beurteilungsmaßstab, wobei das Ergebnis auf die nächste ganze Zahl aufzurunden ist. Die Masse pro Teilmenge wird durch Teilen der gesamten zu untersuchenden Abfallmenge durch die Anzahl an Teilmengen bestimmt. Ist der maximale Beurteilungsmaßstab größer als die gesamte Abfallmenge, so müssen zwei Teilmengen gebildet werden, deren Masse jeweils der Hälfte der gesamten Abfallmenge entspricht. Eine Darstellung dieser Teilmengenberechnung ist zum besseren Verständnis in Abbildung 3 auf Seite 8 dargestellt. [12]

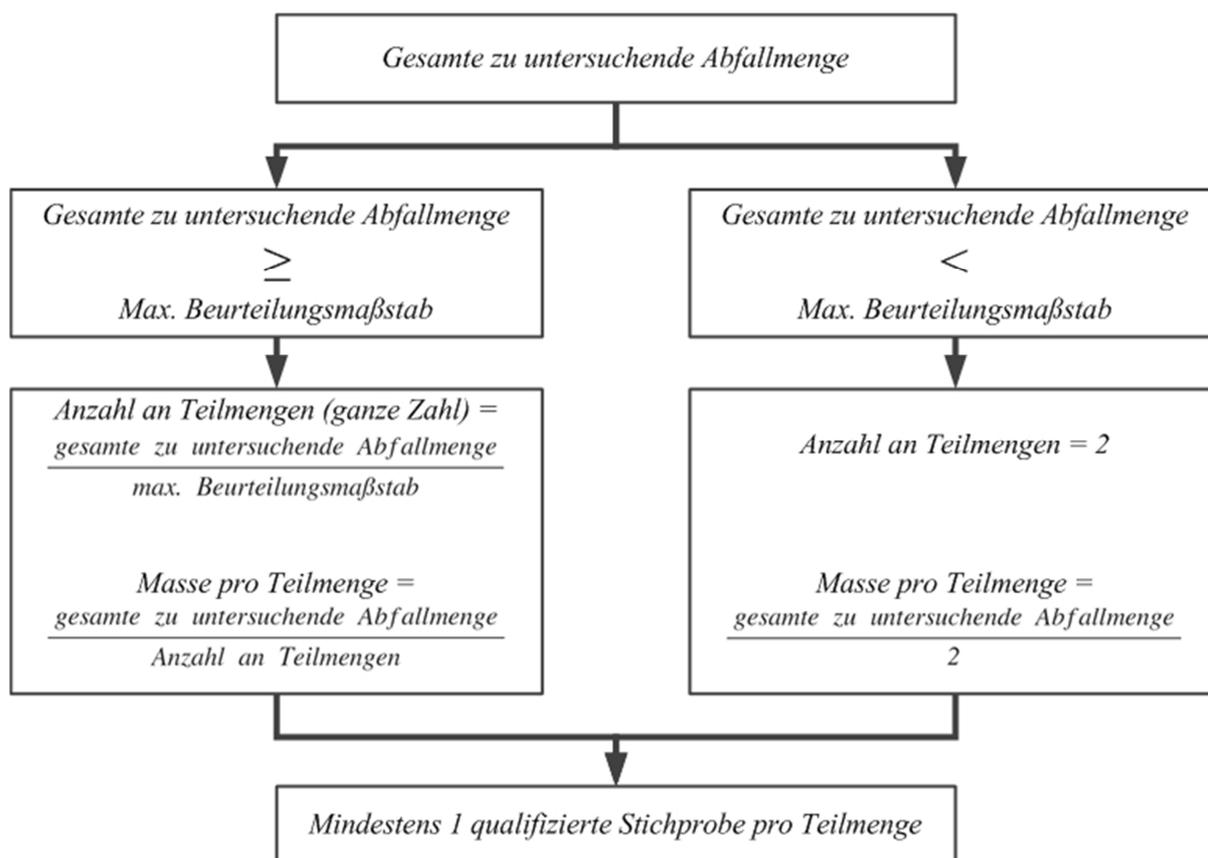


Abbildung 3: Bestimmung von Anzahl und Masse der Teilmengen, gemäß [12]

Bestimmungsgemäß ist aus jeder Teilmenge mindestens eine qualifizierte Stichprobe zu entnehmen. Qualifizierte Stichproben werden an bestimmten Entnahmestellen gezogen und bestehen aus jeweils mehreren einzelnen Stichproben. Eine Stichprobe wiederum ist als eine zu bestimmter Zeit und an einem bestimmten Ort entnommene Probe definiert. Stichproben werden in der Regel nicht einzeln untersucht. Pro qualifizierter Stichprobe sind mindestens 10 Stichproben zu ziehen. Die entsprechende Mindestprobenmenge errechnet sich über folgenden Zusammenhang [12]:

$$\text{Mindestprobenmenge einer Stichprobe in kg} = 0,06 * \text{Größtkorn (95\% – Perzentil) in mm}$$

(2)

Es soll darauf hingewiesen werden, dass diverse Untersuchungen in dieser Arbeit auch die Einzelanalyse der Stichproben der qualifizierten Stichprobe zur Folge hatten. Die Probenmenge einer Stichprobe hat gemäß DVO 2008 ebenso mindestens 0,2 kg zu betragen. Eine qualifizierte Stichprobe umfasst dementsprechend mindestens 2 kg. Ausgehend von einem an Erfahrungswerten orientierten Größtkorn von größer als 150 mm in Abfallballen, ist die Zerkleinerung eines Abfallballens sinnvoll, um die Stichproben-Mindestprobenmenge auf ein praktikables Maß herabzusetzen. Praktikabel bedeutet etwa 10-30 kg, sodass die Stichprobe mit PKW oder Paket transportierbar und mit üblicher Laborausstattung für die Analyse vorbereitet werden kann. Dies bedeutet, dass die

Verwendung eines Zerkleinerungsaggregates an Ort und Stelle der Probenahme nötig wird. [12]

Mit den Bestimmungen der DVO 2008 bzw. der ÖNORM S 2127, berechnet sich die Probenahme für Abfallballen nach den derzeit herkömmlichen Methoden wie folgt: Die gesamte zu untersuchende Abfallmenge entspricht der Gesamtmasse eines Abfallballens der untersucht werden soll. Diese unterschreitet den max. Beurteilungsmaßstab für Abfälle, welcher mit 200 Tonnen festgelegt ist. Es sind somit zwei Teilmengen zu bilden, welche aus jeweils einer Hälfte des Ballens bestehen, da die gesamte zu untersuchende Abfallmenge durch 2 zu teilen ist (siehe Abbildung 3). Die Handhabung eines ca. 600 kg schweren Ballens ist ebenso schwieriger als die seiner Hälften. Diesen Teilmengen sind mindestens 10 Stichproben zu entnehmen und zu einer qualifizierten Stichprobe pro Ballenhälfte zusammenzufassen. Aufgrund der Korngrößen innerhalb eines Ballens muss der Ballen in der Partikelgröße per Zerkleinerungsaggregat herabgesetzt werden. Aus dem durch das Zerkleinerungsaggregat festgelegten Größtkorn lässt sich der Mindestprobenumfang der Stichproben und somit der qualifizierten Stichprobe ermitteln. Eine Darstellung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 4 zu sehen. [12]

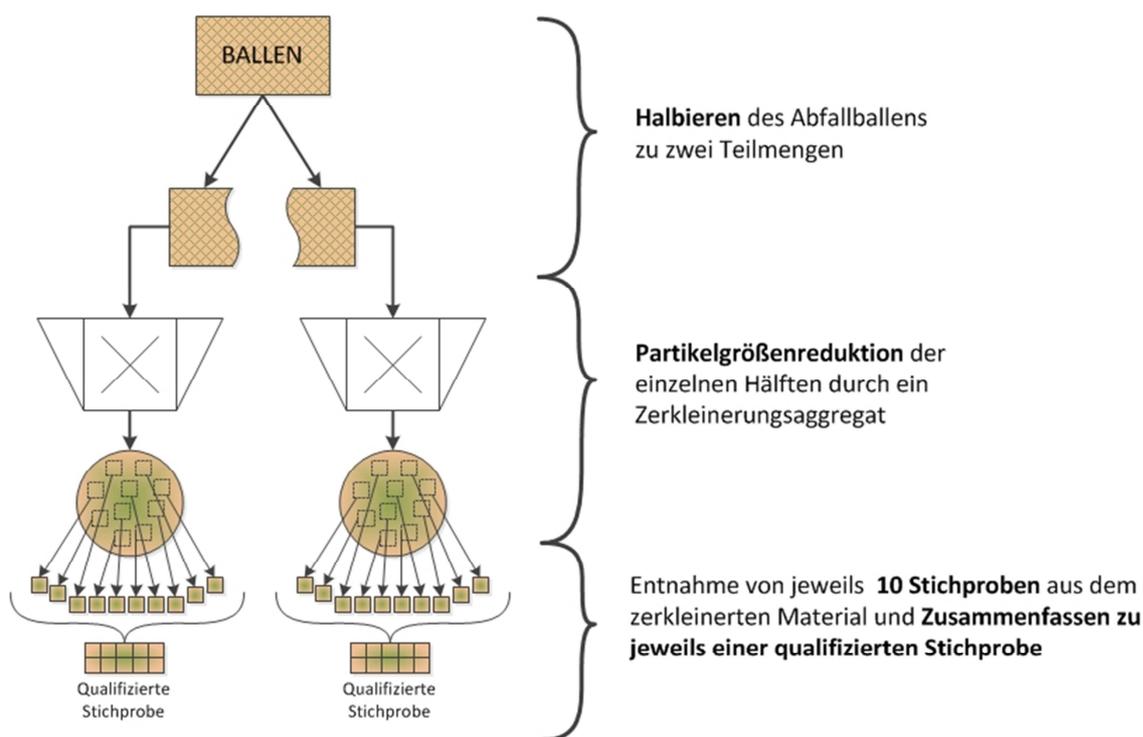


Abbildung 4: Schema der Ballenbeprobung nach DVO 2008

## 2.5 Beschlossenes Probenahmeregime für die Ballenbeprobung

Die Probenahme nach EN15442 ist für die Charakterisierung von Abfallballen nicht geeignet, da hier eher von einem Ansatz der Probenahme aus Abfallströmen ausgegangen wird. Der Ansatz der EN15442 entspricht demnach dem einer andauernden Qualitätskontrolle. Ein einmalig anfallender Abfallballen kann jedoch nicht als Abfallstrom betrachtet werden. Die

Definition der DVO 2008 für einmalig anfallende Abfälle trifft für die vorhandene Problematik für Abfallballen besser zu und erlaubt eine Charakterisierung des Abfallballens unter Berücksichtigung von weniger Einflussfaktoren als nach der Vorgehensweise laut EN15442.

Für die vorliegende Arbeit wurden Mischkunststoff-Fraktion-Ballen (MKF-Ballen), erzeugt in der Kunststoffsortieranlage der Saubermacher Dienstleistungs-AG am Standort Graz/Puchstraße, nach den Vorschriften der DVO 2008 beprobt. Die Korngröße der MKF-Ballen wurde vor Ort über einen Einwellen-Zerkleinerer mit Nachdrückeinheit auf einen geschätzten  $d_{95}$  von 30 mm herabgesetzt. Gemäß Gleichung (1) ergibt sich also eine Mindestprobenmenge pro Stichprobe von 1,8 kg und eine Mindestprobenmenge pro qualifizierte Stichprobe von 18 kg. In Tabelle 2 sind diese Daten zusammengefasst.

Tabelle 2: Abfallballen-Probenahmedaten gemäß DVO 2008

<b>Teilmengenanzahl</b>	2
<b><math>d_{95}</math></b>	30 mm
<b>Qualifizierte Stichproben pro Teilmenge</b>	1
<b>Stichproben pro qualifizierter Stichprobe</b>	10
<b>Mindestprobenmenge pro Stichprobe</b>	1,8 kg
<b>Resultierende Mindestmenge pro qualifizierter Stichprobe</b>	18 kg

## 2.6 Verbesserung durch eine neue Methode

Für eine Verbesserung der Probenahme-Situation ist es von Vorteil, die Ballenform selbst zu berücksichtigen und in die Entwicklung mit einzubinden. Die grundlegende Ausgangslage für eine Entwicklung entspringt daher dem Konzept der Pressbohrmethode, welche von Dr. Schade-Dannewitz und Dr. Poerschke 2007 zum Patent angemeldet wurde. Diese erzeugt durch Pressdruck ein in einem geschlossenen Zylinder einen Quasifestkörper aus ansonsten losen, heterogenen Stoffgemischen. Diese Arbeitsweise ermöglicht das Beprobieren eines solchen Stoffgemisches mittels Bohrer unter der Entnahme von Bohrklein. Diese Vorgehensweise zerstört nicht den gesamten Festkörper und ermöglicht eine entsprechend rasche Entnahme von im Vergleich zu herkömmlichen Methoden geringeren Probemengen. Da Ballen gepresst und mit Draht oder Kunststoffbändern umwickelt werden, bietet sich die Betrachtung eines Abfallballens als ein ebensolcher Quasifestkörper an. D.h. die Beprobung dieser Ballen mittels Bohrung ist entsprechend zu überlegen. Diese Methode wird in Folge als Ballen-Bohrproben-Methode (BBPM) bezeichnet. [5][16]

Um eine neue Probennahme-Methode gegenüber allen bisherigen Varianten attraktiver in der Anwendung zu machen und in Hinblick auf die heterogene Zusammensetzung von Abfallballen, müssen durch die Technologie der Methode bestimmte Anforderungen erfüllt sein. Geht man von einer Anwendung im Umfeld von Abfallballen-behandelnden oder –herstellenden Unternehmen aus (Lagerstätten mit und ohne Witterungseinfluss; staubintensive und verschmutzte Bereiche innerhalb von Werkshallen), so muss eine der grundlegendsten Eigenschaften eine Robustheit gegenüber einer derartigen Umgebung sein.

Durch wahrscheinliche und kleinere Zwischenfälle, wie einem Herunterfallen aus geringer Höhe, sollten die Geräte ebenso kaum Schaden nehmen. Ist der Transport der Probennahme-Gerätschaften erforderlich, muss die Methode zusätzlich eine entsprechende Mobilität aufweisen – idealer Weise ist der Transport auch mittels Kleinfahrzeug ohne Anhänger möglich und eine Manipulation der Geräte bei der Beprobung möglichst einfach. Eine Einschulung zum Umgang mit den Geräten und der Methode soll schnell und unkompliziert sein. Je komplizierter und aufwändiger, umso zeitintensiver wird eine Anwendung, wodurch sie abgelehnt werden kann – eine wichtige Zielgruppe der Methode sind auch die Mitarbeiter eines Unternehmens, welche die Anwendung in ihren bestehenden Arbeitsalltag einbinden können sollen.

Wie weiter oben bestimmt, weisen Abfallballen durch ihre heterogene Zusammensetzung diverse Eigenschaften auf, welche eine Herausforderung an die Bohrmittel darstellen. Bezieht man einen hohen Gehalt an teilweise losen und widerstandsfähigen Folien in diesen Ballen mit ein, so ist damit zu rechnen, dass diese sich als besonders störend gegenüber schneidenden Bohrkronen verhalten. Daher ist eine weitere gesuchte Anforderung an die Bohrmittel, diese Folien durch die Bohrkronen zu zerreißen anstelle zu schneiden. Geht man einen Schritt weiter und überlegt weitere mögliche Bestandteile eines Abfallballens, so muss ein eindringender Bohrer auch die Fähigkeit haben, Materialien wie Metalle oder mineralische Störstoffe zu durchdringen bzw. in die Probe aufzunehmen. Schließt man den Bohrvorgang ab, muss auch die Probe entnommen werden können. Handelt es sich dabei um stetig während des Vorgangs anfallendes Bohrklein, so muss dieses kontinuierlich und sicher aufgefangen werden können. Idealerweise kann das Bohrklein am Ende der Beprobung als einziger Kern dem Bohrer entnommen werden. All diese Eigenschaften sollten wenn möglich mit handelsüblich erhältlichen Bestandteilen erreichbar sein. Dies erleichtert den Austausch von defekten Bestandteilen erheblich, da diese nicht separat hergestellt werden müssten und eventuell dadurch kostengünstiger zu ersetzen sind. Dies optimiert auch weiter das Preis/Leistungs-Verhältnis und damit die Attraktivität der Methode für mögliche Anwender. Zusammenfassend können also die folgenden gewünschten Zieleigenschaften für eine bohrkernentnehmende Methode aufgelistet werden:

- Robuste Bestandteile, welche die Anwendung in gerätebelastender Umgebung ermöglichen
- Materialbedingt konzipierte Bohrmittel:
  - Zerreißende, nicht schneidende Bohrkronen
  - Widerstandsfähigkeit gegenüber einem breiten Spektrum an Materialeigenschaften)
  - Möglichst einfache Entnahme eines Bohrkerns bzw. des Bohrkleins
- Mobilität und Kompaktheit
- Hohe Bedienungsfreundlichkeit
- Niedrigere Betriebskosten gegenüber bisherigen Methoden
- Bestandteile aus handelsüblichen Technologien – kostengünstiger und schneller zu ersetzen als Sonderbauformen

## 2.7 Technologierecherche

Im Vorfeld der Konzipierung eines Prototyps wurden möglichst alle vorhandenen Technologien erfasst, um einen Überblick über bestehende Probennahme-Methoden zu bekommen und eventuell in Frage kommende Bestandteile für eine neue Methode zu finden. Die in Kapitel 2.6 definierten Eigenschaften wurden dabei in den Fokus genommen.

### 2.7.1 Vorhandene Probenahme-Methoden

Auf der Suche nach bereits vorhandenen Methoden, die eine technologische Ähnlichkeit zu einer möglichen BBPM zeigen, konnten ähnliche Herangehensweisen gefunden werden. Im Fokus der Suche lagen Systeme, die sich durch Mobilität auszeichnen.

Ein vom Unternehmen PTS (Papiertechnische Stiftung, Heidenau, Deutschland) entwickeltes Mess-System für Wareneingangskontrollen in der Altpapieraufbereitung (siehe Abbildung 5) kombiniert mehrere erwünschte Eigenschaften: Der komplette Messvorgang läuft vollautomatisch ab, Bohrer und Bohrmotor sind handelsüblich und keine Sonderanfertigungen, und es wurde die Beeinträchtigung durch Umweltbedingungen wie Staub und Schmutz mit einbezogen. Das Gerät selbst kann auf einem Sammelplatz oder mobil auf einem LKW betrieben werden. Die eigentliche Messung findet durch NIR-Spektroskopie mittels Messlanze statt. Es wird dementsprechend keine Probe durch die Bohrung entnommen. Das System liefert auch nicht alle für die Abfall behandelnde Industrie wichtigen Parameter. Es werden Feuchtigkeit, Asche- sowie Kunststoffgehalt und das Holzstoff/Zellstoff-Verhältnis im Inneren von Papierballen gemessen. Das mechanische Grundgerüst des Systems und die daraus resultierende Größe und geringere Mobilität stellen nachteilige Eigenschaften dar, welche für die BBPM vermieden werden sollen. [14]



Abbildung 5: Mess-System für Papierballen der Papiertechnischen Stiftung (PTS) [14]

Die größte Mobilität in Kombination mit Robustheit kann von einfachen, handbetriebenen Systemen zur Bohrkernentnahme erwartet werden. Bei den Probenahmen aus Futtermitteln werden solche Kernbohrgeräte verwendet. Die Proben können dabei aus bestehenden Haufwerken oder auch aus Ballen gezogen werden. Silage wird in folienumwickelten Quader- und Rundballen gelagert und mittels der Bohrkernentnahme können diese im ungeöffneten Zustand beprobt werden (siehe Abbildung 6 und Abbildung 7). Sieht man vom Inhalt der Ballen ab, entspricht diese Vorgehensweise den gewünschten Eigenschaften einer Methode zur Beprobung von Abfallballen.



Abbildung 6: Probenahme aus quadratischem Silage-Ballen [7]



Abbildung 7: Probenahme mittels Handbetrieb [7]

Die Probenahme von Baumwollballen in der Zeit um 1930 behandelte ebenfalls eine ähnliche Problematik. Jedoch wurde hier nicht mit einer Bohrung vorgegangen, sondern, bei der sogenannten „Plug-Method“, die benötigte Probe aus einem fest mit Bändern umwickelten Ballen durch insgesamt drei Schnitte nahe der zusammenpressenden Bänder entnommen. Diese Methode machte sich die durch die Umwicklung gebildete Kompaktheit und die Faserstruktur der Baumwolle zu nutzen um geeignete Proben zu erhalten – ein Aspekt, der auch in das Beprobieren von kompakten Abfallballen einbezogen werden kann. [8]

## 2.7.2 Technologie-Bestandteile für eine neue Methode

Im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften der Geräte wurden diverse Technologien in Erwägung gezogen. Im Folgenden werden diese näher betrachtet und Gründe für einen Test dieser Technologien, oder deren Ausschluss, angegeben. Mit Spiral- und Schlangenbohrern wurden bereits im Vorfeld Bohrversuche mit Abfallballen an der FH Nordhausen in Deutschland durchgeführt. Die entsprechende Erfahrung ist weiter unten vermerkt.

### *Spiralbohrer*

Spiralbohrer (Abbildung 8) weisen am Bohrkopf radial angebrachte Schneiden auf. Bei Versuchen, die mit zu Ballen gepresstem Hausmüll gemacht wurden hat sich gezeigt, dass diese Schneiden kurz nach Bohrbeginn von flächigen, folienartigen Materialien abgedeckt werden und der Bohrer dadurch nicht weiter in das Material eindringen kann. Die Entnahme von Bohrgut über die Spiralgeometrie des Bohrers ist ebenso schwierig, da die Probe bereits während des Bohrvorganges aufgrund der Drehung ausgeworfen wird und über eine Auffangvorrichtung eingesammelt werden müsste. Die Verwendung eines Spiralbohrers wurde daher ausgeschlossen.



Abbildung 8: Spiralbohrer ohne und mit Zentrierspitze

### *Schlangenbohrer*

Analog zum Spiralbohrer (Abbildung 9) dringt auch Schlangenbohrer mit radialen Schneiden in das Material ein. Der Schlangenbohrer verfügt zwar über eine Zentrierungsspitze, selbige wird jedoch gleichermaßen von Folien abgedeckt wie bei Spiralbohrern. Auch das Problem der Probenentnahme während des Bohrvorganges bleibt bei diesem Bohrertyp erhalten, weswegen auch dieser nicht für eine Verwendung in der BBPM in Erwägung gezogen wurde.

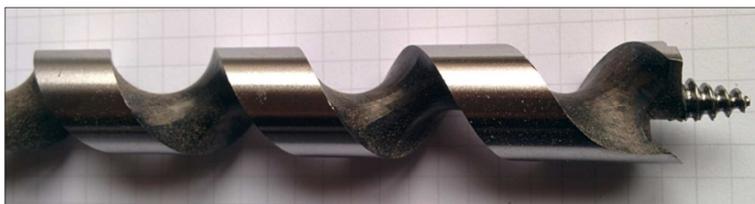


Abbildung 9: Schlangenbohrer

### *Lochsäge*

Die Sägezahnung einer Lochsäge (Abbildung 10) bewirkt bei entsprechender Drehzahl und Krafteinwirkung eine zerreiende Wirkung, welche im Gegensatz zu den radialen Schneiden von Spiral- und Schlangenbohrern Folien zerkleinern könnte. Jedoch ist zu erwarten dass die Zähne bei härteren Materialien wie Metallen oder mineralischen Störstoffen in Mitleidenschaft gezogen werden und schnell abnutzen bzw. abbrechen. Die Primaranwendung von Lochsagen sieht eine Anwendung bei Holz oder holzahnlichen Materialien vor. Gepresster Abfall weist zwar ähnliche Eigenschaften auf, jedoch muss bei Fraktionen aus Gewerbe- und Hausmüll auch mit deutlich härterem und den Bohrer damit mehr belastendem Material gerechnet werden. Ein weiterer Nachteil könnte der Zentrierbohrer in der Mitte der Lochsäge sein, welcher meist aus einem normalen Spiralbohrer besteht. Trotz dieser Eigenschaften wurde die Effektivität von Lochsagen einem Test unterzogen.



Abbildung 10: Lochsäge mit und ohne Zentrierbohrer

### *Diamantkronenbohrer*

Diamantkronenbohrer (Abbildung 11, Seite 16) bieten den klaren Vorteil hoher Beständigkeit gegenüber fast allen Materialien, da diese zur Bohrung von durchgängigen Löchern und Sacklöchern in der Bauindustrie und zur Probengewinnung in der Geologie eingesetzt werden. Die zu untersuchende Unbekannte ist die Eignung der rechteckigen Zahnung, alle im Abfall möglichen Materialien zu durchdringen, vorwiegend die metallischen Bestandteile. Vorteilhaft bei dieser Art Bohrer sind der hohe Variantenreichtum an Durchmessern und die Eindringtiefe, welche deutlich über die von handelsüblichen Lochsagen hinausgeht. Eine Anpassung an spezielle Gegebenheiten ohne die Notwendigkeit einer kostenintensiven Spezialanfertigung ist also gegeben. Ein weiterer Vorteil ist das am Schaft angebrachte Loch, welches zur Einbringung des Kühlmittels dienen soll und bei der Entleerung des Bohrers von Nutzen ist. Aufgrund dieser Eigenschaften wurden Hohlkernbohrer getestet. In weiterer Folge werden in dieser Arbeit die Hohlkernbohrer durch Angabe des Innendurchmessers (Innen- $\varnothing$ ) bezeichnet, da dieser von Relevanz für entnommene Proben ist. Die Wandstärken aller verwendeten Diamantkronen-Hohlkernbohrer befanden sich zwischen 3 und 4 mm, abhängig vom Abnutzungsgrad der jeweiligen Bohrkrone.



Abbildung 11: Diamantkronen-Hohlkernbohrer mit rechteckiger Zahnung

#### *Handbohrmaschine*

Eine Handbohrmaschine ist schnell und unkompliziert von fast jeder Ballenposition aus anzuwenden, jedoch ist es fraglich, ob die manuell aufgebrachte Vortriebskraft für höhere Eindringtiefen ausreicht, da der Widerstand entsprechend proportional zunimmt. Aufgrund der Vielseitigkeit bei der Bohrer-Positionierung wurde die Verwendung einer Handbohrmaschine in verschiedenen Leistungsstufen getestet.

#### *Bohrsystem mit Bohrmotor und Gestell*

Ein Bohrsystem (Abbildung 12), bestehend aus Gestell und Bohrmotor, bietet den größten Vorteil bei Vortriebskraft, Zentrierung und Stabilität. Andererseits muss das Gestell entsprechend positioniert und befestigt sein, um diese Vorteile auch nutzen zu können. Inwiefern die Anwendung eines Bohrsystems möglich ist, wurde getestet.



Abbildung 12: Bohrsystem für Hohlkernbohrungen (Bohrmotor und Gestell)

## 2.8 Verifizierungsmethoden

Diese Kapitel erklärt die Vorgehensweise welche die Wirksamkeit der BBPM bestätigen soll. Um die erstellte Prototyp-BBPM zu testen und mit den bisherigen Methoden zu vergleichen, war die Konzipierung von Vergleichsversuchen nötig. Diese Versuche müssen eine Aussage über die direkte Auswirkung der neuen Methode gegenüber dem Stand der Technik liefern können und die Vorteile und Nachteile darstellen.

### 2.8.1 Ballendotierung

Aufgrund der Heterogenität und der daraus resultierenden Unmöglichkeit, den realen Gehalt eines herkömmlichen Bestandteils in der Zusammensetzung eines Ballens direkt voraus zu sagen, ist die Erzeugung und anschließende Beprobung eines mit einem bestimmten Markierungsmaterial dotierten Ballens die erwählte Möglichkeit, die Ergebnisse verschiedener Methoden zu überprüfen. Hierbei kann man einen „Wahren Wert“ für den Gehalt an Markierungsmaterial im Ballen bestimmen, welcher sich aus der Menge des möglichst gleichmäßig im Ballen verteilten Markierungsmaterials errechnen lässt. Weiter ergibt sich durch die Herstellung eines dotierten Abfallballens die Möglichkeit, eine Methode auf ihre Auffindungsrate hin zu untersuchen. Beispielsweise wenn eine Methode ab einer gewissen „Verdünnung“ des Markierungsmaterials mit der Matrix des Ballens den wahren Wert nicht mehr korrekt erfasst.



Abbildung 13: MoS<sub>2</sub>-Folie

Ein Markierungsmaterial für die Dotierung von Abfallballen muss auf das zu erwartende Ballenmaterial bezogen chemisch inert sein und darf keine gefahrenrelevanten Eigenschaften haben. Ebenso sollte dessen Gehalt in Abfällen entweder nicht nachweisbar oder möglichst exakt messbar sein, um eine entsprechend scharfe Bestimmung des realen Anteils in einem dotierten Ballen zu erreichen. Der Vergleich von Analysenwerten verschiedener Abfallballen hat ergeben, dass das Element Molybdän (Mo) in sehr geringen bis hin zu nicht nachweisbaren Gehalten in Abfällen vorkommt. Molybdän wird nicht als gefährlicher Abfall eingestuft. Da es jedoch als Reinstoff zur Bildung explosionsfähiger Luft/Staub-Gemische fähig ist, wurde als Markierungs-Chemikalie Molybdän(IV)-Sulfid (MoS<sub>2</sub>) verwendet. Dieses kann sich in Gegensatz zu reinem Molybdän an freier Luft nicht

selbst entzünden. MoS<sub>2</sub> findet in der Industrie häufig Anwendung als Schmiermittel. Um die Dotierung eines Ballens mit MoS<sub>2</sub> zu ermöglichen, wurde die Chemikalie pulverförmig gemeinsam mit LDPE – Granulat zu einer Folie (Abbildung 13, Seite 17) hergestellt. Durch den Herstellungsprozess, welcher durch die Polymer Competence Center Leoben GmbH durchgeführt wurde, konnte auch ein gleichmäßiger, gewichtsbezogener Gehalt an MoS<sub>2</sub> in der Folie erzeugt werden. Die Folie kann weiter auch in Stücke zerkleinert werden, welche an die Korngröße der Partikel eines Abfallballens angepasst werden können.[3][15]

## 2.8.2 Relative Standardabweichung / Variationskoeffizient

Möchte man zwei analytische Methoden miteinander vergleichen, so besteht die aussagekräftigste Möglichkeit darin, die gewonnenen Ergebnisse im direkten Vergleich gegenüber zu stellen. Eine Möglichkeit zur Bewertung eines Verfahrens bildet die Betrachtung der Standardabweichung. [6][18]

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$
(3)

$$\bar{x} = \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n x_i$$
(4)

Wobei s die Standardabweichung ist, n die Anzahl der Einzelwerte darstellt.  $\bar{x}$  ist der arithmetische Mittelwert aller Einzelwerte, i die Anzahl aller Einzelwerte, xi der jeweilige Einzelwert. Der Vergleich von analytischen Verfahren führt häufig zu Ergebnisreihen mit stark unterschiedlichen Mittelwerten. Analysiert man die Proben von zwei unterschiedlichen Verfahren A und B nach dem Gehalt eines Stoffes „X“, so können die Mittelwerte der beiden Reihen stark voneinander abweichen. Beispielsweise kann sich für die erste Messreihe des Verfahrens A ein Mittelwert von 500 mg„X“/kgTS mit einer Standardabweichung von 9 mg„X“/kgTS und für die zweite des Verfahrens B ein Mittelwert von 150 mg„X“/kgTS mit einer Standardabweichung von 2,7 mg„X“/kgTS ergeben. Der direkte Vergleich fällt mit diesen Werten schwer. Deshalb wird die relative Standardabweichung (engl. Relative Standard Deviation, RSD, auch als Variationskoeffizient bezeichnet) verwendet, welche den Vergleich von Messreihen mit unterschiedlichem Mittelwert ermöglicht und die Streuung um den Mittelwert prozentual ausdrückt. [6][18]

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} * 100$$
(5)

Nutzt man die RSD um die Standardabweichungen des Beispiels von weiter oben zu vergleichen, so erhält man das idente Ergebnis für die RSD, siehe

Tabelle 3.

Tabelle 3: Beispielberechnung RSD

	<b>Arith. Mittelwert <math>\bar{x}</math> [mg „X“/kgTS]</b>	<b>Standardabweichung s [mg „X“/kgTS]</b>	<b>RSD</b>
<i>Verfahren A</i>	500	9	1,8%
<i>Verfahren B</i>	150	2,7	1,8%

Das Ergebnis zeigt, dass die beiden Verfahren zu einem gleichen Ergebnis führen. Sollten für Verfahren A doppelt so viele Stichproben erforderlich gewesen sein als für B, so hat sich das Verfahren B als insofern effektiver herausgestellt, als das es durch eine geringere Probenanzahl eine gleichgroße Präzision und Richtigkeit liefert.

## 3 Methodik

Die Hauptversuche zum Methodenvergleich wurden im Technikum der Saubermacher Dienstleistungs AG am Standort Graz/Puchstraße durchgeführt, sowie einmalig im Abfalllogistikzentrum Pfaffenau der MA48 in Wien. Die nachfolgenden Versuche sind chronologisch aufgereiht und geben einen Überblick über die durchgeführten Versuchstätigkeiten. Die Versuchs-Eckdaten sind in Tabelle 4 bis Tabelle 8 aufgeführt. Die jeweiligen Erkenntnisse, Ergebnisse, Auswertungen und etwaige Erklärungen zu den Änderungen/Entscheidungen zwischen oder während der Versuche, werden in den weiterführenden Unterkapiteln 4.1 bis 4.5 genauer beschrieben und dargestellt.

### 3.1 Analysemethoden

Die durch die Versuche gewonnenen Proben wurden im Labor für Umwelt- und Prozessanalytik des Lehrstuhls Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft an der Montanuniversität Leoben aufbereitet und analysiert. Die angewandten Analysemethoden sind im Folgenden beschrieben. In Tabelle 18 bis Tabelle 22 in Anhang I sind die jeweils verwendeten Analysenmethoden nochmals als Fußnoten zu den betreffenden Ergebnissen zugeteilt.

*Molybdän bzw. Aluminium im Feststoff gemäß ÖNORM EN 15411 (ICP-MS) und ÖNORM EN ISO 17294*

Eine aus der im Labor angelieferten Probe gewonnene Prüfmenge wird durch die Zugabe eines geeigneten Säuregemisches aufgeschlossen (mineralisiert). Für Kunststoffabfälle ist dies Flußsäure (HF). Die so gewonnenen Aufschlusslösungen werden gegebenenfalls filtriert, zentrifugiert oder absetzen gelassen und anschließend mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert. [10][4]

*Trockenrückstand gemäß DIN EN 14346 (Verfahren A)*

Zur Bestimmung des Trockenrückstandes erfolgt durch Trocknung der Probe in einem Wärmeschrank bei  $105\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  bis zur Massenkonstanz. Dazu müssen die Probenbehältnisse (Abdampfschalen) vor der Trockensubstanzbestimmung ohne Probe mittels Wärmeschrank vorgetrocknet und in einem Exsikkator abgekühlt werden. [9]

### 3.2 Stand der Technik - Test

Tabelle 4: Eckdaten Stand der Technik-Test

<b>Datum</b>	22.04.2014 & 29.04.2014
<b>Standort</b>	Saubermacher Dienstleistungs AG, Puchstraße/Graz
<b>Material</b>	2 Mischkunststoffraktion-Ballen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mit MoS<sub>2</sub>-Folie dotiert und drahtgebunden</li> <li>- Ballengewicht: 654kg (feucht)</li> <li>- Eingebraachte MoS<sub>2</sub>-Folienmenge: 7,770 kg</li> <li>• undotiert und drahtgebunden. (Gewicht nicht relevant)</li> </ul>
<b>Methoden</b>	Probenahme nach DVO 2008
<b>Ziel</b>	Ermittlung des Standes der Technik (SoTA) durch Analyse eines mit MoS <sub>2</sub> -Folie dotierten Ballens und Feststellung des Grundgehaltes an Molybdän in der unveränderten „Grundmatrix“ eines MKF-Ballens. Feststellen aller Zeitaufwendungen zur Kostenanalyse

Für diesen Versuch wurde ein Markierungsmaterial-dotierter Ballen mittels Einbringung von 7,70 kg MoS<sub>2</sub>-Folie in den Herstellungsprozess des Ballens erzeugt. Dazu wurde die Folie in ca. DIN A4 – Blatt große Stücke zerkleinert um sie dem geschätzten d<sub>95</sub> des Ballens von 150 bis 250 mm anzupassen. Die Herstellung erfolgte mittels regelmäßiger Zugabe der Folienstücke in jenen zeitlich bestimmten Abschnitt des Abfallstroms (Abbildung 14), welcher unmittelbar nach der manuellen Sortierung zur Herstellung eines einzelnen Ballens in die Ballenpresse eingebracht wird. Dazu wurde die Sortieranlage anfänglich entleert. Die Zeitspannen der Herstellung wurden im Zuge des Versuches mitgemessen, Die zugegebene Menge an Folie wurde nach der Herstellung durch Gegenwiegen des zurückgebliebenen, unverbrauchten Materials bestimmt.

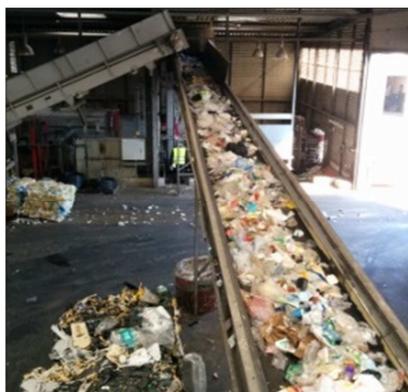


Abbildung 14: Förderstrom zur Ballenpresse

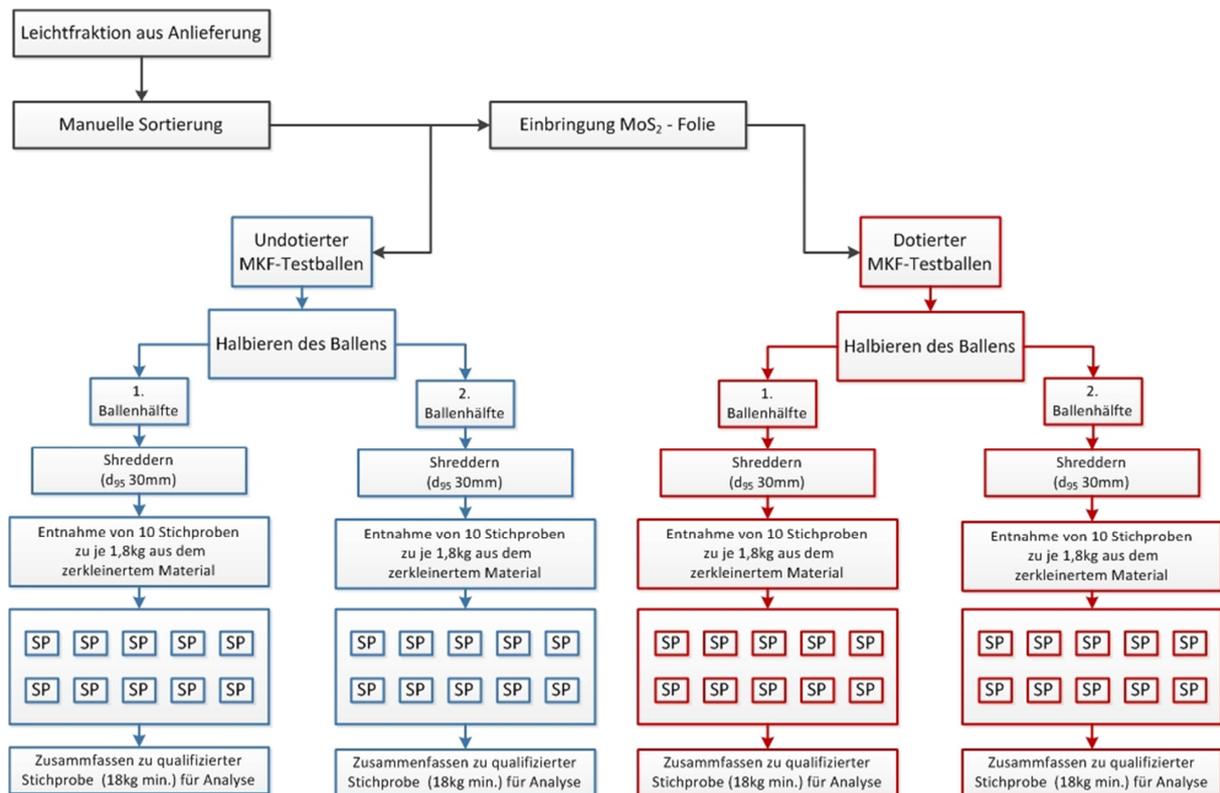


Abbildung 15: Fließschema zum Stand der Technik-Test

Der dotierte Ballen und ein Ballen ohne MoS<sub>2</sub>-Folie wurden zur Probennahme bereitgestellt. Der Ablauf des Versuches ist im Fließschema in Abbildung 15 zu sehen. Die Probenahme nach DVO 2008 erfolgte gemäß den in Tabelle 2 auf Seite 10 festgelegten Bestimmungen: Die Ballen wurden jeweils in zwei Hälften geteilt und jede dieser Hälften hintereinander einer Zerkleinerung durch einen Shredder zugeführt. Dabei wurde das Material auf einen geschätzten d<sub>95</sub> von 30 mm zerkleinert. Die Stichproben wurden dem Material des Outputstromes des Shredders entnommen und jeweils zu einer qualifizierten Stichprobe in Probenahmesäcken zusammengefasst. Alle dem mit MoS<sub>2</sub>-Folie dotierten Ballenmaterial entnommenen Stichproben wurden nicht augenblicklich zusammengeführt, sondern analytisch einzeln erfasst und ausgewertet. Die insgesamt 40 entnommenen Stichproben des Versuches wurden je Ballen zu zwei qualifizierten Stichproben zusammengefasst und analysiert. Die Proben wurden auf ihren Mo-Gehalt hin untersucht, welcher durch die Zugabe der MoS<sub>2</sub>-Folie künstlich erhöht wurde. Dazu ist es nötig den tatsächlichen MoS<sub>2</sub>- bzw. Mo-Gehalt der Folie selbst zu kennen, da dieser von den Herstellungsangaben erwartungsgemäß abweicht. Zu diesem Zweck wurde die MoS<sub>2</sub>-Folie direkt auf ihren Mo-Gehalt untersucht, das Gewicht des Testballens in feuchtem Zustand durch Wiegen ermittelt sowie die Trockensubstanz des Testballens bestimmt. Zur Bestimmung der Trockensubstanz wurden 4 Proben, bestehend aus jeweils 5 zusammengefassten Stichproben des undotierten Testballens, vor und nach der Trocknung (bei 105°C im Trockenschrank) gewogen und deren Mittelwert gebildet (siehe Tabelle 9 auf Seite 28). Sämtliche Ergebnisse des Versuches sind in Kapitel 4.1 dargestellt.

### 3.3 Technologietest

Tabelle 5: Eckdaten zum Technologietest

<b>Datum</b>	10.07.2014 & 14.07.2014
<b>Standort</b>	Saubermacher AG, Puchstraße/Graz
<b>Material</b>	1 Mischkunststofffraktion-Ballen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• undotiert und drahtgebunden. (Gewicht nicht relevant)</li> </ul>
<b>Methoden</b>	Diverse Bohrtechnologien
<b>Ziel</b>	Ermitteln einer Prototypmethode, welche in den nachfolgenden Versuchen angewandt werden kann. Feststellen der Auswirkungen verschiedener Bohrungsparameter (Bohrrichtung, Bohrergrößen, Drehzahlen)

Bei den Technologietests wurden die zuvor in Kapitel 2.7 ermittelten Technologien in unterschiedlichen Kombinationen auf ihre Anwendbarkeit getestet, um einen entsprechenden Prototypen für zukünftige Versuche festlegen zu können. Der Test erfolgte an MKF-Ballen, die aufgrund ihrer heterogenen Zusammensetzung ein breites Spektrum an Eigenschaften und damit Einflüssen auf die Technologien aufweisen. Die getesteten Technologien waren:

- Eine Handbohrmaschine (Firma BOSCH, 650 Watt, 750 U/min max.)
  - inkl. Lochsäge für Holzwerkstoffe (exkl. Zentrierbohrer; Innen-Ø 70 mm)
- Ein Bohrhammer (Firma HILTI, 830 Watt, 640 U/min max.)
  - inkl. Lochsäge für Holzwerkstoffe (inkl. Zentrierbohrer; Innen-Ø 90 mm)
- Ein Bohrmotor (Firma HUSQVARNA, 1850 Watt) mit dreistufiger Drehzahlregelung (800/1850/3950 U/min ) für Diamantkronen-Hohlkernbohrer
  - getestet in freiem Handbetrieb sowie unterstützt mit einem Gestell inkl. Vortriebkurbel für den Bohrmotor
  - inkl. Verlängerungsstange
  - inkl. div. Bohrer mit Diamantbohrkronen (Innen-Ø 65 mm, 95 mm & 125 mm)

### 3.4 Erster Hauptversuch

Tabelle 6: Eckdaten zum ersten Hauptversuch

<b>Datum</b>	22.09.2014 bis 24.09.2014
<b>Standort</b>	Saubermacher Dienstleistungs AG, Puchstraße/Graz
<b>Material</b>	1 Mischkunststofffraktion-Ballen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mit MoS<sub>2</sub>-Folie dotiert und drahtgebunden</li> <li>- Ballengewicht: 664 kg (feucht)</li> <li>- Eingebrachte MoS<sub>2</sub>-Folienmenge: 1,800 kg</li> </ul>
<b>Methoden</b>	Probenahme nach DVO 2008 Probenahme mittels Prototyp-BBPM
<b>Ziel</b>	Vergleich der Probenahme durch die Prototyp-BBPM mit der Probenahmen gemäß Depo-VO 2008

Beim ersten Hauptversuch wurde erneut ein MoS<sub>2</sub>-Ballen durch Dotierung hergestellt, analog der Vorgehensweise des Stand der Technik-Tests, und durch die im Technologietest ermittelte Prototyp-BBPM beprobt (Fließschema des Versuches, siehe Abbildung 16). Dabei wurden an zwei Seiten des Ballens jeweils 15 Bohrproben in Pressrichtung entnommen und einzeln in Probesäcken verpackt zur Analyse gegeben. Derselbe Ballen wurde weiter nach den Bestimmungen der DVO 2008 beprobt, siehe Tabelle 2 auf Seite 10, um einen Vergleich der beiden Methoden zu erreichen.

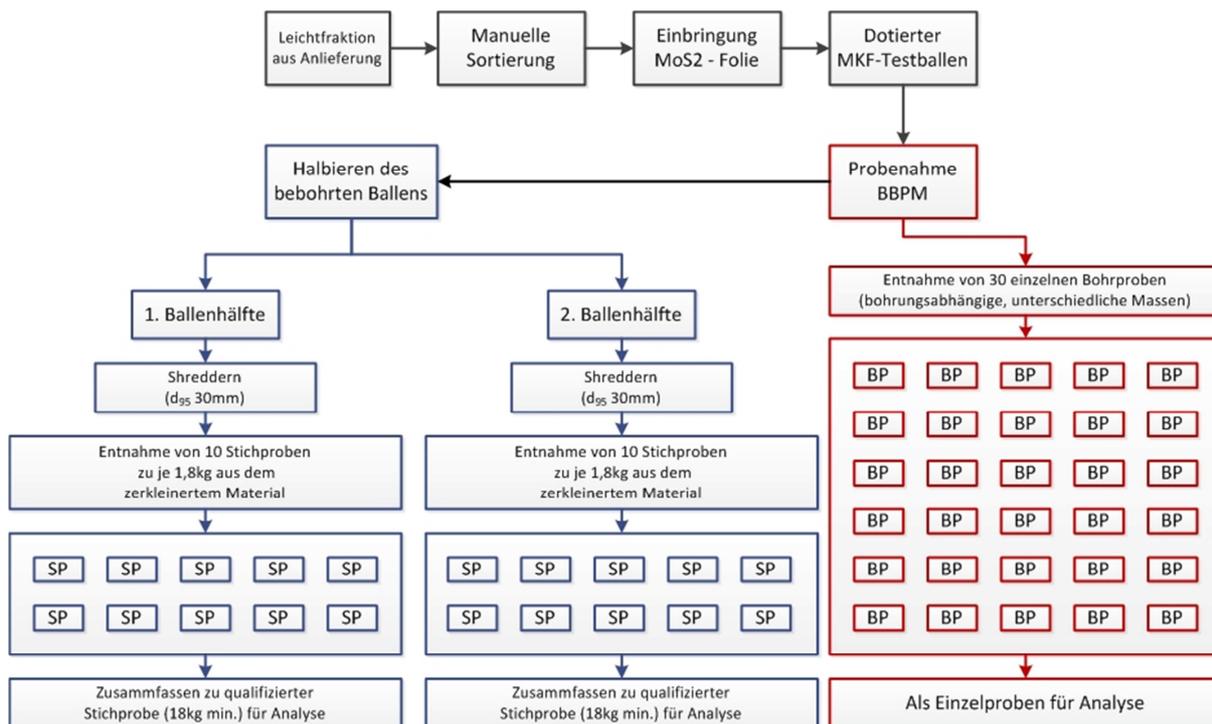


Abbildung 16: Fließschema zum ersten Hauptversuch

### 3.5 Zweiter Hauptversuch

Tabelle 7: Eckdaten zum zweiten Hauptversuch

<b>Datum</b>	14.11.2014
<b>Standort</b>	Saubermacher Dienstleistungs AG, Puchstraße/Graz
<b>Material</b>	1 Mischkunststofffraktion-Ballen: <ul style="list-style-type: none"> <li>• mit MoS<sub>2</sub>-Folie dotiert und drahtgebunden</li> <li>- Ballengewicht: 460 kg (feucht)</li> <li>- Eingebraachte MoS<sub>2</sub>-Folienmenge: 1,855 kg</li> </ul> 5 sortenreine Ballen (Gewichte nicht relevant – nur Test des Bohrverhaltens): <ul style="list-style-type: none"> <li>• HDPE</li> <li>• LDPE</li> <li>• PP</li> <li>• PET (farblos)</li> <li>• Pappe/Papier</li> </ul>
<b>Methoden</b>	Probenahme mittels Prototyp-BBPM
<b>Ziel</b>	Auswirkungen der Veränderungen an der Prototyp-BBPM sowie Tests zum Bohrverhalten an verschiedenen Ballenarten.

Der zweite Hauptversuch diente der Verifizierung zuvor erhaltener Ergebnisse und der Feststellung der Auswirkungen eines leistungsstärkeren Bohrmotors (Husqvarna DM330, 2700 Watt) und eines größeren Bohrer-Innen-Ø (95 mm) auf das Bohrverhalten. Für die Analyse wurden 20 Einzelproben aus einem wieder zuvor hergestellten MoS<sub>2</sub>-dotiertem Ballen entnommen (siehe Abbildung 17). Diese wurden zu aus jeweils 5 Einzelproben bestehenden Mischproben zusammengefasst und analysiert. Die verringerte Anzahl an Einzelproben resultiert aus dem größeren Innen-Ø und der höheren Eindringtiefe des Bohrers, welche in Kombination mit den Abmaßen des Ballens keine höhere Anzahl zuließen ohne diesen zu stark zu destabilisieren. Weiter wurden sortenreine Ballen mit Testbohrungen versehen, um das Bohrverhalten und die Probenahme bei diesen Fraktionen beobachten zu können.

Die Anzahl der Bohrproben wurde entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 4.3 von 30 auf 20 reduziert. Für diesen Versuch wurde keine Probenahme nach DVO 2008 durchgeführt. Die Berechnung des wahren Wertes des dotierten Ballens wurde mit dem Analysenergebnis der MoS<sub>2</sub>-Folien Untersuchung durchgeführt, welches bereits im ersten Hauptversuch benutzt wurde, da für den zweiten Hauptversuch die Folie derselben Charge verwendet werden konnte.

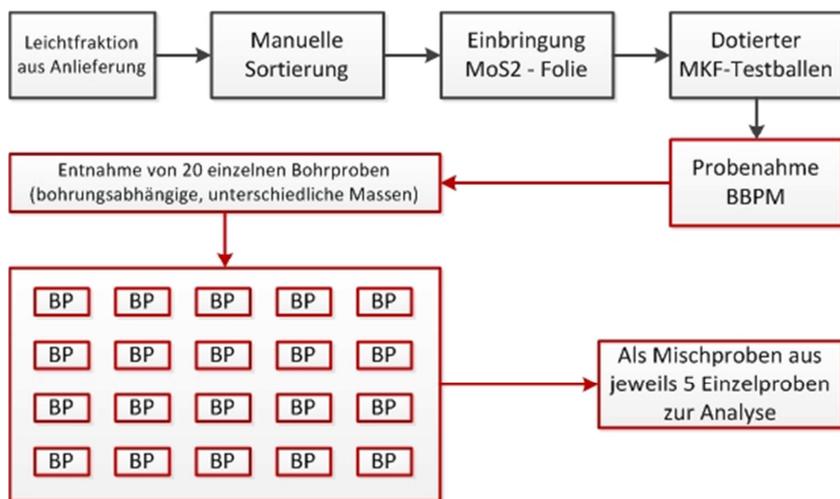


Abbildung 17: Fließschema zum zweiten Hauptversuch (nur für Probennahme)

### 3.6 Dritter Hauptversuch

Tabelle 8: Eckdaten zum dritten Hauptversuch

<b>Datum</b>	02.12.2014 & 03.12.2014
<b>Standort</b>	Abfalllogistikzentrum der MA48 in Wien Simmering
<b>Material</b>	4 Restabfallballen, mit Folie umwickelt (Gewichte nicht relevant): <ul style="list-style-type: none"> <li>• 2 direkt nach der Herstellung beprobt</li> <li>• 2 aus Lager (gealterte Ballen)</li> </ul>
<b>Methoden</b>	Probenahme mittels Prototyp-BBPM
<b>Ziel</b>	Test an zusätzlich zum Kunststoff-Band folierten Ballen gegenüber drahtgebundenen Ballen, sowie erstmalige Anwendung an Restabfallballen. Analyse der Aluminiumgehalte der Ballen im Vergleich zur vor Ort angewandten manuellen Sortierung

Für den dritten Hauptversuch wurde kein Molybdän-dotierter MKF-Testballen hergestellt. Die Untersuchungen bezogen sich auf die sortierbaren und nicht sortierbaren Aluminium Gehalte der Restabfall-Fraktion in gelagerten Ballen, sowie Ballen des Siebüberlaufs (Überkorn) des Abfalllogistikzentrums der MA48 in Wien Simmering. Die Proben wurden einzeln verpackt und Aluminium nach der Trockensubstanzbestimmung händisch aussortiert. Der nicht sortierbare Anteil an Aluminium wurde per Massenspektrometrie (ICP-MS) gemessen.

Im Verlauf des dritten Hauptversuchs wurden von 4 unterschiedlichen Siebüberlauf- bzw. Leichtfraktion-Ballen (Kunststoff- und Verbundverpackungen) jeweils 10 Bohrproben entnommen (Fließschema siehe Abbildung 18). Das Bohren erforderte mehr Kraftaufwand und der Bohrfortschritt war langsamer als bei den relativ offenen mit Draht gebundenen MKF-Ballen, was auf die hohe Dichte des Materials und den starken Feuchtigkeitsgehalt rückzuführen ist. Auch hier konnte die Bohrvorrichtung mit den Diamant-Hohlkernbohrern ohne große Probleme in den Ballen vollständig eindringen. Einzig die Dichte des sich im Bohrer bildenden „Pfropfs“ und der sich dadurch ergebende Widerstand bei höheren

Eindringtiefen verhinderte häufiger ein Bohren bis zum Anschlag, d.h. bis 500 mm Eindringtiefe.

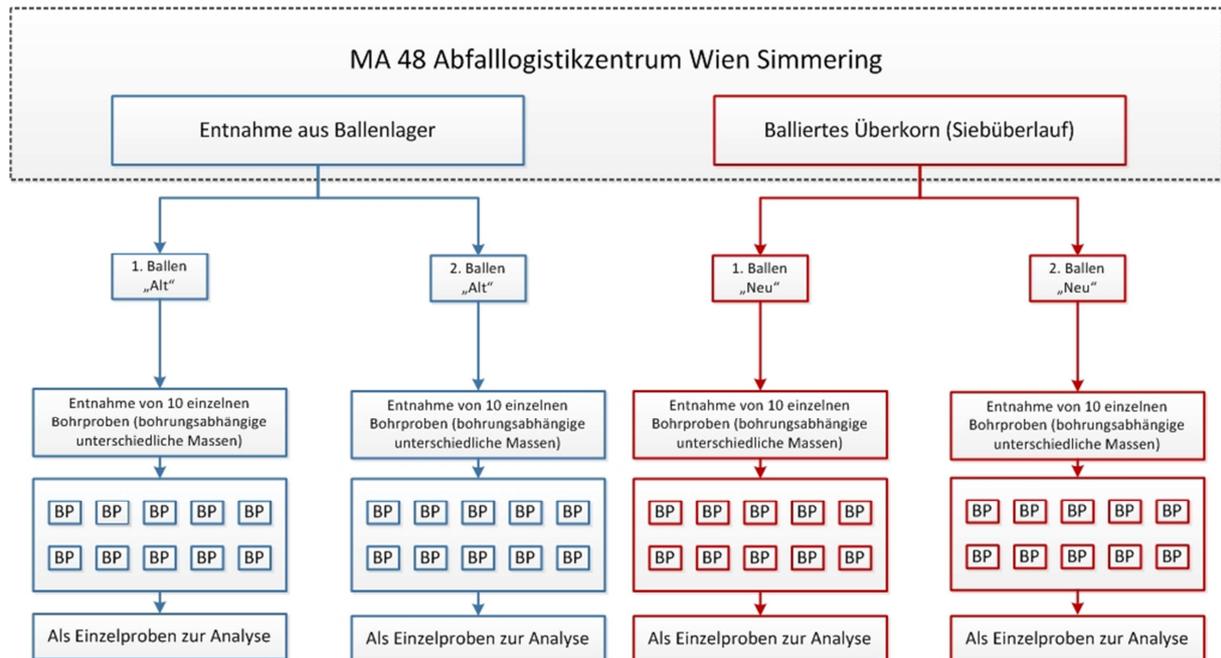


Abbildung 18: Fließschema zum dritten Hauptversuch

## 4 Ergebnisse / Diskussion

### 4.1 Auswertung: Stand der Technik - Test

Der Stand der Technik-Test gab erste allgemeine Erfahrungswerte zur Beprobung von Abfallballen nach der DVO 2008 und diente im Speziellen als Test der Ballendotierung mit MoS<sub>2</sub>-Folie

#### 4.1.1 Analysenergebnisse

Tabelle 9: Trockensubstanz für Testballen

Proben	Trockensubstanz [%]
Undotiertes Material Ballenhälfte 1; Stichproben 1-5	75,80 <sup>1)</sup>
Undotiertes Material Ballenhälfte 1; Stichproben 6-10	76,60 <sup>1)</sup>
Undotiertes Material Ballenhälfte 2; Stichproben 1-5	78,30 <sup>1)</sup>
Undotiertes Material Ballenhälfte 2; Stichproben 6-10	76,90 <sup>1)</sup>
Arithmetischer Mittelwert	76,90

1) Probennummer 0337-14-00 bis 0340-14-00, Tabelle 18, Anhang I

Der Feuchtigkeitseintrag durch die trocken eingebrachte MoS<sub>2</sub>-Folie ist insgesamt vernachlässigbar. Die qualifizierten Stichproben des undotierten Ballens lieferten den Gehalt an Molybdän in unveränderten Ballen, um diesen bei der Bestimmung des künstlich zugegebenen Molybdängehaltes dotierter Ballen mit einbeziehen zu können. Diese Analyse ergab, dass sich der Mo-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 2,5 mg/kgTS befindet und somit vernachlässigbar ist (siehe Probennummern 0341-14-00 und 0342-14-00 in Tabelle 18, Anhang I). Die weitere Berechnung des Mo-Gehaltes im Testballen unter Berücksichtigung der nötigen Analysenwerte ist in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (Stand der Technik-Test)

	Wert	Einheit
<i>MoS<sub>2</sub>-Folie</i>		
Mo-Gehalt der Folie laut Analyse	62600 <sup>1)</sup>	mg/kgTS
In Testballen eingebrachte Menge	7,770	kg
→ Menge an Mo in Testballen	0,4864	kg
<i>Testballen</i>		
Gewicht dotierter Testballen, feucht	654	kg
Gemittelte TS Testballen	76,9	%
→ Gewicht dotierter Testballen, trocken	503	kg
Mo-Gehalt in dotiertem Testballen	967	mg/kgTS

1) Probennummer 0336-14-00, siehe Tabelle 18, Anhang I

Der wahre Wert an Molybdän im dotierten Testballen beträgt somit laut Berechnung 967 mg/kgTS. Dieser wurde mit den Ergebnissen der Analyse der beiden qualifizierten

Stichproben des dotierten Testballens verglichen, um die Effektivität der Probennahme laut DVO 2008 festzustellen (siehe Tabelle 11)

Tabelle 11: Vergleich qualifizierter Stichproben mit wahrem Wert (Stand der Technik-Test)

	Mo-Gehalt [mg/kgTS]	Abweichung vom realem Wert [%]
Berechneter Mo-Gehalt in dotiertem Testballen ( = „realer Wert“)	967	-
Mo-Gehalt der ersten qualifizierten Stichprobe	1560 <sup>1)</sup>	61,3
Mo-Gehalt der zweiten qualifizierten Stichprobe	800 <sup>2)</sup>	17,3
Mittelwert beider qualifizierter Stichproben	1180	22,0

1) Probennummer 0374-14-00, siehe Tabelle 18, Anhang I

2) Probennummer 0375-14-00, siehe Tabelle 18, Anhang I

Es ist zu sehen, dass die Analyse der nach Deponie-Verordnung gezogenen, qualifizierten Stichproben Abweichungen von 61,3% und 17,3% vom realen Wert von 967 mg/kgTS haben. Für eine genauere Betrachtung der Ergebnisse wurden die Stichproben des dotierten Ballens einzeln ausgewertet und in Folge die RSD ermittelt (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: RSD-Berechnung der Proben nach DVO 2008 (Stand der Technik-Test)

Mittelwert Mo-Gehalt $\bar{x}$ [mg/kgTS]	Standardabweichung Mo-Gehalt s [mgA/kgTS]	RSD
738	420	57%

### 4.1.2 Betriebskosten

Um eine Abschätzung der Betriebskosten für eine Ballen-Probenahme nach der Methode gemäß DVO 2008 durchzuführen, wurden die Investitions-, Personal- und alle weiteren Kosten ermittelt bzw. in Zusammenarbeit mit der Saubermacher Dienstleistungs AG abgeschätzt. Für die Investitionskosten des Zerkleinerers wurde ein Angebot der Firma Lindner Recyclingtech G.m.b.H. in Spittal an der Drau eingeholt, welche den für die Versuche verwendeten Zerkleinerer am Standort in Graz hergestellt hatte. Die Anzahl an Probenahmen wurde mit einer pro Woche angenommen. Die Ergebnisse der Betriebskostenermittlung sind in Abbildung 19 dargestellt. [17]

<b>Betriebskostenermittlung Ballenbeprobung DVO 2008</b>					
<b>AUSLEGUNGSDATEN</b>					
<b>Invest</b>	90.000 € , bestehend aus Zerkleinerer, Förderband & Aufstellungshalle				
<b>Betriebsstunden</b>	208 h/a				
<b>Kapitalverzinsung</b>	1,5%				
<b>Strompreis</b>	0,12 €/kWh				
<b>KOSTEN</b>					
	<i>Invest in €</i>	<i>Abschreibungs- zeit (Jahre)</i>	<i>Abschreibung/Jahr in €</i>	<i>Zinsen/ Jahr in €</i>	
<b>Bauteile und Anlagen</b>	90.000	15	6.000	745	6.745 €/a
<b>SUMME FIXKOSTEN</b>					<b>6.745 €/a</b>
<b>Betriebsmittel</b>	Strom		6.178 kWh/a		741 €/a
	Förderband		412 kWh/a		49 €/a
	Bedienpersonal		35 €/h		7.280 €/a
<b>Verschleiß, Service und Wartung</b>	Zerkleinerer und Förderband		4,0% vom Invest		3.400 €/a
	Aufstellungshalle		2,0% vom invest		100 €/a
<b>Sonstiges</b>	Verwaltung und Versicherung		0,4% vom Invest		360 €/a
	<b>SUMME VARIABLE KOSTEN</b>				
<b>SUMME BETRIEBSKOSTEN</b>					<b>18.676 €/a</b>
<b>Kosten einer Betriebsstunde des Zerkleinerers</b>					<b>90 €/h</b>

Abbildung 19: Betriebskosten Ballenbeprobung gemäß DVO 2008 [19]

Für die Durchführung einer Probenahme nach der DVO 2008 ergeben sich entsprechend also Betriebskosten von 90 €/Stunde.[19]

### 4.1.3 Erkenntnisse aus der Versuchsdurchführung

Durch den ersten durchgeführten Versuch, welcher einen mit Markierungsmaterial (im gegebenen Fall die MoS<sub>2</sub>-Folie) dotierten Testballen (siehe Abbildung 20) benötigt, ist zu erkennen, dass die Herstellung eines solchen Ballens immer eine bestimmte, nicht ausschließbare Unsicherheit im tatsächlichen Gehalt an Markierungsmaterial des Ballens zur Folge hat. Der in die Ballenpresse eingebrachte Strom aus vorsortierter Leichtfraktion schwankt stark in der Durchsatzmenge und entsprechend stellt die automatische Ballenpresse den jeweiligen Ballen schneller oder langsamer her als den jeweils vorhergegangenen. Ist das Förderband jedoch gut einsehbar, so kann diesen Schwankungen durch die händische Zugabe des Markierungsmaterials, angepasst an den aktuellen Durchsatz des Förderbandes, gut kompensiert werden. Dies ist insofern begründet, als dass die zuvor erwähnten Schwankungen es nur begrenzt ermöglichen, einen exakten Gehalt von Markierungsmaterial/Ballen zu erhalten. Vielmehr ist es ratsam den „Takt“ bei der händischen Zugabe des Markierungsmaterials pro Ballen zu variieren umso auf die gewünschten Gehalte zu kommen.



Abbildung 20: Dotierter Testballen mit verteiltem Markierungsmaterial (grüne Markierung)

## 4.2 Auswertung: Technologietest

Die ersten Bohrversuche zeigten, dass bei Verwendung einer batteriebetriebenen Handbohrmaschine (650W, 750U/min max.) die manuell aufgebrachte Vortriebskraft nicht ausreicht, um entsprechend tief in den Ballen eindringen zu können. Ebenso werden die Sägezähne der Lochsäge (siehe Abbildung 21) rasch von Folienfetzen belegt und minimieren in Folge deren zerreiende Wirkung.



Abbildung 21: Handbohrmaschine und Lochsäge (Innen-Ø 70 mm) in Anwendung

Diese Situation konnte auch nicht mit Verwendung eines leistungsstärkeren Bohrhammers (830W, 640U/min max.) verbessert werden. Auch der Einfluss eines Zentrierbohrers ist hierbei negativ zu werten, da sich Materialien wie Folien oder Textilien um diesen wickeln und den Bohrvorgang weiter erschweren bzw. unterbrechen. Auch die Verwendung eines Bohrmotors (1850W, 800/1850/3950 U/min) mit Diamantkronenbohrern ohne das zugehörige Gestell hat sich als für einen Regelbetrieb zu kraftraubend und damit impraktikabel erwiesen. Folglich wurde die Anwendung sämtlicher handgeführter Bohrsysteme ausgeschlossen.



Abbildung 22: Hohlkernbohrsystem in Anwendung

Der Diamantkronenbohrer in Kombination mit dem Gestell, in Abbildung 22 dargestellt, funktionierte ausnehmend gut und wurde entsprechend für die fortführenden Testreihen als Prototyp-BBPM ausgewählt. Am 14.07.2014 wurde eine Auswahl von zwei Innen-Ø der Diamantkronenbohrer getestet sowie der Einfluss der auf den Ballen bezogener Bohrrichtung

und der Drehzahl ermittelt. Dabei stellte sich eine große Abhängigkeit des Bohrergebnisses von diesen Faktoren heraus. Von den jeweils gewonnenen Bohrproben wurden Korngröße, Gewicht und Beschaffenheit der Partikel erfasst, um somit die vorläufige Prototyp-BBPM festzulegen.

Der Technologietest zeigte, dass die Anwendung eines Hohlkernbohrsystems zur Probennahme aus Abfallballen anwendbar ist. Wobei sich herausstellte, dass geringere Drehzahlen in Kombination mit schmälere Innen- $\varnothing$  am besten funktionierten, also ein Auslösen der Bohrmotor-internen Überlastsicherung – und damit ein Stoppen des Bohrvorgangs - nur selten zustande kommen lassen. Die Einflüsse der Bohrergrößen zeigten auf, dass mit den vorhandenen Geräten bei einer Drehzahl von ca.  $800 \text{ min}^{-1}$  Innen- $\varnothing$  von  $<100 \text{ mm}$  erheblich leichter bis zum Anschlag (Ende der Gestell-Führung) in den Ballen eindringen können als größere. Ein Innen- $\varnothing$  von  $125 \text{ mm}$  wurde bereits anfänglich ausgeschlossen, da mit diesem schon bei sehr geringen Eindringtiefen die Überlastsicherung auslöste. Aufgrund der Notwendigkeit eines Bohrgestells muss für eine geeignete Fixierung gesorgt werden. Die standardmäßig für diese Gestelle gedachte Befestigung per Wandschrauben ist für Ballenmaterial ungeeignet. Die Schrauben würden während des Bohrvorganges aus dem Ballen herausgelöst. Die Fixierung des Gestells erfolgte deshalb mittels Belastung des Gestellfußes durch die Gabel eines Gabelstaplers (siehe Abbildung 23). Dies benötigt keine weiteren Materialien. Gabelstapler sind generell in Ballen-verarbeitenden oder -herstellenden Betrieben vorhanden.

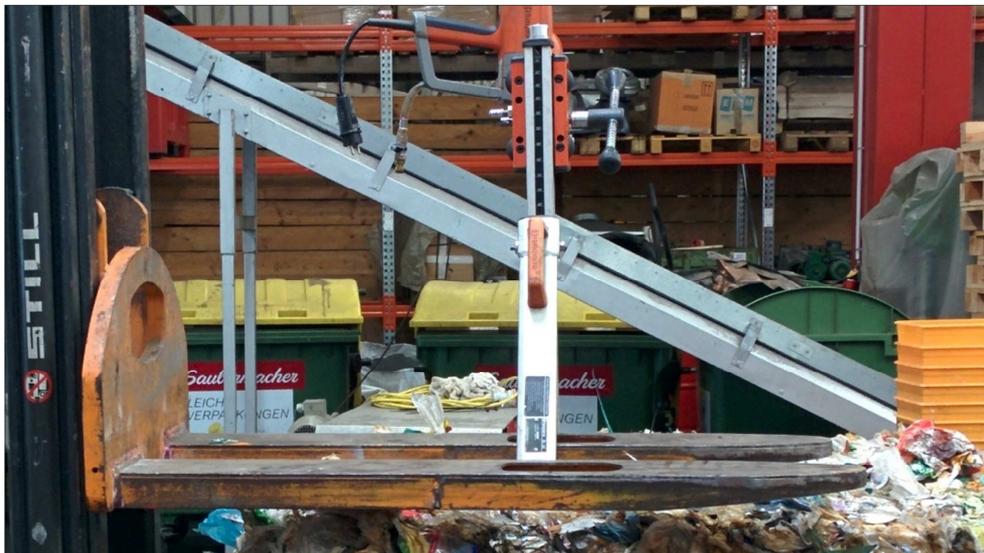


Abbildung 23: Fixierung des Bohrsystems mittels Gabelstapler.

In Hinblick auf die probenbezogene Analytik und aus zusätzlich praktikablen Gründen wurde die am Bohrmotor vorhandene Kühlvorrichtung nicht genutzt. Der vom Bohrer erzeugte Bohrkern verhindert ein Ausfließen des Kühlwassers, staut dieses hinter der Probe und erzeugt somit einen dem Bohrvorgang entgegenwirkenden Druck. Durch das Wasser können auch lösliche Bestandteile der Probe ausgeschwemmt werden. Eine Kühlung ist außerdem nicht von Nöten, da eine Messung der Temperaturen an Bohrer und Bohrloch während und unmittelbar nach dem Bohrvorgang durchgeführt wurde und die 100°C-Marke nur in seltenen Fällen überschritten wurde.

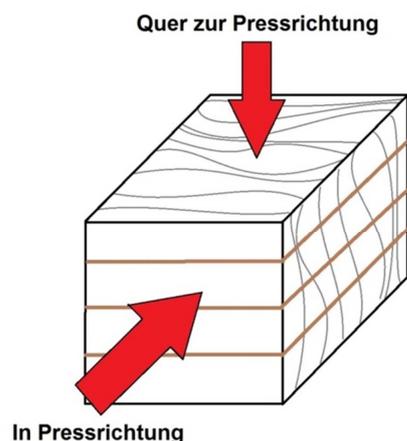


Abbildung 24: Bohrrichtungen

Gepresste Abfallballen weisen aufgrund ihrer Herstellung eine geschichtete innere Struktur auf. Dies bedeutet, dass ein Ballen entlang der Richtung der Presskraft Schichten aufweist, ähnlich einem Papierstapel. Daraus ergeben sich zwei unterschiedliche Möglichkeiten eine Bohrung anzusetzen: in Pressrichtung und quer dazu (siehe Abbildung 24). Bedenkt man die großflächigen Inhaltsstoffe wie Folien (bei einem Papierstapel wären dies die einzelnen Blätter), so wird klar, dass eine Bohrung quer zur Pressrichtung für die Gewinnung eines Bohrkerns problematisch sein kann: „Angebohrte“ Folien sind beim Entfernen des Bohrers noch mit der jeweiligen Schicht verbunden und können somit nicht durch Herausziehen des Bohrers entnommen werden. Im Gegensatz dazu, durchstößt der Bohrer entlang der Pressrichtung viele Schichten, welche sich leichter entnehmen lassen und der Bohrkern besteht aus einem Querschnitt dieser Schichten (siehe Abbildung 25). Die vom Bohrgestell vorgegebene Eindringtiefe des Hohlkernbohrers von max. 35 cm ist nicht ausreichend, um den Ballen völlig zu durchdringen, selbst bei Gegenbohrungen auf der gegenüberliegenden Seite. Der Versuch eine Verlängerung des Bohrers anzuwenden, stellte sich als nicht möglich heraus, da hierfür das Bohrgestell während des Bohrens bewegt werden müsste, um den verlängerten Bohrer zu positionieren und wieder zu entfernen. Eine höhere Eindringtiefe würde entsprechend ein größer dimensioniertes Bohrgestell voraussetzen. Die vorliegenden Versuche geben also die Ergebnisse der Beprobung von Schichttiefen gemäß der Bohrerlänge wieder.



Abbildung 25: Bohrgut einer Bohrung in Pressrichtung

Für den in diesem Kapitel angeführten Technologietest wurden Korngröße und Gewicht des Bohrguts sowie Zeitaufwand und erreichte Eindringtiefe der Bohrung für zwei unterschiedliche Innen-Ø und jeweils beide möglichen Bohrrichtungen aufgezeichnet. Die getesteten Bohrer wiesen Innen-Ø von 65 und 95 mm auf, welche den verfügbaren und durch die Vortests als relevant erachteten Dimensionen entsprechen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt und werden anschließend diskutiert.

Tabelle 13: Innen-Ø - und Bohrrichtungsabhängige Parameter

	Innen-Ø [mm]	Bohrung	Dauer des Bohrvorgangs [min]	Eindringtiefe <sup>1)</sup> [mm]	Gewicht [g]	Korngröße <sup>2)</sup> [mm]
Quer zur Pressrichtung	95	1	15	30	713	190
		2	9	27	271	210
		3	14	33	810	190
	65	4	7	35 (Anschlag)	462	150
		5	6	36 (Anschlag)	464	200
		6	6	35 (Anschlag)	367	140
In Pressrichtung	95	7	11	27	774	100
		8	10	28	616	90
		9	7	18	493	90
	65	10	8	34 (Anschlag)	590	50
		11	4	35 (Anschlag)	312	60
		12	5	35 (Anschlag)	354	60

1) Die Eindringtiefe wird ab dem Greifen der Bohrkronen gemessen. Durch die ungleichmäßige Oberfläche des Ballens ergeben sich geringe Unterschiede.

2) Einzelne Folienstücke erreichten eine Maximalgröße von 300 mm. Die Korngrößen sind bei Bohrungen entlang der Pressrichtung wesentlich regelmäßiger.

### Zeitaufwand

Der zeitliche Aufwand des Bohrvorgangs ist größtenteils vom Ballenmaterial abhängig. Schwer durchdringbare Schichten bremsen den Vortrieb des Bohrers. Um die Bohrstelle zu wechseln ist es außerdem nötig, die Gabel des Gabelstaplers anzuheben, das Gestell umzusetzen und das Gestell wieder zu fixieren. Je nach Bohrungsanzahl muss der Ballen auch mindestens einmal umgedreht werden um die Rückseite zu beproben. Dies erfordert

ebenso einen zusätzlichen Zeitaufwand der pro Bohrung hinzugefügt werden muss. Erfahrungswerte haben gezeigt, dass sich der gesamte Aufwand pro Bohrung daher durchschnittlich zwischen 5 bis 10 Minuten pro Bohrung bewegt.

#### *Eindringtiefe und Bohrverhalten*

Schwer zu durchdringendes Material, wie z.B. metallische Bestandteile oder besonders zähe/elastische Knäuel aus Gummi können zwar mit Diamantkronen durchdrungen und somit auch in die Probe aufgenommen werden, jedoch gelang dies nur bei einem Innen- $\emptyset$  von 65 mm. Die durch größere Bohrer erzeugten Widerstandsmomente konnten vom Bohrmotor nicht überbrückt werden und hatten somit einen vorzeitigen Bohrstopp zur Folge.



Abbildung 26: Bohrloch (Innen- $\emptyset$  65 mm)

Bei Betrachtung der Bohrlöcher (Abbildung 26) ist auffällig, dass die Diamantkronen eine relativ saubere Bohrlochwand erzeugen. Bei der Bebohrung von MKF-Ballen findet kein Aufschmelzen statt. Die Vermutung liegt nahe, dass der Bohrvorgang einerseits durch den Feuchtigkeitsgehalt eine gewisse Kühlung erhält und der Bohrer materialbedingt auch nicht während des ganzen Vorganges gleich belastet wird, da dieser bei leicht durchdringbaren Materialien ebenso wieder abgekühlt wird. Eine Untersuchung der Auswirkungen des Bohrvorganges auf verschiedenartige sortenreine Fraktionen wurde im zweiten Hauptversuch durchgeführt.

#### *Korngröße/Probenumfang*

Bohrungen quer zur Pressrichtungen zeigen, dass die erzeugte Korngröße durch beide Innen- $\emptyset$  unregelmäßiger ist als jene in Pressrichtung. Eine Abhängigkeit des Probenumfangs zur Bohrrichtung kann nicht eindeutig festgestellt werden. Aufgrund der Regelmäßigkeit der Korngröße und der Tatsache, dass mehr Schichten beprobt werden, kann aber die Probennahme in Pressrichtung als die vorteilhaftere betrachtet werden. Der Innen- $\emptyset$  von 65 mm erzeugte in Pressrichtung, wie Tabelle 13 ersichtlich, einen massebezogen durchschnittlich um ca. 30% geringeren Probenumfang als ein Innen- $\emptyset$  von 95 mm in selber Richtung. Für Probennahmen kann jedoch angenommen werden, dass die

schnellere Arbeitsweise und die höhere Eindringtiefe des kleineren Innen-Ø ausgleichend wirkt, da in derselben Zeit mehr Einzelproben mit jeweils größerem Querschnitt (und damit mehr Schichten) durch den Ballen erzeugt werden können, als mit einem Bohrer mit Innen-Ø 95 mm.

Die Ergebnisse geben deutlich wieder, dass ein Innen-Ø von 65 mm in Pressrichtung schneller und tiefer in den Ballen eindringen kann, mehr Schichten durchstößt und dabei eine sehr regelmäßige Korngröße erzeugt wird. Aufgrund der Erkenntnisse der Technologietests wurde für den ersten Hauptversuch das folgende Probennahme-Regime konzipiert:

- Entnahme von 30 Bohrproben mittels Diamantkronen-Hohlkernbohrsystem
  - Innen-Ø 65 mm
  - Bohrmotor (Firma HUSQVARNA, 1850 Watt)
  - Drehzahl: 800 min<sup>-1</sup>
- Kernentnahme in Pressrichtung, jeweils 15 Bohrproben pro Seite (2 mögliche Seiten)

### 4.3 Auswertung: Erster Hauptversuch

Für die vorliegende Auswertung der Ergebnisse des ersten Hauptversuches sind sämtliche Analysenergebnisse in Tabelle 19 in Anhang I einsehbar. Die Ermittlung des Molybdängehaltes erfolgte analog zur beschriebenen Vorgehensweise in Kapitel 4.1.1 und nach Tabelle 10 auf Seite 28 und ist in Tabelle 14 dargestellt. Für diesen Versuch wurde eine neue Charge an MoS<sub>2</sub>-Folie hergestellt, daher musste der Molybdängehalt der Folie erneut analytisch überprüft werden.

Tabelle 14: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (1. Hauptversuch)

	Wert	Einheit
<i>MoS<sub>2</sub>-Folie</i>		
Mo-Gehalt der Folie laut Analyse	59000 <sup>1)</sup>	mg/kgTS
In Testballen eingebrachte Menge	1,800	kg
→ Menge an Mo in Testballen	0,106	kg
<i>Testballen</i>		
Gewicht dotierter Testballen, feucht	664	kg
Gemittelte TS Testballen	85,9	%
→ Gewicht dotierter Testballen, trocken	577	kg
Mo-Gehalt in dotiertem Testballen	184	mg/kgTS

1) Probennummer 1057-14-00, siehe Tabelle 19, Anhang I

Der wahre Wert für den Mo-Gehalt des dotierten Ballens für den ersten Hauptversuch beträgt 184 mg/kgTS. Eine Auswertung der Probenahme nach DVO 2008 ergab 180 mg/kgTS und 39 mg/kgTS Molybdän in den beiden untersuchten qualifizierten Stichproben. Eine Gegenüberstellung dieser beiden Werte zum wahren Wert ist in Tabelle 15 zu sehen.

Tabelle 15: Vergleich qualifizierte Stichproben mit wahren Wert (1. Hauptversuch)

	Mo-Gehalt [mg/kgTS]	Abweichung vom realem Wert [%]
Berechneter Mo-Gehalt in dotiertem Testballen ( = wahrer Wert)	184	-
Mo-Gehalt der ersten qualifizierten Stichprobe	180 <sup>1)</sup>	2,2
Mo-Gehalt der zweiten qualifizierten Stichprobe	39 <sup>2)</sup>	78,8
Mittelwert beider qualifizierter Stichproben	110	40,2

1) Probennummer 1112-14-00, siehe Tabelle 19, Anhang I

2) Probennummer 1113-14-00, siehe Tabelle 19, Anhang I

Es ist zu sehen, dass die erste qualifizierte Stichprobe kaum vom wahren Wert abweicht, während der zweite Analysewert eine höhere Abweichung aufweist als jede qualifizierte Stichprobe des Stand der Technik-Tests. Auf eine Aufschlüsselung der Einzelprobenergebnisse der Probenahme nach DVO 2008 zur Berechnung der RSD wurde verzichtet, da es sich um die gleiche Herangehensweise handelt die schon während des Stand der Technik-Tests durchgeführt wurde und für diesen eine RSD bestimmt wurde (siehe Tabelle 12 auf Seite 29).

Die Bohrproben wurden einzeln auf ihren Mo-Gehalt hin untersucht. Eine tabellarische Aufstellung der Ergebnisse zeigt, dass diese in ihren Einzelwerten sehr starke Schwankungen aufweisen (siehe Ergebnisse in Tabelle 19, Anhang I). Um einen optisch anschaulicheren Vergleich zwischen wahrem Wert, den Bohrproben-Einzelwerten und dem Mittelwert aus einer x Bohrproben zu erhalten (wobei x die ansteigende Anzahl an Bohrproben ist), wurden die Werte als Diagramm in Abbildung 27 dargestellt.

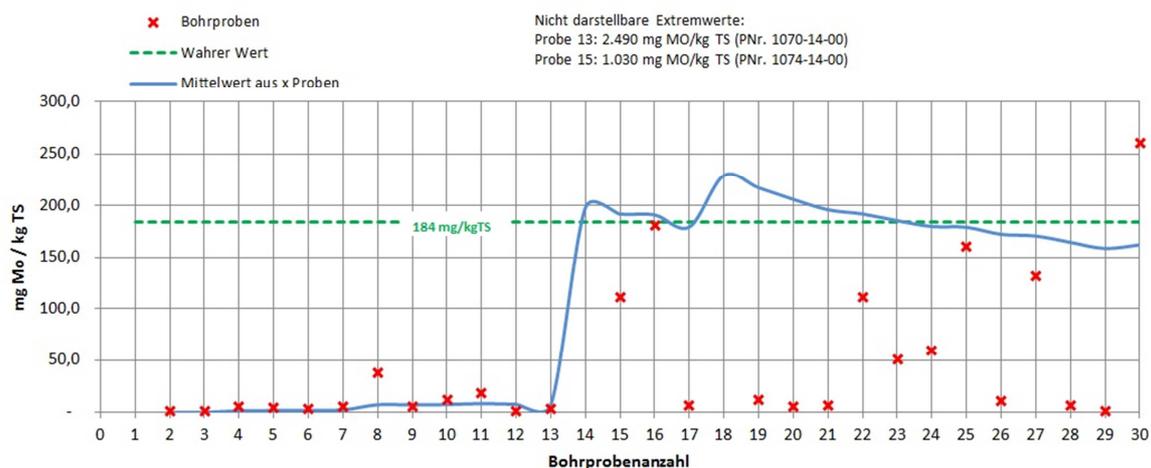


Abbildung 27: Verlauf des Mittelwerts der Bohrproben (1. Hauptversuch)

Bei Betrachtung des Diagramms fällt auf, dass die Erfassung der zwei Extremwerte wichtige Folgen für das Gesamtergebnis hat. Der Großteil der Analysenwerte bewegt sich weit unterhalb des wahren Wertes. Der Mittelwert als arithmetisches Mittel über die gesamten Proben beträgt 166 mg/kgTS an Molybdän-Gehalt. Er weicht damit um 9,8% vom wahren Wert ab. Die Analyse der Mischprobe über alle Bohrproben ergab einen Wert von 170 mg/kgTS an Molybdängehalt (Probenummer 1259-14-00, Tabelle 20 in Anhang I) und weicht damit um 7,6% vom wahren Wert ab.

#### 4.3.1 Anpassungen für den zweiten Hauptversuch

Eine Berechnung der RSD für die Bohrprobenanalyse liefert einen Wert von 284,1% - die Standardabweichung beträgt also beinahe das Dreifache des Mittelwerts. Dies ist ganz klar auf die Aufnahme der Extremwerte in die Berechnung zurückzuführen. Es wurde dadurch vermutet, dass durch eine Reduktion der Bohrprobenanzahl bei gleichbleibendem Probenumfang (abhängig von Bohrer- Innen- $\varnothing$  und Eindringtiefe) eine höhere Abweichung des Mittelwerts vom wahren Wert zu erwarten ist. Im zweiten Hauptversuch wurden daher die Dimensionen des Bohrsystems verändert. Es wurde ein größerer Innen- $\varnothing$  gewählt sowie ein entsprechend leistungsstärkerer Bohrmotor um pro Bohrprobe höhere Probenmenge zu erhalten. Aufgrund der Dimensionierung des Ballens und der Erkenntnisse durch die RSD der Bohrproben des ersten Hauptversuches wurde die Bohrprobenanzahl auf 20

herabgesetzt. Weiter wurden die Bohrproben nicht mehr einzeln untersucht, sondern als 4 kleinere Mischproben analysiert, da die Einzelergebnisse für die Wiederfindung des wahren Wertes keine relevante Rolle spielen.

## 4.4 Auswertung: Zweiter Hauptversuch

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der zwei parallel durchgeführten Untersuchungen des zweiten Hauptversuches dargestellt. Die Analyse des dotierten Ballens soll die Auswirkungen der veränderten Bohrer-Abmessungen und der reduzierten Bohrprobenanzahl aufzeigen. Die Testbohrungen an verschiedenen sortenreinen Ballen dienen der Ermittlung des Bohrverhaltens in den entsprechenden Ballen.

### 4.4.1 Ergebnisse der Molybdän-Analyse

Die Berechnung des wahren Wertes des Mo-Gehaltes ist in Tabelle 16 dargestellt. Die einzelnen Trockensubstanzwerte, welche in nicht in Prüfungsberichten festgehaltenen Untersuchungen ermittelt wurden, sind in Tabelle 21 in Anhang I aufgelistet und ergeben sich zu einem Mittelwert von 80,8%.

Tabelle 16: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (2. Hauptversuch)

	Wert	Einheit
<i>MoS<sub>2</sub>-Folie</i>		
Mo-Gehalt der Folie laut Analyse	59000 <sup>1)</sup>	mg/kgTS
In Testballen eingebrachte Menge	1,855	kg
→ Menge an Mo in Testballen	0,109	kg
<i>Testballen</i>		
Gewicht dotierter Testballen, feucht	460	kg
Gemittelte TS Testballen	80,8	%
→ Gewicht dotierter Testballen, trocken	372	kg
Mo-Gehalt in dotiertem Testballen	294	mg/kgTS

1) Probennummer 1057-14-00, siehe Tabelle 19, Anhang I

Die 20 entnommenen Bohrproben wurden zu 4 aus jeweils 5 Bohrproben bestehenden Mischproben zusammengefasst und analysiert. Der Vergleich der zugehörigen Analysenergebnisse mit dem wahren Wert ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Vergleich Mischproben mit wahren Wert (2. Hauptversuch)

	Mo-Gehalt [mg/kgTS]	Abweichung vom realem Wert [%]
Berechneter Mo-Gehalt in dotiertem Testballen (= wahrer Wert)	294	-
Mischprobe 1	170 <sup>1)</sup>	42,2
Mischprobe 2	11 <sup>1)</sup>	96,3
Mischprobe 3	8,3 <sup>1)</sup>	97,2
Mischprobe 4	1250 <sup>1)</sup>	325,2

1) Siehe Tabelle 19, Anhang I

Es fällt auf das auch diese Werte sehr stark um den wahren Wert streuen. Zur Veranschaulichung wurde, analog zu Abbildung 27 auf Seite 39, ein Diagramm der erhaltenen Daten erstellt (siehe Abbildung 28).

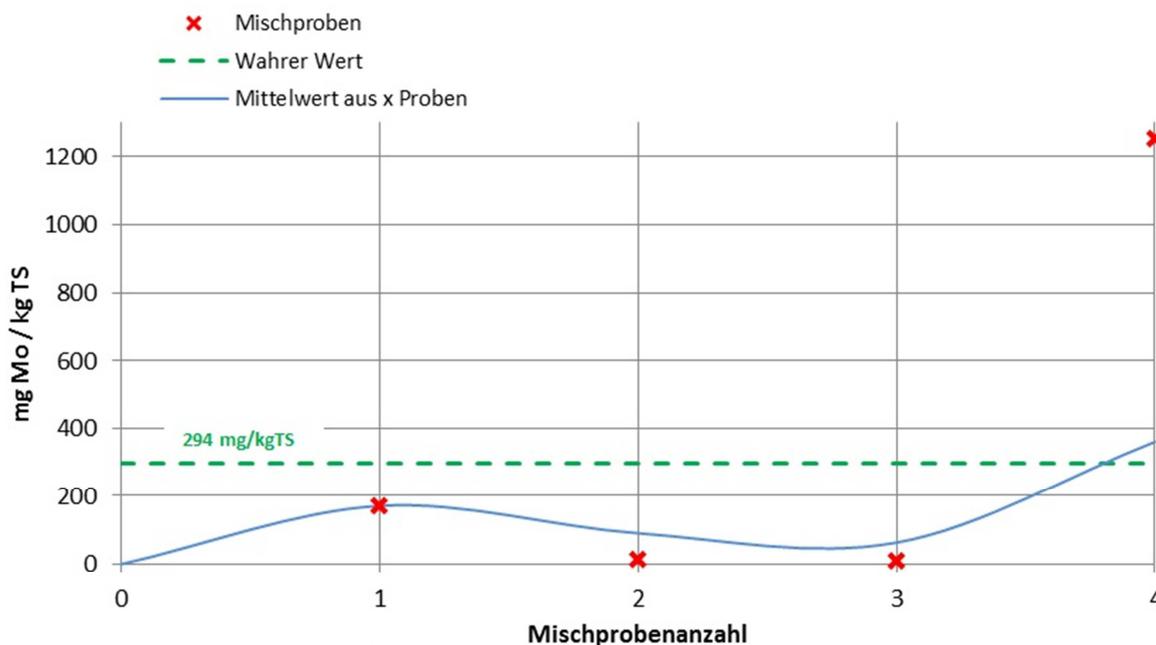


Abbildung 28: Verlauf des Mittelwerts der Mischproben (2. Hauptversuch)

Ähnlich zu den Ergebnissen des ersten Hauptversuches, nähert sich der Mittelwert über alle Mischproben erst durch das Erfassen aller einzelnen Mischprobenwerte an den wahren Wert an. Der gesamte Mittelwert beträgt dabei 360 mg/kgTS an Molybdängehalt und weicht somit um 22,5% vom wahren Wert ab. Die Abweichung des gesamten Mittelwertes fällt damit geringer aus als die des dem wahren Wert am nächsten gelegenen Einzel-Mischwertes. Die berechnete RSD der Mischprobenergebnisse beträgt 144%. Folglich, analog zu den bisherigen Ergebnissen des ersten Hauptversuches, erscheint somit die Erfassung eines Mischproben-Wertes aller gesammelten Bohrproben bzw. die Bildung eines Mittelwertes

über alle Bohrproben von Nöten zu sein um Ergebnisse mit möglichst geringen Abweichungen vom wahren Wert erzielen zu können.

#### 4.4.2 Ergebnisse der Bohrtests an sortenreinen Ballen

Um die Anwendbarkeit der BBPM auf die Probenahme in bestimmten sortenreinen Fraktionen testen zu können, wurden in Ballen aus Papier/Pappe, Hart-Polyethylen (HDPE), Weich-Polyethylen (LDPE), farblosem Polyethylenterephthalat (PET) und Polypropylen (PP) Testbohrungen durchgeführt. Diese Testbohrungen erfolgten mit demselben Equipment das im Verlauf des bisherigen Versuches benutzt wurde und die Bohrrichtung erfolgte, sofern dies am Ballen ersichtlich war, in Pressrichtung des Ballens. Im Hauptaugenmerk des Tests lag das Schmelzverhalten des Materials beim Bohrvorgang und ob die Entnahme einer Probe prinzipiell möglich und praktikabel ist. Vorbeugend wurde bei allen Ballen Kühlung mit Wasser eingesetzt. Im Nachfolgenden sind die Ergebnisse dieser Bohrtests aufgeführt.

##### *Papier & Pappe*

Der sortenreine Ballen aus Papier und Pappe (siehe Abbildung 29) wies einen hohen Feuchtigkeitsgehalt auf. Aufgrund dessen und um das Material nicht zu durchweichen, wurde auf eine weitere Kühlung verzichtet. Der Bohrvorgang verlief schwierig, jedoch konnte innerhalb von 3 Minuten bis zum Anschlag des Bohrers in den Ballen gebohrt werden. Der Bohrkern haftete jedoch am Ballenmaterial sehr stark an und das gelöste Material fiel leicht aus dem Bohrer in das Bohrloch zurück.



Abbildung 29: Papier/Pappe-sortenreiner Ballen

##### *HDPE / Hart-Polypropylen*

Der sortenreine Ballen aus HDPE (siehe Abbildung 30 auf Seite 43) ließ sich gleichwertig zu den MKF-Ballen beproben. Der Bohrer konnte innerhalb von zwei Minuten bis zum Anschlag in den Ballen eindringen. Eine Kühlung erwies sich als unnötig, da auch ohne diese keine Aufschmelzung des Materials stattfand. Die Entnahme des Bohrkerns aus dem Bohrer verlief

schwieriger als bei MKF-Ballen, was auf die höhere Härte des Materials zurückzuführen ist, welches sich innerhalb des Bohrers verkeilt.



Abbildung 30: HDPE-sortenreiner Ballen

#### *LDPE / Weich-Polypropylen*

Der vorgelegte Ballen bestand zum Großteil aus fest gepressten und verknäuelten Folien (siehe Abbildung 31). Die Testbohrung konnte aufgrund zu hohen Widerstands nicht bis zum Anschlag des Bohrers durchgeführt werden, sondern nur bis ca. zur Hälfte der möglichen Eindringtiefe. Bis zu diesem Punkt konnte keine Aufschmelzung des Materials festgestellt werden, auch bei fehlender Kühlung.



Abbildung 31: LDPE-sortenreiner Ballen

#### *Farbloses PET / Polyethylenterephthalat*

Der PET-Ballen (siehe Abbildung 32) bestand hauptsächlich aus Getränkeflaschen und ließ sich analog zum MKF-Ballen leicht beproben. Auch bei diesem Material schmolz das Material selbst bei ungekühlter Bohrung nicht auf. Der Bohrkern ließ sich etwas schwieriger

entnehmen als bei MKF-Ballen, was sich ebenfalls auf die Verkeilung des Materials im Bohrer zurückführen lässt.



Abbildung 32: PET-sortenreiner Ballen

#### *PP / Polypropylen*

Das Material ließ sich nur sehr schwer mit dem Bohrer beproben. Der Bohrer konnte zwar bis zum Anschlag in den Ballen eindringen, jedoch dauert dies um ein Vielfaches länger als bei den bisherigen Bohrtests (~ 7 Minuten). Das Material verschmolz trotz Kühlung und verklebte an der Außen- und –Innenwand des Bohrers. Die Probe ließ sich entsprechend nur sehr schwer entnehmen und die Einzelpartikel des Bohrguts verschmolzen zu einem Bohrkern (siehe Abbildung 33).

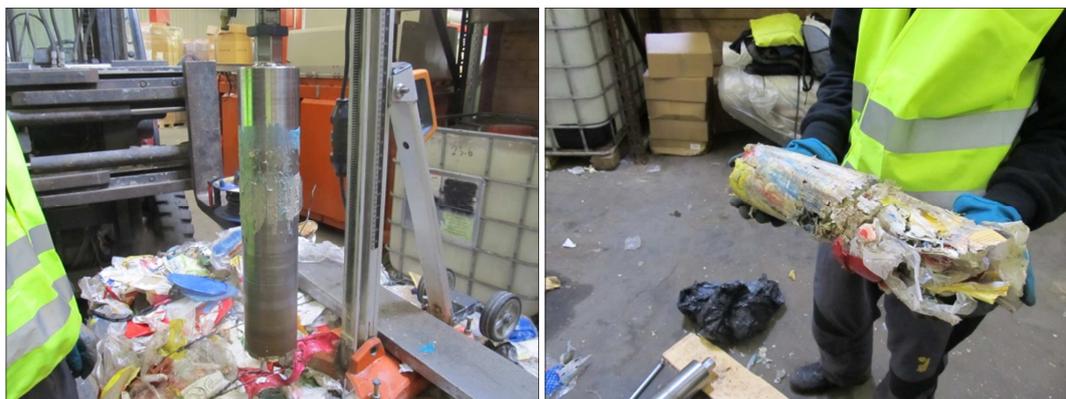


Abbildung 33: Verschmolzenes PP an Bohrer und am Bohrkern

## 4.5 Auswertung: Dritter Hauptversuch



Abbildung 34: Aussortierte Aluminium-Teile der 40 Bohrproben

Die händisch aussortierten Aluminium-Teile sind in Abbildung 34 zu sehen. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt und einzeln in Tabelle 22 in Anhang I aufgelistet.

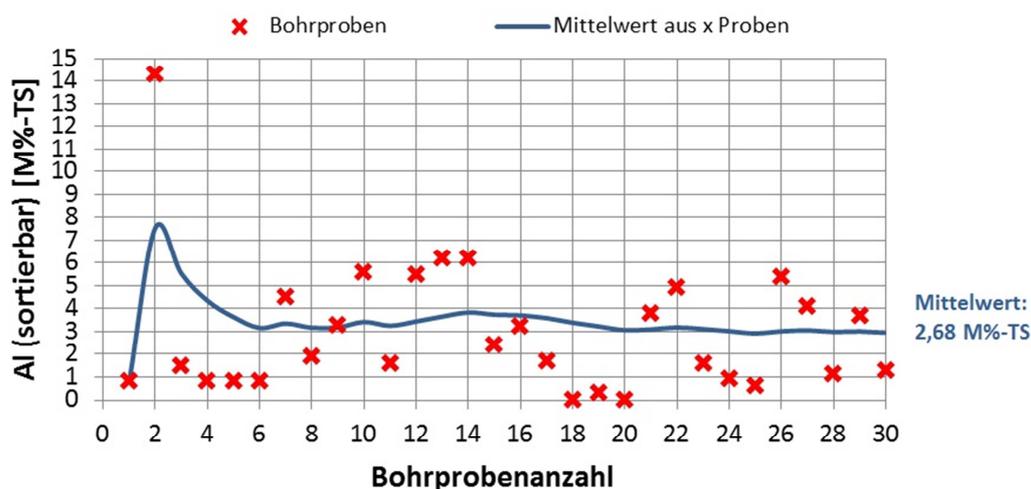


Abbildung 35: Verlauf des Mittelwerts (sortierbarer Al-Gehalt der Bohrproben, 3. Hauptversuch)

Die Darstellung des Mittelwert-Verlaufs zeigt, dass der miteinberechnete Extremwert von 14,3 M%-TS nicht für den gesamten Mittelwert von Relevanz ist. Die Analysenwerte zeigen insgesamt eine höhere Regelmäßigkeit als bei den vorangegangenen Ergebnissen. Dies deutet auf eine homogenere und bessere Verteilung des Aluminiums im Ballen hin.

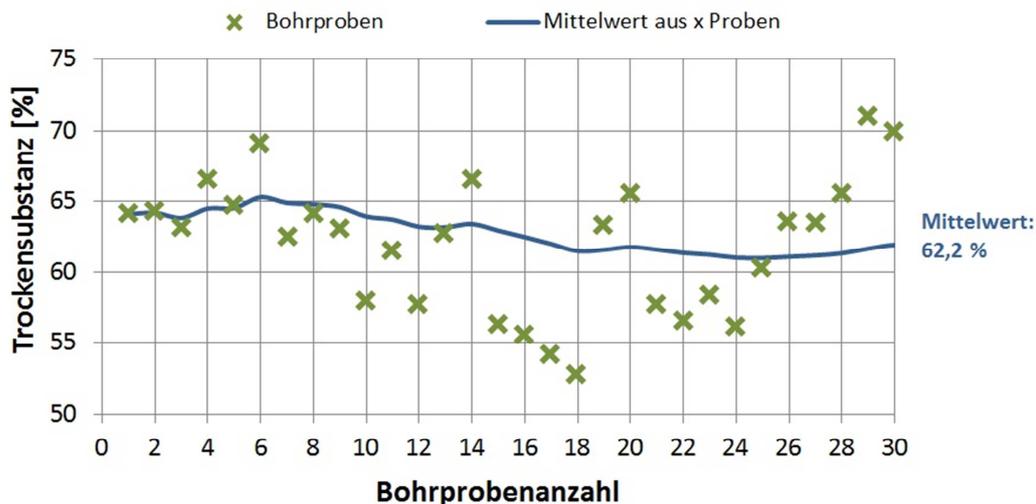


Abbildung 36: Verlauf des Mittelwerts (Trockensubstanz der Bohrproben, 3. Hauptversuch)

Der Verlauf der Trockensubstanz-Mittelwerte schwankt nur gering. Dies ist konform mit den bisherigen Ergebnissen der Molybdän-Versuche. Für die nicht sortierbaren Aluminium-Anteile (mittels ICP-MS gemessener Al-Gehalt der gemahlene Probe) ergab sich das Diagramm in Abbildung 37.

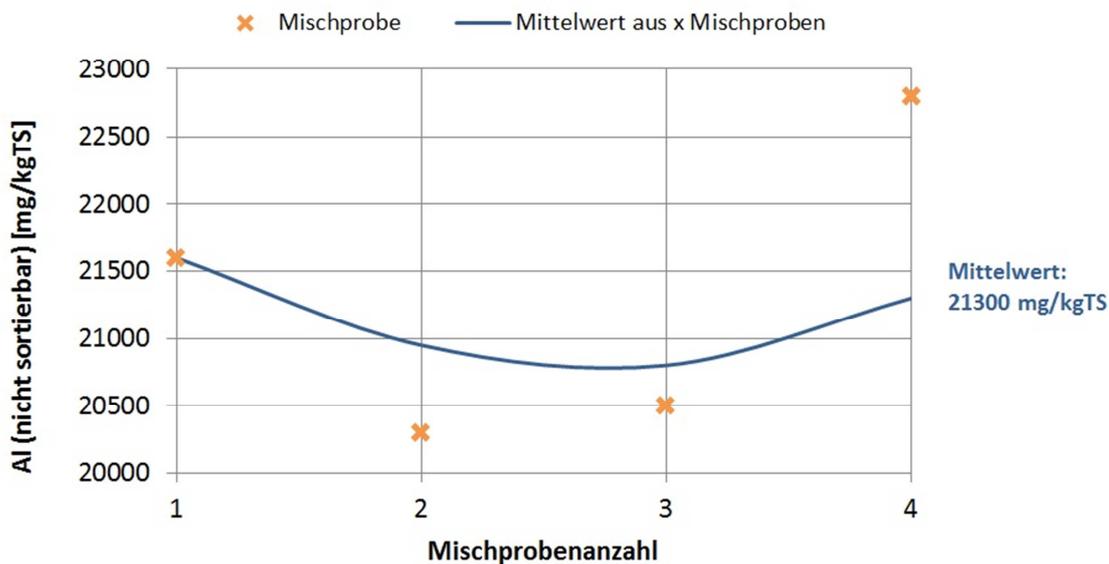


Abbildung 37: Verlauf des Mittelwerts (nicht sortierbarer Al-Gehalt der Mischproben, 3. Hauptversuch)

Eine Berechnung der RSD für die sortierbaren Aluminiumgehalte ergibt 96,3%, für den Verlauf der Trockensubstanz beträgt die RSD 8,1%.

## 4.6 Diskussion

In technologischer Hinsicht hat sich das Diamantkronen-Hohlkernbohrsystem bewährt. Es war möglich, selbst besonders harte und schwierige Störstoffe in die Bohrprobe mit aufzunehmen (siehe Abbildung 38). Anwendertechnisch erfüllt die BBPM die Ansprüche die an sie gestellt werden bereits in hohem Maße. Durch die Entwicklung einer Vorrichtung können noch die Eckpunkte der Stabilisierung der Bohrvorrichtung sowie eine Handhabung durch nur eine Person verbessert bzw. realisiert werden. Eine Abweichung von handelsüblichen Kernbestandteilen (Bohrer, Bohrmotor) ist nicht ratsam und bei Betrachtung der Versuchsergebnisse auch nicht relevant. Die Entnahme von Proben aus sortenreinen Ballen muss noch weiter untersucht und die Technologie entsprechend angepasst werden. Eventuelle Kühlvorrichtungen könnten für bei geringen Temperaturen schmelzende Kunststoffe von Nöten sein.



Abbildung 38: Metallischer Störstoff, mittels BBPM entnommen

Der erste Hauptversuch zeigte, dass bei Markierungsmaterial-Dotierungsmengen unter einem Prozent (1. Hauptversuch: 1,8 kg MoS<sub>2</sub>-Folie in 664 kg Ballenmaterial) Ergebnisse mit unter 10% Abweichungen durch die neue Methode erhalten werden können. Dabei wies der Mittelwert über alle einzeln analysierten Bohrproben eine Abweichung von 9,8% vom wahren Wert auf. Das Ergebnis der Analyse einer Mischprobe aller Bohrproben wich wiederum um 7,6% vom wahren Wert ab. Für die nach DVO 2008 gezogenen Proben zeigten die Analysenergebnisse eine Abweichung von 2,2% für eine Ballenhälfte und 78,8% für die zweite Hälfte. Der Mittelwert der beiden qualifizierten Stichproben weicht um 40,2% vom wahren Wert ab. Die Ergebnisse zeigen bei den Molybdänwerten Spitzen und Ausreißer auf. Diese zeigen, dass die Verteilung der Mo-Folie bei der Ballenbildung nicht homogen stattfindet und es zu Entmischungen kommt. Um sich dieser Inhomogenität anzupassen, müssen diese Extremwerte für eine Annäherung an den wahren Wert aber berücksichtigt werden. Die Analyse einer Mischprobe anstelle von Einzelanalysen der Bohrproben erscheint aufgrund der erhaltenen Ergebnisse des ersten Hauptversuches als sinnvoll, sowohl in analytischer als auch betriebswirtschaftlicher Sicht.

Die Zusammenfassung der 20 einzelnen Bohrproben des zweiten Hauptversuches zu 4 Mischproben ist mit den guten Ergebnissen der Mischproben des ersten Hauptversuches zu erklären. Die Auswertung dieser Mischproben zeigt wieder geringer abweichende Ergebnisse wenn über sie der arithmetische Mittelwert gebildet wird. Der Aufwand für 20 Bohrproben, mit den angepassten Gerätschaften gezogen, ist gegenüber dem ersten

Hauptversuch deutlich geringer zu bewerten. Eine Auswertung der RSD-Werte beider Tests weist darauf hin, dass eine Bohrprobenanzahl von 30 Proben bei Innen-Ø 65 mm bzw. 20 Proben bei Innen-Ø 95 mm nötig ist und nicht verringert werden sollte. Die Abweichungen der Ergebnisse vom wahren Wert des zweiten Hauptversuches liegen bei 22,5% und eine Darstellung weist wieder auf den Sinn der Mittelwertbildung hin.

In beiden Dotierungsversuchen wurden Folienstücke von einer Größe von 300 mm zugegeben, bei Masseanteilen unter 1% proportional zur gesamten Ballenmasse. Die Stückzahl der Folienteile bewegte sich entsprechend um 100 Stück. Das Markierungsmaterial ist also entsprechend nicht fein verteilt, sondern punktuell konzentriert. Durch diese Verteilung sind die großen Schwankungen der Ergebnisse erklärbar.

Die BBPM wurde an verschiedenen sortenreinen Fraktionen getestet. Dabei zeigten sich unterschiedliche, problematische Verhaltensweisen des Materials bei den Bohrungen, wie Aufschmelzen oder hohe Dichte, welche eine vollständige Bohrung verhinderten. Diese Probleme können durch eine Anpassung der Gerätschaften sowie durch Kühlung verbessert werden. Durch die BBPM ist es weiter möglich, Bestandteile zu finden (beispielsweise mineralische oder metallische Störstoffe), welche durch den Zerkleinerungsschritt bei einer Vorgehensweise nach DVO 2008 verloren gehen würden. Die Bohrproben können auch besser händisch sortiert werden als die Probenmaterialien nach DVO2008, welche entsprechend feiner zerkleinert sind.

Die Auswertung des dritten Hauptversuches im Abfalllogistikzentrum der MA48 in Wien Simmering lieferten ähnlich verlaufende Ergebnisse wie der erste und zweite Hauptversuch. Eine Darstellung im Diagramm und die RSD zeigen, dass die Ergebnisse gleichmäßiger verteilt sind. Das deutet auf die homogenere Verteilung des analysierten Parameters (sortierbare Aluminiumteile) hin und bestätigt die Abhängigkeit der Schwankungen von der Verteilung. Der Alterungsprozess und dessen Auswirkungen können über das Beproben von alten Ballen aus Lagern untersucht werden.

Der Vergleich der Analysenergebnisse zeigt, dass die BBPM zu mindestens gleichwertigen Ergebnissen fähig ist. Für die weitere Entwicklung der BBPM ist es nötig, die erhaltenen Ergebnisse durch fort- und weiterführende Versuche zu verifizieren. Für die diskutierten Vergleiche liegen nur zwei Dotierungsversuche mit dem identen Markierungsmaterial vor, was als Schwachpunkt zu werten ist. Die Anwenderfreundlichkeit durch die Erstellung eines Prototypengerätes ist zu verbessern. Die Bohrprobenanzahl scheint mit den gegebenen Gerätschaften bei Durchmessern zwischen 70 und 100 mm in einem anwendbaren Bereich von 20 – 30 Proben je Ballen zu liegen, die Handhabung des Bohrsystems mittels Stapler-Fixierung kann jedoch nur als Provisorium betrachtet werden.

Eine Abschätzung der Betriebskosten für einen Konzeptprototypen wurde durchgeführt. Dazu wurde ein Angebot für ein der Versuchsausrüstung gleichwertiges Bohrsystem (HUSQVARNA DM 340 inkl. Stativ) mit zusätzlich automatischem Bohrvorschub eingeholt. Dabei ergaben sich Betriebskosten von 53 € je Betriebsstunde. Erfahrungsgemäß weichen

die Probenahme-Zeiten bei der Methode nach DVO 2008 im Vergleich zur BBPM nicht maßgeblich voneinander ab. Daraus ergibt sich, dass bei exakt gleichen Probenahme-Zeiten die Betriebskosten der BBPM um 41% geringer sind als bei der Probenahmemethode nach der DVO 2008 mit 90 €/h.[19]

Betrachtet man die Vorschriften der nicht zu Ballen verpressten Abfälle, so kann die Probenahme mittels BBPM als Alternative betrachtet werden. Die EN 15442 schreibt für die Beprobung von Sekundärbrennstoffen vor, dass der Proben-Mindestumfang nach Formel (1) auf Seite 5 berechnet wird. Nimmt man das in der ÖNORM EN 15442 angeführte Beispiel eines Sekundärbrennstoffes mit  $d_{95} = 190$  mm und einer Schüttgutedichte von  $80 \text{ kg/m}^3$ , so ergibt sich ein Probenmindestumfang von 22,4 kg bei einem Volumen von 280 Liter. Der Probenumfang der durch die BBPM erhalten wird befindet sich unter diesem Wert. Nimmt man den ermittelten Probenumfangsbereich von 400-600 g pro Bohrprobe als Referenz, so bewegt sich der Gesamtprobenumfang bei Beprobung mittels BBPM und bei 30 Bohrproben zwischen 12 und 18 kg. Für die Beprobung müsste jedoch ein Ballen aus dem Material hergestellt werden. Geht man von der Beprobung von Abfallströmen aus, welche ohnehin zu Ballen verarbeitet werden, so ist es vorteilhaft den Probenahmeschritt hinter die Ballenherstellung zu verschieben um somit die BBPM anwenden zu können. Inwiefern diese Vorgehensweise gegenüber den herkömmlichen Methoden vorteilhafter ist, muss über entsprechende Versuche noch ermittelt werden. [11]

## 5 Zusammenfassung

Für die Beprobung der Ballen wurde die BBPM in Hinblick auf Anwenderfreundlichkeit, Kostenersparnis und Gleichwertigkeit der Ergebnisse entwickelt. Über die Entnahme eines Bohrkerns aus dem Ballenmaterial wurde der Probenumfang verringert und der Ballen dabei zerstörungsfrei beprobt. Der Zwischenschritt der Zerkleinerung des Ballenmaterials vor Anlieferung ans Labor wurde ebenso eingespart. Zusätzlich zur Verringerung der Zwischenschritte können durch die Anwendung des handelsüblichen Diamantkronen-Hohlkernbohrsystems, welches für die vorliegenden Versuche verwendet wurde, die Kosten der Probenahme gegenüber den herkömmlichen Methoden verringert werden. Der Personalaufwand entspricht dabei bei gleichen Bedingungen dem der herkömmlichen Methoden. Die reduzierte Probenmenge sowie das Probenahme-Equipment der BBPM sind ohne weiteres mit einem PKW transportierbar, selbst bei einer erhöhten Bohrprobenanzahl von 30 Proben. Die Handhabung der Proben gegenüber den standardisierten Methoden weist Vorteile wie erhöhte Sortierbarkeit und reduzierte Mengen auf. Die Analysen der Proben führten zu Ergebnissen, die eine Weiterentwicklung der Methode rechtfertigen, jedoch zur Bestätigung weitere Versuche benötigen.

## 6 Verzeichnisse

### 6.1 Literatur

- [1] BGBl. II Nr. 39/2008: Deponieverordnung 2008 (DVO 2008), in der Fassung vom 19.4.2015. Online im WWW unter URL: <http://www.ris.bka.gv.at>, 2015
- [2] BURVALL, Jan; WIJK, Camilla; MOILANEN, Antero; ALAKANGAS, Eija; ENGLISCH, Martin: Probenahme und Probenteilung von festen Biomassebrennstoffen, Präsentation, EU-Forschungsprojekt Phydades. OFI Technologie& Innovation GmbH, Wien/Österreich, 2010
- [3] DEUTSCHE GESETZLICHE UNFALLVERSICHERUNG e.V (DGUV): Gefahrenstoff-informationssystem der DGUV (GESTIS-Stoffdatenbank). Online im WWW unter URL: <http://www.dguv.de/ifa/Gefahrstoffdatenbanken/GESTIS-Stoffdatenbank>, Stand: April 2015
- [4] EN ISO 17294-2: Wasserbeschaffenheit – Anwendung der induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS) – Teil 2: Bestimmung von 62 Elementen (ISO 17294-2:2003), Ausgabe Oktober 2004. CEN – Europäisches Komitee für Normung, Brüssel/Belgien, 2004
- [5] FH NORDHAUSEN: Pat.Nr. DE 10 2007 021 145 B3, „Verfahren zur Gewinnung von Analysenproben aus einem heterogenen Schüttgut mit geringer Dichte“, Deutsches Patent- und Markenamt, Deutschland, 2008
- [6] FUNK, Werner; DAMMANN, Vera; DONNEVERT, Gerhild: Qualitätssicherung in der Analytischen Chemie, 2. Vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage; WILEY-VCH, Weinheim/Deutschland, 2005
- [7] GLAUSER, Walter: Probenahme in Futtermitteln auf dem landwirtschaftlichen Betrieb. ALP Aktuell Nr.30, Posieux/Schweiz, 2007
- [8] MARTIN, Sam; CLEAVES, Florena; Sampling American cotton; prevailing practices and some factors affecting representativeness of samples, Washington/USA, 1936
- [9] ÖNORM EN 14346, Entwurf: Charakterisierung von Abfällen – Berechnung der Trockenmasse durch Bestimmung des Trockenrückstandes und des Wassergehaltes, Ausgabe 2002-03-01. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut (ON), Wien/Österreich, 2002
- [10] ÖNORM EN 15411, Vornorm: Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Spurenelementen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, V und Zn), Ausgabe 2006-12-01. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut (ON), Wien/Österreich, 2006

- [11] ÖNORM EN 15442: Feste Sekundärbrennstoffe – Verfahren zur Probenahme, Ausgabe 2011-05-01. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut (ON), Wien/Österreich, 2011
- [12] ÖNORM S 2127: Grundlegende Charakterisierung von Abfallhaufen oder von festen Abfällen aus Behältnissen und Transportfahrzeugen, Ausgabe 2011-11-01. Austrian Standards Institute / Österreichisches Normungsinstitut (ON), Wien/Österreich, 2011
- [13] OTTO, Matthias: Analytische Chemie, 4. Überarbeitete und ergänzte Auflage, WILEY-VCH, Weinheim/Deutschland, 2011
- [14] PLEW, Patrick: Automatisierung der Altpapierprüfung weiter vorangetrieben. In: PTS News 01, München/Deutschland, 2009
- [15] SARC, Renato: Persönliche Mitteilung, April 2014
- [16] SCHAFFER, V.: Bachelorarbeit: Anwendung der Pressbohrmethode, Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben, Leoben/Österreich, 2014
- [17] SCHWAGER, Rudolf: E-Mail an Valentin Schaffer vom 20.05.2014
- [18] SCHWEDT, Georg: Analytische Chemie – Grundlagen, Methoden und Praxis, 2. Vollständig überarbeitete Auflage, WILEY-VCH, Weinheim/Deutschland, 2008
- [19] WELLACHER, Martin: E-Mail an Valentin Schaffer vom 01.06.2015

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

BBPM	Ballen-Bohrproben-Methode
cm	Centimeter
Eff.	effektiv
g	Gramm
HDPE	High-density Polyethylene / Hart-Polyethylen
ICP-MS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
kg	Kilogramm
LDPE	Low-density Polyethylene / Weich-Polyethylen
M%-TS	Massenprozent von Trockensubstanz
mg	Milligramm
MKF	Mischkunststoff Fraktion (Bandüberlauf)
mm	Millimeter
Mo	Molybdän
MoS <sub>2</sub>	Molybdän(IV)-sulfid
NIR	Nah-Infrarot
PET	Polyethylenterephthalat

PP	Polypropylen
RSD	Relative Standard Derivation, relative Standardabweichung, Variationskoeffizient
TS	Trockensubstanz

### 6.3 Tabellen

Tabelle 1: Begriffe der Probenahme.....	5
Tabelle 2: Abfallballen-Probenahmedaten gemäß DVO 2008 .....	10
Tabelle 3: Beispielberechnung RSD .....	19
Tabelle 4: Eckdaten Stand der Technik-Test .....	21
Tabelle 5: Eckdaten zum Technologietest.....	23
Tabelle 6: Eckdaten zum ersten Hauptversuch .....	24
Tabelle 7: Eckdaten zum zweiten Hauptversuch .....	25
Tabelle 8: Eckdaten zum dritten Hauptversuch .....	26
Tabelle 9: Trockensubstanz für Testballen .....	28
Tabelle 10: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (Stand der Technik-Test) .....	28
Tabelle 11: Vergleich qualifizierten Stichproben mit wahrem Wert (Stand der Technik-Test).....	29
Tabelle 12: RSD-Berechnung der Proben nach DVO 2008 (Stand der Technik-Test) .....	29
Tabelle 13: Innen-Ø - und Bohrrichtungsabhängige Parameter.....	35
Tabelle 14: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (1. Hauptversuch) .....	38
Tabelle 15: Vergleich qualifizierte Stichproben mit wahrem Wert (1. Hauptversuch) .....	38
Tabelle 16: Berechnung Mo-Gehalt im dotierten Testballen (2. Hauptversuch) .....	40
Tabelle 17: Vergleich Mischproben mit wahrem Wert (2. Hauptversuch).....	41
Tabelle 18: Analysenergebnisse des SotA-Versuches .....	I
Tabelle 19: Analysenergebnisse des ersten Hauptversuches.....	I
Tabelle 20: Analysenergebnisse des zweiten Hauptversuches.....	II
Tabelle 21: Bestimmung der Trockensubstanz der Bohrproben des zweiten Hauptversuchs .....	II
Tabelle 22: Analysenergebnisse des dritten Hauptversuches.....	III

### 6.4 Abbildungen

Abbildung 1: Präzision und Richtigkeit.....	4
Abbildung 2: Einfluss der Probenahme auf das Analysenresultat [7] .....	5
Abbildung 3: Bestimmung von Anzahl und Masse der Teilmengen, gemäß [12].....	8
Abbildung 4: Schema der Ballenbeprobung nach DVO 2008 .....	9

Abbildung 5: Mess-System für Papierballen der Papiertechnischen Stiftung (PTS) [14] .....	12
Abbildung 6: Probenahme aus quadratischem Silage-Ballen [7].....	13
Abbildung 7: Probenahme mittels Handbetrieb [7].....	13
Abbildung 8: Spiralbohrer ohne und mit Zentrierspitze .....	14
Abbildung 9: Schlangenbohrer .....	14
Abbildung 10: Lochsäge mit und ohne Zentrierbohrer .....	15
Abbildung 11: Diamantkronen-Hohlkernbohrer mit rechteckiger Zahnung .....	16
Abbildung 12: Bohrsystem für Hohlkernbohrungen (Bohrmotor und Gestell) .....	16
Abbildung 13: MoS <sub>2</sub> -Folie .....	17
Abbildung 14: Förderstrom zur Ballenpresse.....	21
Abbildung 15: Fließschema zum Stand der Technik-Test.....	22
Abbildung 16: Fließschema zum ersten Hauptversuch.....	24
Abbildung 17: Fließschema zum zweiten Hauptversuch (nur für Probennahme) .....	26
Abbildung 18: Fließschema zum dritten Hauptversuch.....	27
Abbildung 19: Betriebskosten Ballenbeprobung gemäß DVO 2008 [19] .....	30
Abbildung 20: Dotierter Testballen mit verteiltem Markierungsmaterial (grüne Markierung)..	31
Abbildung 21: Handbohrmaschine und Lochsäge (Innen-Ø 70 mm) in Anwendung .....	32
Abbildung 22: Hohlkernbohrsystem in Anwendung.....	32
Abbildung 23: Fixierung des Bohrsystems mittels Gabelstapler.....	33
Abbildung 24: Bohrrichtungen .....	34
Abbildung 25: Bohrgut einer Bohrung in Pressrichtung.....	35
Abbildung 26: Bohrloch (Innen-Ø 65 mm) .....	36
Abbildung 27: Verlauf des Mittelwerts der Bohrproben (1. Hauptversuch) .....	39
Abbildung 28: Verlauf des Mittelwerts der Mischproben (2. Hauptversuch) .....	41
Abbildung 29: Papier/Pappe-sortenreiner Ballen .....	42
Abbildung 30: HDPE-sortenreiner Ballen.....	43
Abbildung 31: LDPE-sortenreiner Ballen .....	43
Abbildung 32: PET-sortenreiner Ballen.....	44
Abbildung 33: Verschmolzenes PP an Bohrer und am Bohrkern .....	44
Abbildung 34: Aussortiere Aluminium-Teile der 40 Bohrproben.....	45
Abbildung 35: Verlauf des Mittelwerts (sortierbarer Al-Gehalt der Bohrproben, 3. Hauptversuch).....	45

---

Abbildung 36: Verlauf des Mittelwerts (Trockensubstanz der Bohrproben, 3. Hauptversuch) .....	46
Abbildung 37: Verlauf des Mittelwerts (nicht sortierbarer Al-Gehalt der Mischproben, 3. Hauptversuch).....	46
Abbildung 38: Metallischer Störstoff, mittels BBPM entnommen.....	47

## Anhang I

Tabelle 18: Analysenergebnisse des Stand der Technik-Tests

Probennr.	Probe	Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
0336-14-00	MoS <sub>2</sub> -Folie	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	62600	mg/kgTS
0337-14-00	Undotiertes Material, Ballenhälfte 1, Stichproben 1-5	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	75,8	%
0338-14-00	Undotiertes Material, Ballenhälfte 1, Stichproben 6-10	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	76,6	%
0339-14-00	Undotiertes Material, Ballenhälfte 2, Stichproben 1-5	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	78,3	%
0340-14-00	Undotiertes Material, Ballenhälfte 2, Stichproben 6-10	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	76,9	%
0341-14-00	Mischprobe 0337-14-00 und 0338-14-00	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
0342-14-00	Mischprobe 0337-14-00 und 0338-14-00	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
0374-14-00	SotA - Qualifizierte Stichprobe dotierter Ballen, 1. Hälfte	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>3)</sup>	1560	mg/kgTS
0375-14-00	SotA - Qualifizierte Stichprobe dotierter Ballen, 2. Hälfte	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>3)</sup>	800	mg/kgTS

1) Nach ÖNORM EN 15411 (ICP-MS)

2) Nach DIN EN 14346 (Verfahren A)

3) Nach ÖNORM EN ISO 17294

Tabelle 19: Analysenergebnisse des ersten Hauptversuches

Probennr.	Probe	Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
1057-14-00	MoS <sub>2</sub> -Folie	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	59	g/kgTS
1058-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 1	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	87,8	%
1059-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 2	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	86,7	%
1060-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 3	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	4,3	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,4	%
1061-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 4	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	2,9	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	89,0	%
1062-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 5	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	2,7	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	81,7	%
1063-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 6	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	4,2	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	87,0	%
1064-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 7	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	37	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	72,3	%
1065-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 8	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	5,0	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	82,9	%
1066-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 9	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	11	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	82,4	%
1067-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 10	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	17	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	84,6	%
1068-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 11	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,7	%
1069-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 12	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	2,5	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,2	%
1070-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 13	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	2490	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	89,9	%
1071-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 14	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	110	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	89,3	%
1072-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 15	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	180	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	83,1	%
1073-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 16	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	5,3	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,6	%
1074-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 17	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	1030	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	89,6	%
1075-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 18	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	11	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	91,7	%
1076-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 19	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	4,1	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	90,8	%
1077-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 20	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	5,2	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	92,3	%

1078-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 21	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	110	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	90,2	%
1079-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 22	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	50	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	87,8	%
1080-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 23	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	58	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	85,2	%
1081-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 24	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	160	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	89,5	%
1082-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 25	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	10	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	86,3	%
1083-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 26	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	130	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	86,5	%
1084-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 27	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	5,2	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	85,9	%
1085-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 28	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	<2,5	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	83,9	%
1086-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 29	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	260	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,1	%
1087-14-00	Hauptversuch 1 / Bohrprobe 30	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	280	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	90,5	%
1112-14-00	SotA - Qualifizierte Stichprobe dotierter Ballen, 1. Hälfte	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	180	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	90,3	%
1113-14-00	SotA - Qualifizierte Stichprobe dotierter Ballen, 1. Hälfte	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	39	mg/kgTS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	88,3	%
1259-14-00	Mischprobe (1058-14-00 bis 1087-14-00)	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	170	mg/kgTS

1) Nach ÖNORM EN 15411 (ICP-MS)

2) Nach DIN EN 14346 (Verfahren A)

Tabelle 20: Analysenergebnisse des zweiten Hauptversuches

Probennr.	Probe	Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
1652-14-00	Hauptversuch 2/ Mischprobe 1647-14-00 bis 1651-14-00 <sup>2)</sup>	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	170	mg/kgTS
1658-14-00	Hauptversuch 2 / Mischprobe 1653-14-00 bis 1657-14-00 <sup>2)</sup>	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	11	mg/kgTS
1664-14-00	Hauptversuch 2 / Mischprobe 1659-14-00 bis 1663-14-00 <sup>2)</sup>	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	8,3	mg/kgTS
1670-14-00	Hauptversuch 2 / Mischprobe 1665-14-00 bis 1669-14-00 <sup>2)</sup>	Molybdän (im Feststoff)	Mo <sup>1)</sup>	1250	mg/kgTS

1) Nach ÖNORM EN 15411 (ICP-MS)

2) Die Einzelproben der Mischproben wurden nicht auf ihren Mo-Gehalt hin untersucht.

Tabelle 21: Bestimmung der Trockensubstanz der Bohrproben des zweiten Hauptversuchs

Proben (keine Prüfbericht-Nr.)	Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
BalSam HV2 1	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	80,5	%
BalSam HV2 2	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	79,2	%
BalSam HV2 3	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	72,8	%
BalSam HV2 4	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	78,2	%
BalSam HV2 5	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	85,6	%
BalSam HV2 6	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	85,4	%
BalSam HV2 7	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	79,5	%
BalSam HV2 8	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	77,8	%
BalSam HV2 9	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	80,3	%
BalSam HV2 10	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	82,4	%
BalSam HV2 11	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	83,5	%
BalSam HV2 12	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	84,7	%
BalSam HV2 13	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	83,2	%
BalSam HV2 14	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	79,0	%
BalSam HV2 15	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	80,6	%
BalSam HV2 16	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	80,2	%
BalSam HV2 17	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	78,5	%
BalSam HV2 18	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	81,7	%
BalSam HV2 19	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	80,7	%
BalSam HV2 20	Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>1)</sup>	82,6	%

1) Nach DIN EN 14346 (Verfahren A)

Tabelle 22: Analysenergebnisse des dritten Hauptversuches

Probennr.	Probe	Parameter	Kurzbez.	Messwert	Einheit
1706-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 1	Aluminium-Fraktion	Al	0,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	64,1	%
1707-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 2	Aluminium-Fraktion	Al	14,3	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	64,3	%
1708-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 3	Aluminium-Fraktion	Al	1,5	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	63,1	%
1709-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 4	Aluminium-Fraktion	Al	0,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	66,5	%
1710-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 5	Aluminium-Fraktion	Al	0,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	64,7	%
1711-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 6	Aluminium-Fraktion	Al	0,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	69,1	%
1712-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 7	Aluminium-Fraktion	Al	4,5	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	62,5	%
1713-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 8	Aluminium-Fraktion	Al	1,9	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	64,1	%
1714-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 9	Aluminium-Fraktion	Al	3,3	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	63,0	%
1715-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 10	Aluminium-Fraktion	Al	5,6	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	58,0	%
1716-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 11	Aluminium-Fraktion	Al	1,6	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	61,5	%
1717-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 12	Aluminium-Fraktion	Al	5,5	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	57,7	%
1718-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 13	Aluminium-Fraktion	Al	2,2	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	62,7	%
1719-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 14	Aluminium-Fraktion	Al	6,2	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	66,5	%
1720-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 15	Aluminium-Fraktion	Al	2,4	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	56,3	%
1721-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 16	Aluminium-Fraktion	Al	3,2	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	55,6	%
1722-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 17	Aluminium-Fraktion	Al	1,7	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	54,2	%
1723-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 18	Aluminium-Fraktion	Al	<0,1	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	52,7	%
1724-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 19	Aluminium-Fraktion	Al	0,3	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	63,3	%
1725-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 20	Aluminium-Fraktion	Al	<0,1	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	65,6	%
1726-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 21	Aluminium-Fraktion	Al	3,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	57,7	%
1727-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 22	Aluminium-Fraktion	Al	4,9	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	56,5	%
1728-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 23	Aluminium-Fraktion	Al	1,6	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	58,4	%
1729-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 24	Aluminium-Fraktion	Al	0,9	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	56,1	%
1730-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 25	Aluminium-Fraktion	Al	0,6	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	60,2	%
1731-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 26	Aluminium-Fraktion	Al	5,4	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	63,6	%
1732-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 27	Aluminium-Fraktion	Al	4,1	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	63,4	%
1733-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 28	Aluminium-Fraktion	Al	1,1	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	65,6	%
1734-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 29	Aluminium-Fraktion	Al	3,7	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	71,0	%
1735-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 30	Aluminium-Fraktion	Al	1,3	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	69,9	%
1736-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 31	Aluminium-Fraktion	Al	3,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	60,3	%
1738-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 32	Aluminium-Fraktion	Al	1,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	54,2	%
1739-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 33	Aluminium-Fraktion	Al	2,6	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	64,3	%
1740-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 34	Aluminium-Fraktion	Al	<0,1	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	62,9	%

1741-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 35	Aluminium-Fraktion	Al	1,2	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	65,2	%
1742-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 36	Aluminium-Fraktion	Al	3,0	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	73,5	%
1743-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 37	Aluminium-Fraktion	Al	0,8	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	73,2	%
1744-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 38	Aluminium-Fraktion	Al	1,5	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	57,6	%
1745-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 39	Aluminium-Fraktion	Al	1,5	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	60,4	%
1746-14-00	Hauptversuch 3 / Bohrprobe 40	Aluminium-Fraktion	Al	2,2	M.-%TS
		Trockenrückstand (105°C)	TS <sup>2)</sup>	59,7	%
1748-14-00	Mischprobe 1706-14-00 bis 1715-14-00	Aluminium (im Feststoff)	Al <sup>1)</sup>	21600	mg/kgTS
1749-14-00	Mischprobe 1716-14-00 bis 1725-14-00	Aluminium (im Feststoff)	Al <sup>1)</sup>	20300	mg/kgTS
1750-14-00	Mischprobe 1726-14-00 bis 1735-14-00	Aluminium (im Feststoff)	Al <sup>1)</sup>	20500	mg/kgTS
1751-14-00	Mischprobe 1736-14-00 bis 1746-14-00 <sup>3)</sup>	Aluminium (im Feststoff)	Al <sup>1)</sup>	22800	mg/kgTS

1) Nach ÖNORM EN 15411 (ICP-MS)

2) Nach DIN EN 14346 (Verfahren A)

3) exklusive Probe 1737-14-00, welche in dieser Probenreihe nicht vorkommt