

## Repräsentative Probenahme von Importkohlen

### Qualitätssicherung durch DCC Probenahme Ringversuche

Die Notwendigkeit der Probenahme von festen Brennstoffen ergibt sich aus wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Mit der Substitution der heimischen karbonischen Steinkohle durch Importkohlen verschiedenster Provenienzen, Entstehungszeitalter und geologischen Formationen wächst die Bedeutung der Probenahme auch unter brennstofftechnischen Gesichtspunkten. Anhand der Auswertung der DCC Ringversuche Handprobenahme von Importkohlen soll gezeigt werden, dass repräsentative Probenahmen mit ausreichender Präzision möglich sind und die Kosten der Probenahme im Verhältnis zum Wert der Steinkohle und der erreichbaren Informationsgenauigkeit gerechtfertigt sind. Die Besonderheiten der variablen Ausgestaltung der Prüfpläne nach ISO 18283 in Bezug auf die Präzision  $P_L$  werden erläutert.



► Dr. rer. nat. Georg Szczendzina,  
Projektleiter DCC Ringversuche

Die Handprobenahme bei der Qualitätsermittlung bzw. Überwachung von Importkohlen ist immer noch von großer Bedeutung bzw. oft die einzige Möglichkeit, da viele Endabnehmer (Kraftwerke, Löschhäfen) ohne oder mit nicht ausreichend dimensionierten Probenahmeautomaten ausgestattet sind.

Die maximale Korngröße ( $W$ ) von Importkohlen liegt bei ca. 50 mm. Das erfordert eine Schlitzöffnung des Probenahmegefäßes des Automaten von mindestens 150 mm ( $3 \times W$ ). Viele Probenahmeautomaten sind auf die geringeren Korngrößen des deutschen Steinkohlenbergbaus eingestellt und können für die Beprobung von Importkohlen daher nicht eingesetzt werden. Die Verwendung eines Probennehmers mit einer geringeren Schlitzöffnung führt zu systematisch falschen Analysenwerten.

Der Messfehler eines ermittelten Qualitätsparameters ist nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz die Summe von Probenahmefehler, Aufbereitungsfehler und Analysenfehler (s. Gleichung 1, jeweils relative Fehler).

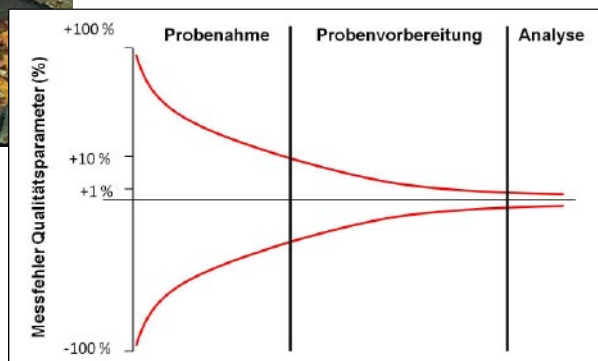


Abb. 1: Fehlerquellen in der Analytik

$$\sigma_{\text{Gesami}}^2 = \sigma_{\text{Probenahme}}^2 + \sigma_{\text{Pr obenvorbereitung}}^2 + \sigma_{\text{Messung}}^2$$

Gleichung 1

Aufgrund der geringen Varianzen in der analytischen Messtechnik liegt die Hauptfehlerquelle in der Probenahme und der Probenvorbereitung. Der Probenahmefehler kann um mehrere Zehnerpotenzen größer sein als der Analysenfehler (s. Abb. 1).

Es gilt die alte Regel: „Für die Stellen vor dem Komma eines Messwertes ist der Probennehmer verantwortlich und für die Stellen nach dem Komma der Chemiker im Labor“.

In Abbildung 2 sind Fehler verschiedener Probenentnahmeverfahren wiedergegeben. Kommer-

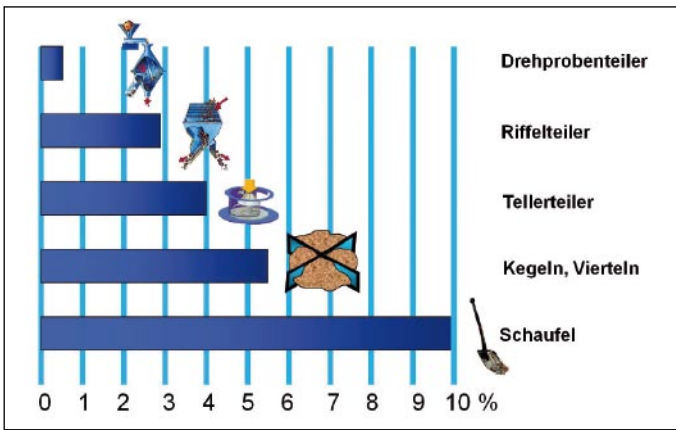


Abb. 2: Fehler bei der Probenteilung (Korngröße <5 mm)

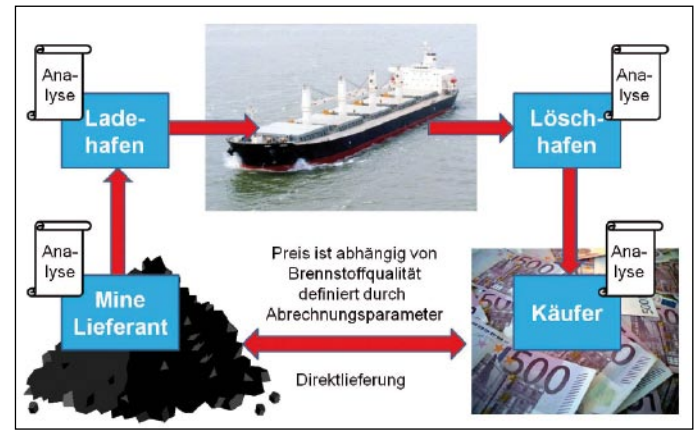


Abb. 3: Internationaler Brennstoffhandel

zielle Probenahmen und chemische Analysen müssen heute die Qualitätssicherung nach DIN EN ISO/IEC 17025 berücksichtigen. Zum Beweis der Einhaltung von Qualitätsnormen gilt die Akkreditierung von Laboratorien. Ein wichtiges Werkzeug zur externen Qualitätssicherung ist die Teilnahme an Ringversuchen.

Die Abläufe des internationalen Brennstoffhandels sind in Abbildung 3 wiedergegeben. Die Kohle wird von der Mine als Seefracht vom Lade- zum Löschhafen transportiert. Vom Löschhafen gelangt die Kohle zum Käufer (in der Regel das Kraftwerk). In diesem Ablauf gibt es mindestens schon vier Analysen (Minen-, Ladehafen-, Löschhafen- und Kraftwerksanalyse) des Brennstoffes. Diese Analysen basieren auf Messungen von Brennstoffproben die durch vier unterschiedliche Probenahmen gewonnen wurden.

Die in Verträgen zur Abrechnung herangezogenen Analysen sind die Lade- und Löschhafen-Analysen.

Den meisten Einkäufern ist aber nicht bewusst, dass die ISO-Handprobenahme-Norm mit verschie-

denen Präzision ( $P_L$ ) bezogen auf den Aschegehalt ( $w_f$ ) durchgeführt werden kann. Daher sollte auch die Präzision der Probenahme vertraglich geregelt werden und ist dem Probennehmer (bzw. dem Labor das die Probenahme durchführt) mitzuteilen. Eine Präzision von  $P_L = 0,8\%$  sollte mindestens angestrebt werden. Nur wenn alle beteiligten Laboratorien normenkonform und mit der gleichen Präzision gearbeitet haben werden Abweichungen minimiert und vergleichbar sein. Dies ist auch wichtig für den Leistungs- Vergleich der konkurrierenden Laboratorien. Der Aufwand für eine Probenahme mit hoher Präzision ( $P_L \ll 1$ ) ist um ein vielfaches höher als eine Probenahme mit geringerer Präzision. Die Kosten für repräsentative Probenahmen sind auch bei moderaten Weltmarktpreisen für Importkohlen immer gerechtfertigt. Betrachtet man z.B. eine Liefermenge von 70.000 mt Steinkohle und einen Heizwertunterschied (Hup) von 250 cal/g zwischen Ladehafen und Löschhafen, so ergibt sich ein Preisunterschied von ca. 130.000 US-\$. Hochge-

rechnet auf den Jahresverbrauch eines Kohlekraftwerks können sich leicht mehrere Millionen US-Dollar aufsummieren. Die Kosten für die Probenahme und Analyse sind erheblich geringer.

Häufigster Grund für Streitigkeiten sind Unterschiede zwischen Abgangs- und Ankunfts- Analysen für die Parameter Wasser, Asche und Heizwert. Bei gravierenden Unterschieden sollte ein neutraler von der IHK vereidigter Sachverständiger als Schiedsgutachter hinzugezogen werden.

### Handprobenahme nach ISO 18283

Zur Durchführung der Probenahme ist ein Prüfplan von einem erfahrenen Supervisor zu erstellen und dem Probennehmer an die Hand zu geben.

Nach Abbildung 4 ist die Anzahl der Liefereinheiten (Lots) bzw. Probenahmeeeinheiten (Sublots) festzulegen. Dies hängt stark von der gewünschten Präzision für die Ascheanalyse ab. Bei sehr hoher gewünschter Präzision (d. h. kleiner Wert für  $P_L$ ) kann es erforderlich sein dass die Liefereinheit in Sublots unterteilt werden muss und für jedes Sublot ist dann auch eine separate Analyse erforderlich. Sammelpuben die aus Sublots generiert wurden dürfen nicht weiter vereinigt werden.

Die Anzahl der Einzelproben und die Anzahl der Sublots werden nach den Gleichungen 2 bis 4 errechnet. Die Gutvarianz der meisten Importkohlen ist mit 10 anzusetzen, da es sich meist um ungewaschene Kohlen handelt.

Es können aber auch individuelle in Vorversuchen selbst ermittelte Werte zugrunde gelegt werden. Oft

sind dem Probennehmer aber diese Größen nicht bekannt und er muss die Werte abschätzen und von „worst case“ Fällen ausgehen.

$$P_L = 2\sqrt{\frac{V_L + V_{PT}}{n \cdot N}}$$

Gleichung 2:  $P_L$  = Präzision Asche (wf) für die Liefereinheit %

$$N = \frac{4(V_L + n \cdot V_{PT})}{n \cdot P_L^2}$$

Gleichung 3: N = Anzahl Probenahmeeeinheiten (Sub-lots)

$$n = \frac{4 \cdot V_L}{N \cdot P_L^2 - 4 \cdot V_{PT}}$$

Gleichung 4: n = Anzahl Primärproben je Probenahmeeeinheit

Bei der Anwendung der Gleichungen (s. Auswertung DCC RV 2010) werden nur sinnvolle (positive Zahlen) benutzt. Die Mindestanzahl von 10 Einzelproben pro Lot/Sublot darf nicht unterschritten werden.

### DCC Ringversuch Probenahme 2008

Bei dem ersten DCC Ringversuch im Mai 2008 sollten die Teilnehmer einen Schubleichter mit 2.750 mt Importkohle mit einer maximalen Körnung von 50 mm beproben. Die Entladung erfolgte mittels Krannanlage und durch Befüllung von jeweils 11 Waggons mit 50 mt Fassungsvermögen. Nachdem 11 Waggons beladen waren wurden diese abtransportiert und durch 11

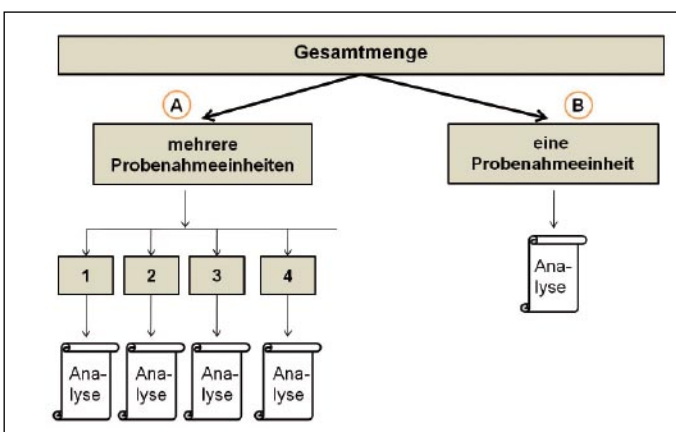


Abb. 4: Festlegung der Lots und Sublots

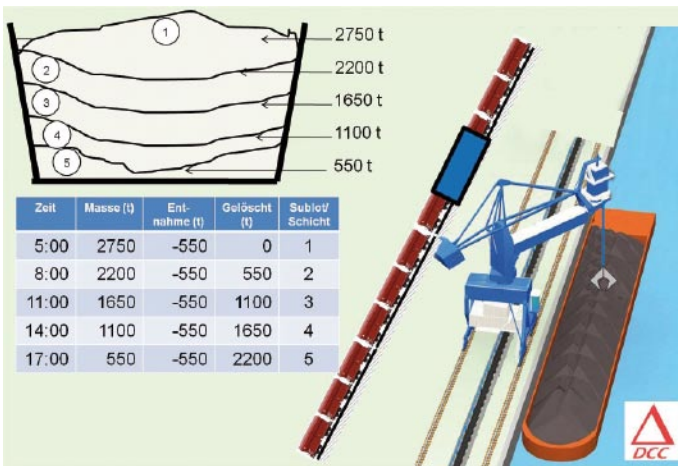


Abb. 5: DCC Ringversuch Probenahme 2008, Thyssen-Krupp-Duisburg



Abb. 6: DCC Ringversuch Probenahme 2010, OBA Bulk Terminal Amsterdam

leere Waggons ersetzt. Dies war der normale Entladevorgang im Betrieb (s. Abb. 5). Deshalb hatten die Teilnehmer die Liefereinheit in fünf Sublots mit 550 mt eingeteilt. Die Probenahme erfolgte durch oberflächliche Beprobung während der Entladung. Aus Arbeitsschutzgründen war eine Probenahme im Schiff während der Greiferentladung nicht möglich. Die Teilnehmer haben zunächst die erforderliche Anzahl der Einzelproben aus dem voll beladenen Schubleichter entnommen (Schicht 1). Nach Entnahme von 550 mt (= 11 gefüllte Waggons) wurde die nächste Schicht beprobt. Die fünf Sublots ergaben sich aus logistischen Gründen. Dieses Beispiel zeigt, dass der Prüfplan flexibel an die aktuellen Gegebenheiten im Hafenbetrieb angepasst werden muss. Arbeitsschutz hat dabei immer Vorrang.

### DCC Ringversuch Probenahme 2010

Der DCC Ringversuch im Mai 2010 wurde bei der OBA in Amsterdam bei der Beladung eines Binnenschiffes durchgeführt. In einem ganztägigen Seminar am Tag vor dem Ringversuch wurde die Theorie der Probenahme erklärt und der Prüfplan gemeinsam festgelegt. Eine Beprobung im Binnenschiff war aus Arbeitsschutzgründen nicht erlaubt. In Abbildung 6 ist der Beladevorgang dargestellt.

Die Liefereinheit von 1.200 mt Steinkohle mit einer maximalen Korngröße von 50 mm wurde auf einem freien Platz mit befestigtem Untergrund aufgekegelt. Mittels Radlader wurde die Kohle über einen Trichter auf ein Förderband aufgegeben. Für die Beprobung der Haldenoberflächen und der durch den Radlader freigelegten Flächen wurde der Ladevorgang gestoppt. Der Prüfplan ist in Abbildung 8 und die statistische Auswertung ist in Abbildung 9 wiedergegeben.

Für die Beprobung wurde festgelegt, dass die Liefereinheit nicht in weitere Sublots geteilt wird. Nach Gleichung 5 wurde die Anzahl der Einzelproben mit 91 berechnet. Bei einer Mindestmasse der Einzelprobe von ca. 3 kg ergibt sich eine Sammelprobe von 273 kg (!).

$$n = \frac{4 \cdot V_l}{N \cdot P_l^2 - 4 \cdot V_{PT}} = \frac{4 \cdot 10}{1 \cdot 0,8^2 - 4 \cdot 0,05} = 90,9 \approx 91$$

DCC Ringversuch Probenahme 2010 DCC Round Robin Test manual sampling 2010 Prüfplan / Sampling scheme / report ISO 18283 (2006) Hard coal-manual sampling Evaluation		28. July 2010 DCC_PI_00_10
Datum Probenahme, date of sampling	11. may 2010	
Schiff/Leichter/Lagerpartie/name of barge	ms spera	
Rohstoff/typ of fuel	pol. hard coal 0/50 mm	
Gutvarianz/ Washed coal/unwashed coal	unwashed coal, V1=10	
Gesamtmenge B/L lot mt	1.200 mt	
maximale Korngröße/ nominal top size of fuel	50 mm	
angestrebte Präzision (%) PL overall precision of sampling (95% confidence)	0,8	
max Korngröße (mm), nominal top size of fuel mm	50	
Liefereinheit / lot size (mt)	1.200	
Präzision/overall precision PL %	0,8	
Präzision Aufbereitung und Analyse, testing variance VPT = 0,05	0,05	
Gutvarianz/primary increment variance V1	10	
Probenahmeverfahren/method of sampling	continuous	
Anzahl Liefereinheit / Anzahl Lots/ number of lots	1	
Anzahl/number Sub-Lots	0	
Sub-Lot Größe Masse/mass of lot (mt)	1200	
Masse (kg) Einzelprobe aus Tabelle 2/reference increment mass table 2	3	
Anzahl Einzelproben aus Gleichung 12/number of increments (table 12)	91	

Bei der Durchführung des Ringversuches wurde auch das Equipment (die Probenahme-Schaufel) der Teilnehmer auf Normenkonformität überprüft. Für Importkohlen mit einer maximalen Korngröße von 50 mm ist eine Schaufel mit den in Abbildung 8 angegebenen Dimensionierung erforderlich. Die Teilnehmer haben massenproportional die nötigen 91 Einzelproben entnommen. Die Massen wurden durch Wägungen vor Ort überprüft. Die Probenaufbereitung und Analyse von Gesamtwasser (ISO 589) und Aschegehalt (ISO 1171) erfolgte in den Laboratorien der Teilnehmer. Die Analysenergebnisse wurde statistisch auf Ausreißer nach dem Grubbs-Test überprüft und ausreißerbereinigt einer z-score Auswertung unterzogen. Die Messergebnisse der Ascheanalyse sind in Abbildung 9 grafisch dargestellt.

Nach der z-score Bewertung (Gl. 6) gilt:

$ Z  \leq 1$	gutes Ergebnis
$1 <  Z  \leq 2$	zufriedenstellendes Ergebnis
$2 <  Z  < 3$	fragwürdiges Ergebnis
$3 \leq  Z $	äußerst fragwürdiges Ergebnis

Gleichung 6

Gleichung 5

Abb. 7: Der Prüfplan muss folgende Angaben enthalten: Probenahmeverfahren (ruhes oder bewegtes Gut)  $P_L$  = Präzision Asche (wf) für die Liefereinheit %  $N$  = Anzahl Probenahmemeinheiten (Sub-lot)  $n$  = Anzahl Primärproben je Probenahmemeinheit  $V_1$  = Gutvarianz  $VPT$  = Varianz Probenvorbereitung und Analytik  $W$  = Maximale Korngröße (mm)

Es wurden keine Ausreißer und keine z-score Überschreitungen festgestellt. Der Aschegehalt (% wf) wurde mit einem Mittelwert von  $15,11 \pm 0,885\%$  bestimmt. Obwohl der Schwankungsbereich der Aschewertes mit  $0,885\%$  etwas größer ausgefallen ist als die angestrebte Präzision ( $P_L = 0,8$ ) ist das Ergebnis dennoch als positiv zu bewerten. Für den nächsten Ringversuch in 2011 sind weitere Vorgaben vorgesehen. Interessierte Laboratorien können sich beim Autor für den nächsten Ringversuch vormerken lassen.

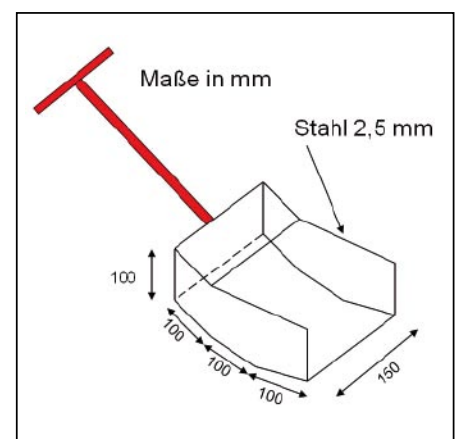


Abb. 8: Probenahmeschaufel  $W = 50$  mm

### Aschegehalt wf % / Ash content dry %

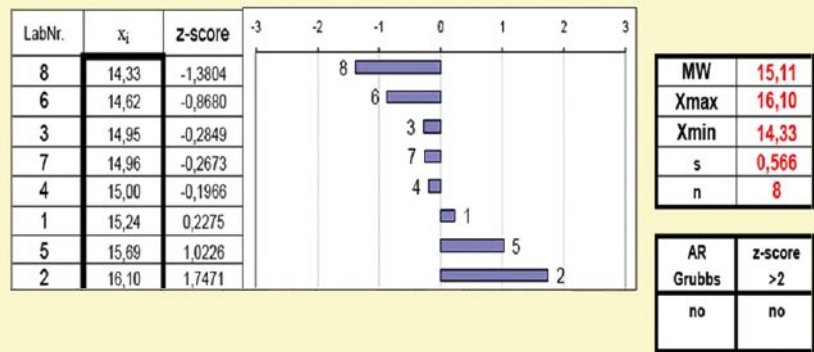


Abb. 9: Statistische Auswertung des DCC RV Probenahme 2010

#### Literatur

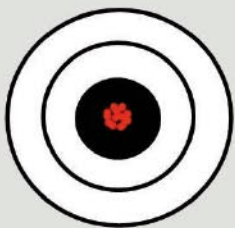
- [1] Szczendzina G. et al.: GIT Laborfachzeitschrift 3/2009, 163 ff., DCC-Ringversuche fester Brennstoffe Probenahme und Analytik,  
 [2] DIN EN ISO/IEC 17025 (2005-08) Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien  
 [3] Camman: Instrumentelle Analytische Chemie (2001)  
 [4] ISO 18283 (2006-09-15) Hardcoal and coke – Manual sampling  
 [5] Retsch (Teilungsfehler) „die Probe“

#### KONTAKT

Dr. rer. nat. Georg Szczendzina  
 c/o DCC Delta Coal Control GmbH  
 Herten  
 Tel.: 0209/1658-9429  
 Fax: 0209/1658-9431  
 info@dcc-ringversuche.de  
 gutachter@szczendzina.de  
 www.dcc-ringversuche.de



## Delta Coal Control GmbH



- ⊕ DCC Ringversuche feste Brennstoffe
- ⊕ DCC Ringversuche Probenahme
- ⊕ Externe Qualitätssicherung (externe QMB)
- ⊕ Inhouse Schulungen
- ⊕ Consulting

Genauigkeit  
 =  
 Präzision  
 +  
 Richtigkeit



DCC GmbH  
 Brandstr. 8 • D-45701 Herten • Germany  
 Tel.: +49 (0) 209-1658 9429  
 Fax: +49 (0) 209-1658 9431  
 E-Mail: info@dcc-ringversuche.de  
 Internet: www.dcc-germany.org

