

„Entwicklung von Berechnungsmodellen zur Ermittlung relevanter Einflussgrößen auf die Genauigkeit von Systemen zur nahinfrarotgestützten Echtzeitanalytik von Ersatzbrennstoffen“

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation
vorgelegt von **M.Sc.**

Peter Krämer

aus Mettingen

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Sabine Flamme
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Pretz

Tag der mündlichen Prüfung: 11. Juli 2017

Schriftenreihe zur Aufbereitung und Veredlung

herausgegeben von

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Pretz
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba

Band 66

Peter Krämer

Entwicklung von Berechnungsmodellen zur Ermittlung relevanter Einflussgrößen auf die Genauigkeit von Systemen zur nahinfrarotgestützten Echtzeitanalytik von Ersatzbrennstoffen

Shaker Verlag
Aachen 2017

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

Lehrstuhl für Aufbereitung und Recycling fester Abfallstoffe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Pretz
Wüllnerstraße 2
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-95700, Fax +49(0)241 - 8092232
E-Mail: lehrstuhl@ifa.rwth-aachen.de

Lehr- und Forschungsgebiet Technologie der Energierohstoffe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Peter Quicker
Wüllnerstraße 2
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-95705, Fax +49(0)241 - 8092624
E-Mail: info@teer.rwth-aachen.de

Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba
Lochnerstraße 4 - 20
D - 52056 Aachen
Tel. +49(0)241 - 80-97246, Fax +49(0)241 - 8092635
E-Mail: amr@amr.rwth-aachen.de

Copyright Shaker Verlag 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5459-0

ISSN 1617-6545

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen
Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9
Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasser, Ressourcen, Umwelt (IWARU) der FH Münster sowie als Doktorand am RessourcenKolleg.NRW, einer Forschungs Kooperation zwischen der FH Münster und der RWTH Aachen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Professorin Dr.-Ing. Sabine Flamme für die vielseitige und langjährige Förderung, der steten Diskussionsbereitschaft aber auch für die Schaffung der notwendigen Freiräume zur Entwicklung eigener Forschungsansätze.

Weiterer Dank gebührt Herrn Professor Dr.-Ing. Thomas Pretz für die hilfreichen fachlichen Diskussionen und Denkanstöße. Diese haben wesentlich dazu beigetragen relevante Aspekte zu fokussieren und sich nicht im großen thematischen Dschungel der nahinfrarotgestützten Echtzeitanalytik von Ersatzbrennstoffen zu verlieren.

Bei Herrn Professor Dr.-Ing. Peter Georg Quicker möchte ich mich herzlich für die Übernahme der Pflichten des Prüfungsvorsitzenden bedanken.

Danken möchte ich auch meinen Kollegen vom IWARU. Insbesondere danke ich Frau Dipl.-Bibl. Sabine Holtfester und Frau Dipl.-Biol. Sigrid Hams für das Korrekturlesen der Arbeit, Herrn Niklas Heller M.Sc. für die stete Diskussionsbereitschaft und die schonungslose, harte Kritik sowie Herrn Dipl.-Ing. Gotthard Walter und Herrn Max Kölling B.Eng. für die großartige Entlastung bei der Abwicklung von Forschungsprojekten. Diese Unterstützung hat maßgeblich zur erfolgreichen Realisierung meiner Dissertation beigetragen.

Besonders danke ich auch meinen Kollegen vom RessourcenKolleg.NRW, Frau Dipl.-Ing. Battogtokh Zayat-Vogel, Frau Dipl.-Ing. Julia Geiping, Herrn Sebastian Bartscher M.Eng., Herrn Dipl.-Inform. Marcel Bosling, Herrn Fabian G. Diaz Blanco M.Sc., Herrn Tobias Heine M.Sc. und Herrn Sebastian Kaufeld M.Sc. Der intellektuelle Austausch (oft bis in die späten Nachtstunden) sowie die gemeinsam besuchten Messen, Kongresse und Fortbildungen waren sehr wertvoll für mich.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für die beispiellose Unterstützung und Motivation. Besonderer Dank gilt hierbei meinen Eltern Siegfried und Anita, meiner Frau Leonoria und meinem Zwillingbruder Henning.

Meinen Söhnen Heinrich und Theodor Wighard danke ich für die gelegentliche Ablenkung, die für die Einhaltung der notwendigen Pausen gesorgt und mir neue Kraft gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	EINFÜHRUNG IN DAS THEMA DER ARBEIT.....	1
1.2	AUFBAU DER ARBEIT	3
2	ERZEUGUNG QUALITÄTSGESICHERTER ERSATZBRENNSTOFFE.....	6
2.1	ERSATZBRENNSTOFFE - DEFINITIONEN UND EIGENSCHAFTEN	6
2.1.1	Definitionen.....	6
2.1.2	Eigenschaften.....	7
2.2	ANFORDERUNGEN AN ERSATZBRENNSTOFFE.....	10
2.3	HERSTELLEN VON ERSATZBRENNSTOFFEN	14
2.4	STAND DER QUALITÄTSSICHERUNG VON ERSATZBRENNSTOFFEN	17
2.4.1	Grundlagen der Prozessanalytik.....	17
2.4.2	Aktuelle Qualitätssicherungskonzepte	18
2.4.3	Prozessschritte der diskontinuierlichen Qualitätssicherung	19
2.4.3.1	Probenahme	21
2.4.3.2	Probenvorbereitung	28
2.4.3.3	Probenaufschluss und Messung der Elementkonzentrationen .	30
2.4.3.4	Datenauswertung.....	31
2.4.3.5	Alternative Prozessschritte der diskontinuierlichen Qualitätssicherung	32
2.4.4	Faktor Zeit der diskontinuierlichen Qualitätssicherung	33
2.5	KONTINUIERLICHE ANALYTIK VON ERSATZBRENNSTOFFEN DURCH NAHINFRAROTSPEKTROSKOPIE.....	34
2.5.1	Grundlagen der Nahinfrarot-Spektroskopie	35
2.5.1.1	Physikalische Grundlagen	35
2.5.1.2	Messtechnik.....	38
2.5.2	Funktionsweise der nahinfrarotgestützten Echtzeitanalytik	39
2.5.3	Aktueller Stand der Forschung und Entwicklung	44
2.5.3.1	Untersuchungen und Erkenntnisse von Seiten Dritter	44

2.5.3.2	Weitergehende eigene Untersuchungen zur Systemgenauigkeit	46
2.6	GEGÜBERSTELLUNG DES KONTINUIERLICHEN UND DISKONTINUIERLICHEN VERFAHRENS	52
3	ENTWICKLUNG VON MODELLEN ZUR ERMITTLUNG RELEVANTER EINFLUSSFAKTOREN AUF DIE SYSTEMGENAUIGKEIT	55
3.1	EINLEITENDE BEMERKUNGEN UND VORGEHENSWEISE	55
3.2	METHODIK ZUR ERMITTLUNG DER MODELLEINGANGSPARAMETER	57
3.2.1	Verwendete Proben	59
3.2.2	Generierung modellrelevanter Daten	61
3.2.2.1	Ermittlung stoffgruppenspezifischer Massenanteile	61
3.2.2.2	Ermittlung stoffgruppenspezifischer Konzentrationen	63
3.2.2.3	Ermittlung von Flächen, Gewichten und Flächengewichten	65
3.3	ERMITTLUNG UND BEWERTUNG DER MODELLEINGANGSPARAMETER	66
3.3.1	Stoffgruppenspezifische Massenanteile und deren Verteilung.....	66
3.3.1.1	Zusammensetzung beprobter Ersatzbrennstoffe.....	66
3.3.1.2	Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Daten	68
3.3.1.3	Eingangsdaten für die Berechnungsmodelle	69
3.3.1.4	Beurteilung der Datengüte.....	70
3.3.2	Stoffgruppenspezifische Konzentrationen.....	71
3.3.2.1	Analyse des Einflusses des Abfallherkunftsbereiches.....	71
3.3.2.2	Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Daten	73
3.3.2.3	Eingangsdaten für die Berechnungsmodelle	75
3.3.2.4	Beurteilung der Datengüte.....	79
3.3.3	Stoffgruppenspezifische Flächen, Gewichte und Flächengewichte..	87
3.3.3.1	Datenauswertung	87
3.3.3.2	Ermittlung der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Daten	87
3.3.3.3	Beurteilung der Datengüte.....	90
3.4	ENTWICKLUNG VON MODELLEN FÜR DIE SYSTEMBEWERTUNG	92
3.4.1	Modell I: Ermittlung genauigkeitsrelevanter Eingangsparameter	92
3.4.1.1	Beschreibung des Berechnungsmodells (Modell I)	93

3.4.1.2	Validierung und Plausibilitätskontrolle (Modell I).....	100
3.4.1.3	Identifizierung relevanter Frachträger (Modell I)	103
3.4.1.4	Ermittlung genauigkeitsrelevanter Einflussgrößen (Modell I) ..	104
3.4.2	Modell II: Berechnung notwendiger Mindestdurchsätze	114
3.4.2.1	Beschreibung des Berechnungsmodells (Modell II)	114
3.4.2.2	Validierung und Plausibilitätskontrolle (Modell II).....	121
3.4.2.3	Ermittlung notwendiger Mindestdurchsätze (Modell II)	123
4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	128
4.1	ALLGEMEINE BEWERTUNG DER MODELLE.....	128
4.1.1	Übergreifende Aspekte der entwickelten Modelle.....	128
4.1.2	Modell I: Ermittlung relevanter System-Eingangsparameter	128
4.1.3	Modell II: Berechnung notwendiger Mindestdurchsätze	130
4.2	ABLEITUNG EINER VORGEHENSWEISE ZUR SYSTEM-IMPLEMENTIERUNG.....	131
5	ZUSAMMENFASSUNG	134
6	ABSTRACT.....	137
	LITERATURVERZEICHNIS	140
	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	153
	ANHANG	156

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Vorgehensweise	5
Abbildung 2: Verwendete Begriffsdefinitionen in der vorliegenden Arbeit.....	6
Abbildung 3: Vorgaben bei der Herstellung und Verwertung von Ersatzbrennstoffen.....	10
Abbildung 4: Differenzierung der Verfahren zur Prozessanalytik.....	17
Abbildung 5: Qualitätssicherungskonzept für die Herstellung von Ersatzbrennstoffen.....	19
Abbildung 6: Veränderung des Proben-Mindestumfangs nach Gleichung D.2 in DIN EN 15442 in Abhängigkeit zum Eingangsparameter p	26
Abbildung 7: Beispielrechnung zu theoretisch benötigten Lagerkapazitäten bei verschiedenen Durchsätzen und unterschiedlichen Zeitintervallen [d] zwischen Probenahme und Vorliegen der Analysenergebnisse (basierend auf dem Qualitätssicherungskonzept nach RAL-GZ 724)	34
Abbildung 8: Beispiele von Oberton- oder Kombinationsschwingungen ausgewählter Verbindungen	37
Abbildung 9: Schematische Darstellung des NIR-basierten Echtzeitanalytik- Systems.....	40
Abbildung 10: Korrelationen zwischen der mittleren Soll-Fläche und der absoluten Abweichung.....	48
Abbildung 11: Absolute mittlere Abweichung der vom NIR-System generierten Wassergehalte zu den nach DIN ermittelten.....	49
Abbildung 12: Korrekturfaktoren der untersuchten brennstoffcharakterisierenden Parameter [Quartile, Minima, Maxima und arithmetische Mittelwerte (Raute)]	51
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Vorgehensweise zur Gewinnung der Modelleingangsdaten.....	58
Abbildung 14: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Projektionsfläche von Einzelpartikeln mit der Software <i>Photoshop</i>	65
Abbildung 15: Mittlere Aschegehalte (Medianwerte) in ausgewählten Stoffgruppen aus verschiedenen Abfallherkunftsbereichen	72
Abbildung 16: Brennwerte von Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind Median, Minima und Maxima dargestellt).....	81

Abbildung 17: Aschegehalte von Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind Median, Minima und Maxima dargestellt)	82
Abbildung 18: Chlorgehalte von Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind Median, Minima, Maxima dargestellt)	85
Abbildung 19: Beispiel abgeschwächter Effekte, verdeutlicht anhand der Flächenerkennung zweier Stoffgruppen	93
Abbildung 20: Schematischer Aufbau des Sensitivitätsmodells (Modell I)	95
Abbildung 21: Abgleich der Ergebnisse aus dem Berechnungsmodell mit Mittelwerten (inkl. 95%-Konfidenzintervall) aus der Analytik von Mischproben (P4)	101
Abbildung 22: Zusammenhang zwischen der Abweichung von Brennwert und Aschegehalt (Anzahl der Simulationen n=1.000).....	102
Abbildung 23: Zusammenhang zwischen der Abweichung von Chlorkonzentration und Bleikonzentration (Anzahl der Simulationen n=1.000).....	102
Abbildung 24: Frachtanteil nicht detektierbarer Stoffgruppen bezogen auf die mittlere Zusammensetzung	106
Abbildung 25: Simulation der Abweichungen eines kalibrierten Systems bei schwankenden Massenanteilen (Anzahl simulierter Zusammensetzungen n=1.000).....	107
Abbildung 26: Auswirkungen von Abweichungen bei der Detektion der Flächenanteile von PE-LD auf die Ausgangsparameter des Systems.....	109
Abbildung 27: Auswirkungen von Abweichungen im System hinterlegter Konzentrationen auf die Ausgabewerte am Beispiel der Chlor- und Bleikonzentrationen relevanter Frachtträger.....	112
Abbildung 28: Schematische Darstellung des Simulationsmodells zur Ermittlung von Mindestdurchsätzen (Modell II).....	115
Abbildung 29: Schematische Darstellung der Generierung von Zufallswerten, exemplarisch für die Stoffgruppe <i>PVC hart</i> (links: Normalverteilte Brennwerte; rechts: Log-normalverteilte Chlorgehalte)	117
Abbildung 30: Prinzip der randomisierten Ermittlung von Stoffgruppenpartikeln	118
Abbildung 31: Prinzip der Ermittlung der notwendigen Mindestpartikelanzahl in Abhängigkeit zu festgelegten Fehlerschranken g	120

Abbildung 32: Vereinfachte Darstellung des Programmablaufplans zur Ermittlung der notwendigen Mindestpartikelanzahl.....	121
Abbildung 33: Vergleich der Verteilung empirisch ermittelter und simulierter Daten (Exemplarisch für die Stoffgruppe <i>PS</i>)	122
Abbildung 34: Gegenüberstellung empirischer und simulierter Massenanteile...	123
Abbildung 35: Ermittelte Mindestdurchsätze zur Bestimmung der Parameter Brennwert und Aschegehalt mit einer festgelegten Genauigkeit..	124
Abbildung 36: Ermittelte Mindestdurchsätze zur Bestimmung der Parameter Cl, Sb, Pb, Cd und Cr mit einer festgelegten Genauigkeit.....	125
Abbildung 37: Schätzung des Mindestdurchsatzes durch eine Potenzfunktion am Beispiel Brennwert	125
Abbildung 38: Zusammenhänge zwischen Messzeit, Durchsatz und Partikelanzahl bei einer Förderbandbreite von 1 m, einer Bandgeschwindigkeit von 2 m/s und einer geschlossenen einlagigen Schicht.....	127
Abbildung 39: Vorgehensweise zur Implementierung von NIR-EA-Systemen unter Zuhilfenahme der entwickelten Simulationsmodelle	133
Abbildung 40: Antimonkonzentrationen in Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind die Quartile, Minima, Maxima und Mittelwerte dargestellt)	156
Abbildung 41: Bleikonzentrationen in Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind die Quartile, Minima, Maxima und Mittelwerte dargestellt) ...	156
Abbildung 42: Cadmiumkonzentrationen in Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind die Quartile, Minima, Maxima und Mittelwerte dargestellt)	157
Abbildung 43: Chromkonzentrationen in Stoffgruppen aus Ersatzbrennstoffen (Es sind die Quartile, Minima, Maxima und Mittelwerte dargestellt)	157

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispielhafte Gegenüberstellung spezifischer Eigenschaften von Steinkohle und Ersatzbrennstoffen.....9

Tabelle 2: Anforderungen an die Ersatzbrennstoffqualitäten in Abhängigkeit zum Feuerungssystem^(#) 12

Tabelle 3: Regelungen zu maximal zulässigen Schwermetallkonzentrationen in Sekundärbrennstoffen zur Mitverbrennung im deutschsprachigen Raum..... 13

Tabelle 4: Aufbereitungstechnologien für die Ersatzbrennstoffherstellung (Tabelle 1-2) 15

Tabelle 5: Aufbereitungstechnologien für die Ersatzbrennstoffherstellung (Tabelle 2-2) 16

Tabelle 6: Anforderungen an die Prozessschritte der Offline-Analytik.....20

Tabelle 7: Mindestvolumen der Einzel- und Laborproben nach LAGA PN 9822

Tabelle 8: Wellenlängenbereiche der Infrarotspektroskopie.....35

Tabelle 9: Gegenüberstellung der Chlor-Werte aus drei Messverfahren.....45

Tabelle 10: Modellrechnung zur Gegenüberstellung der Soll-/Ist-Wassergehalte der untersuchten Stoffgemische50

Tabelle 11: Gegenüberstellung der Verfahren der NIR-Echtzeit- und Laboranalytik53

Tabelle 12: Übersicht untersuchter Proben61

Tabelle 13: Differenzierungsebenen bei der manuellen Sortierung (> 10 mm)63

Tabelle 14: Prozentuale Zusammensetzung der Stoffgruppen der untersuchten Proben.....68

Tabelle 15: Testkriterien zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung stoffgruppenspezifischer Massenanteile69

Tabelle 16: Eingangsdaten der Berechnungsmodelle: stoffgruppenspezifische Massenanteile70

Tabelle 17: Effektstärke (Eta-Quadrat) des Abfallherkunftsbereichs auf die untersuchten Parameter72

Tabelle 18: Arbeitshypothesen auf Grundlage von Literaturdaten.....74

Tabelle 19: Tests auf Normalverteilung für originäre und logarithmierte Datensätze stoffgruppenspezifischer Chlorgehalte75

Tabelle 20: Medianwerte als Eingangsdaten in das Simulationsmodell I (Proben 1, 3, 5)77

Tabelle 21: Ermittelte arith. Mittelwerte und emp. Standardabweichungen als Eingangsdaten in das Simulationsmodell II (Proben 1, 3, 5).....	78
Tabelle 22: Stichprobenumfänge ermittelter Brennwerte und Aschegehalte (eigene Erhebung und Literaturdaten)	80
Tabelle 23: Stichprobenumfänge ermittelter Chlorgehalte (eigene Erhebung und Literaturdaten)	84
Tabelle 24: Testkriterien zur Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilung stoffgruppenspezifischer Flächen, Gewichte und Flächengewichte.....	88
Tabelle 25: Eingangsdaten in das Berechnungsmodell II: stoffgruppenspezifische Partikelflächen, -gewichte, - flächengewichte (Probe 2)	89
Tabelle 26: Gegenüberstellung der Spannweiten der Flächen, Gewichte und Flächengewichte analysierter Proben unter Berücksichtigung gleicher Stoffgruppen.....	90
Tabelle 27: Untersuchung der Mittelwerte auf signifikante Abweichungen (t- Test).....	91
Tabelle 28: Module im Simulationsmodell zur Berechnung spezifischer Fragestellungen	99
Tabelle 29: ABC-Analyse der kumulierten Stofffrachten (Frachtanteile in [%])	103
Tabelle 30: Annahmen zur Detektierbarkeit der Stoffgruppen mit NIR- Spektroskopie	105
Tabelle 31: Berücksichtigte Korrekturfaktoren <i>fck</i> für den nicht detektierbaren Anteil.....	105
Tabelle 32: Abweichung massenrelevanter Parameter [%] zur Einhaltung max. Abweichungen der Ausgabeparameter von $\pm 5\%$ und $\pm 10\%$	110
Tabelle 33: Abweichung [\pm %] der im System hinterlegten Konzentrationen je 1 % Abweichung der System-Ausgabeparameter	113
Tabelle 34: Maximale Fehler hinterlegter Erwartungswerte zur Einhaltung maximaler Abweichungen von $\pm 5\%$ und $\pm 10\%$ der System- Ausgabewerte	113
Tabelle 35: Partikelanzahl, -masse und Messzeit die mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % notwendig sind, um Ergebnisse mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 5\%$ bzw. $\pm 10\%$ zu erzielen (Simulationen n = 35).....	126
Tabelle 36: Stichprobenumfang ermittelter Schwermetalle aus eigener Erhebung und aus Literaturdaten	158

Tabelle 37: Analyse der Rangkorrelationen zwischen den untersuchten Parametern.....	159
Tabelle 38: Plausibilitätsprüfung durch Korrelationsanalyse der Abweichungen modellierter Parameter (Ausschließlich detektierbare Stoffgruppen berücksichtigt)	160
Tabelle 39: Maximale erweiterte Messunsicherheiten brennstoffcharakterisierender Parameter	161