

Masterthesis

Entwicklung eines explorativen Modells für die
Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen aus heterogenen
Siedlungsabfällen

Münster University of
Applied Sciences



iIM Internationales Infrastruktur Management

Verfasser: Dipl.-Ing. Jochen Bender
Matrikel- Nr.: 485189

Erstprüferin: Prof. Dr.-Ing. Sabine Flamme
Zweitprüfer: Dipl.-Ing. Ralf Ketelhut

Münster, 30.06.2011

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und alle wörtlich und sinngemäß übernommenen Textstellen als solche kenntlich gemacht habe. [Dies gilt auch für die in der Arbeit enthaltenen Zeichnungen, Skizzen und graphischen Darstellungen.]

Ort, Datum

Unterschrift

Danksagung

Die vorliegende Diplomarbeit entstand im Rahmen eines Forschungsprojektes im Labor für Abfallwirtschaft, Siedlungswasserwirtschaft und Umweltchemie an der Fachhochschule Münster. An dieser Stelle möchte ich allen meinen herzlichen Dank aussprechen, die mich bei dieser Arbeit gefördert und unterstützt haben.

Frau Prof. Dr.-Ing. Sabine Flamme und Herrn Dipl.-Ing. Ralf Ketelhut danke ich für die engagierte Betreuung und ihren wertvollen Hinweisen und Anregungen.

Weiterhin bedanke ich mich herzlich bei den Mitarbeitern der Projektgruppe im LASU: Herrn Thomas Bohmert, Frau Julia Geiping, Frau Sabine Holtfester, Herrn Peter Krämer, Frau Ann Kathrin Steinhoff und Herrn Gotthard Walter für das Korrekturlesen der Arbeit und die anregenden Diskussionen, die maßgeblich zum Erfolg beigetragen haben.

Vielen Dank!

Themenstellung

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Themenstellung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	VIII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Glossar	XI
1. Einleitung und Ziele	1
2. Rahmenbedingungen bei der Qualitätssicherung von EBS	2
2.1. Definitionen von Ersatzbrennstoffen	2
2.1.1. Sekundärbrennstoffe	2
2.1.2. Heizwertreiche Fraktion	2
2.2. Gesetzliche Grundlagen	3
2.2.1. Europäisches-Immissionsschutzrecht	3
2.2.2. Nationales-Immissionsschutzrecht	3
2.3. Normung von Ersatzbrennstoffen	4
2.3.1. Europäische Normung	4
2.3.2. Nationale Normung	6
2.4. Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen	6
2.4.1. Allgemein	6
2.4.2. Probenahme	7
2.4.3. Probenvorbehandlung	16
2.4.4. Probenvorbereitung	18
2.4.5. Analyseverfahren	19
2.4.6. Datenauswertung	20

3. Statistische Grundlagen	22
3.1. Allgemein	22
3.1.1. Das Gesetz der großen Zahlen	23
3.1.2. Der zentrale Grenzwertsatz	23
3.1.3. Unabhängige und Abhängige Stichproben	25
3.2. Verteilungstests	25
3.2.1. X^2 Anpassungstest	26
3.2.2. Kolmogorov Smirnov Anpassungstest	26
3.3. Inferentielle Statistik	27
3.3.1. Fehlentscheidungen	27
3.3.2. Parametrische Statistik	28
3.3.3. Non-Parametrische Statistik	33
4. Diskussion und Festlegung des Parameterumfanges	38
4.1. Anforderungen der Anspruchsgruppen	38
4.1.1. Genehmigungsrechtliche Anforderungen	38
4.1.2. Verfahrenstechnische Anforderungen	40
4.2. Ableitung des Parameterumfangs	41
5. Entwicklung eines explorativen Modelles für die Qualitätssicherung	42
5.1. Modellierung der Qualitätssicherung	42
5.1.1. Grundlagen der Modellierung	42
5.1.2. Probenahme	44
5.1.3. Probenvorbehandlung	48
5.1.4. Probenvorbereitung & instrumentelle Analytik	50
5.1.5. Untersuchung der modellierten Analysenergebnisse	51
5.2. Vergleich der Modelltheorie mit Praxisdaten	55
5.3. Ableiten eines neuen Qualitätssicherungssystems für heizwertreiche Fraktionen	59
5.3.1. Allgemein	59
5.3.2. Beschreibung des Steuerungssystems	60
5.3.3. Praktische Umsetzung	63
6. Konzeption der praktischen Versuche	67
6.1. Definition der Hypothesen	67
6.2. Planung der experimentellen Versuche	68
6.2.1. Allgemein	68
6.2.2. Hypothese H1	68
6.2.3. Hypothese H2	69
6.3. Versuchsablaufplan	71
6.3.1. Allgemein	71
6.3.2. Versuchsvorbereitung	71
7. Konklusion und weitere Untersuchungsempfehlungen	75
Literaturverzeichnis	77

A. Empirische Verteilung und Histogramme von Analyseergebnissen	88
B. Dichtefunktionen der Praxisdaten	90

Abbildungsverzeichnis

5.1.	Modellierung der mittleren Merkmalsausprägungen von Einzelproben im Massenverlauf	45
5.2.	Entnahme von Einzelproben im Massenintervall	46
5.3.	Mittlere Merkmalsausprägung der Einzelproben	47
5.4.	Gegenüberstellung der empirischen Verteilung von modellierten mittleren Merkmalsausprägung der Einzelproben und ausgewählten theoretischen Verteilungen	48
5.5.	Modellierung der Mischprobenbildung aus zehn Einzelproben	49
5.6.	Messsicherheiten der Verfahrensschritte	50
5.7.	Modellierte mittlere Merkmalsausprägungen der Mischproben (10 EP = 1 MP)	51
5.8.	Empirische Verteilung und Histogramm der mittleren Merkmalsausprägungen der Mischproben (10 EP = 1 MP)	52
5.9.	Modellierte mittlere Merkmalsausprägungen der Mischproben (40 EP = 1 MP)	53
5.10.	Empirische Verteilung und Histogramm der mittleren Merkmalsausprägungen der Mischproben (40 EP = 1 MP)	54
5.11.	Visualisierung von Analyseergebnissen der Betriebe 1,2 und 3	56
5.12.	Empirische Verteilung und Histogramme von Analyseergebnissen (Betrieb 3)	58
5.13.	D_{crit}/D_{calc} bei einem Signifikanzniveau von 10 %	58
5.14.	Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung	61
5.15.	Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung (G1)	64
5.16.	Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung (G2)	65
6.1.	Versuchsablaufplan	71
6.2.	Dichteverteilungen und Konfidenzintervalle der Einzel- und Mittelwerte Chlor	72
A.1.	Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 1)	88
A.2.	Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 2)	89
A.3.	Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 3)	89
B.1.	Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Heizwert	90
B.2.	Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Asche	91
B.3.	Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Chlor	92

Tabellenverzeichnis

2.1. Emissionsgrenzwerte für Feuerungsanlagen und Abfallverbrennungsanlagen in Deutschland	4
2.2. Übersicht der europäischen Normungsaktivitäten für die Charakterisierung von Abfällen, festen Bio-Brennstoffen und festen Sekundärbrennstoffen	5
2.3. Maximale Unsicherheit der einzelnen Arbeitsschritte bei der Qualitätssicherung	7
2.4. Verfahrensvarianten der Probenahme nach LAGA	9
2.5. Übersicht der Parameter ausgewählter Regelwerke zur Probenahme	16
2.6. Übersicht und Bewertung ausgewählter Methoden zur Probenverjüngung	17
2.7. Übersicht zu der Verwendung in Richtlinien und der Normung von ausgewählten Analysemethoden	20
4.1. Darstellung der behördlichen Genehmigungsanforderungen an die Brennstoffbeschaffenheit	39
6.1. Konzeption der experimentellen Versuche	69
6.2. Erforderliche Probenmenge zur signifikanten Mittelwertsunterscheidung der Grundgesamtheit	74

Abkürzungsverzeichnis

α	Signifikanzniveau
$\delta_{\hat{\Theta},r}$	relative maximale Zufallsabweichung
λ	Mittlere Partikeldichte im Lieferzustand [kg/m^3]
v	Varianzkoeffizient
$t_{\alpha,\nu}$	Student Faktor mit dem Signifikanzniveau α und ν Freiheitsgraden
ν	Freiheitsgrade (Degrees of Freedom)
σ	Standardabweichung
d_{95}	Nominelle Siebgröße eines Partikels [cm]
MB	Marginal Benefit
n	Anzahl der Einzelproben [-]
S_M	Standardabweichung des Mittelwertes
Abf.	Abfall
ANOVA	Analysis of Variance
BGS e. V.	Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V.
BImSchG	Bundes-Immissionsschutzgesetz
BImSchV	Bundes-Immissionsschutzverordnung
C 14-Methode	Radiokohlenstoffdatierung bzw. Radiocarbon-Datierung
CEN	Comité Européen de Normalisation - European Committee for Standardization
CEN/TC	Technical Committee
CEN/TS	Technical Specification
CENELEC	Comité Européen de Normalisation Électrotechnique - Europäisches Komitee für elektrotechnische Normung
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
EBS	Ersatzbrennstoff
EN	Europäische Norm
EP	Einzelprobe
ETSI	European Telecommunications Standards Institute - Europäisches Institut für Telekommunikationsnormen
EW	Erwartungswert
FG	Freiheitsgrade
HWRF	Heizwertreiche Fraktionen
i. d. R.	in der Regel
LAGA	Bund/ Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall

LASU	Labor für Abfallwirtschaft, Siedlungswasserwirtschaft, Umweltchemie
LP	Laborprobe
MBA	Mechanisch Biologische Abfallbehandlungsanlagen
Mg	Megagramm (1.000.000 g = 1.000 kg)
MP	Mischprobe
QS	Qualitätssicherung
RAL	Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung
SBS	Sekundärbrennstoff
SP	Sammelprobe
TA-Luft	Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft
WG	Working Group (CEN)

Glossar

Analyse

Die Analyse ist die Untersuchung und Ermittlung der Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemisches. Nach dem Ziel der Untersuchung unterscheidet man in qualitative und quantitative Strukturanalysen. Die qualitative Analyse dient zur Ermittlung der Art der Bestandteile eines Stoffes. Hierbei kann es sich um Elemente oder Ionen bzw. Verbindungen handeln. Die quantitative Analyse dient zur Ermittlung der Menge der einzelnen Bestandteile eines Stoffes. Zum Beispiel die Bestimmung des Chlorgehaltes in Ersatzbrennstoffen.¹

Analysenprobe

Teilprobe der Laborprobe, an der die stofflichen Eigenschaften bestimmt werden.²

Analyt

Ein Analyt ist die Bezeichnung für eine Analysesubstanz. Daher sind Analyten die Stoffe in einer Probe, über die bei einer chemischen Analyse eine Aussage getroffen werden soll.³

effektiver Probenumfang

Effektiver Umfang einer Einzelprobe, multipliziert mit der Anzahl der Einzelproben.⁴

effektiver Umfang einer Einzelprobe

Proben Mindestumfang, dividiert durch die Anzahl der Einzelproben.⁵

Einzelprobe

Menge eines Brennstoffes, die in einem einzigen Arbeitsgang mit dem Gerät zur Probenahme entnommen wurde.⁶

Elementaranalyse

Gesamtheit der Verfahren zur Ermittlung der Bruttoformel einer organischen

¹vgl. [Jakubke und Karcher, 1998a, S.78]

²vgl. [LAGA, 2001, S.40]

³vgl. [Ühlein, 1974, S.46]

⁴vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm, S.8]

⁵vgl. [DIN EN 15357:2011, S.11]

⁶vgl. [DIN EN 15357:2011, S.13]

Verbindung. Man unterscheidet die qualitative Elementaranalyse von der quantitativen Elementaranalyse. Die qualitative Elementaranalyse wird der quantitativen als Vorprobe vorangestellt. Die quantitative Analyse ist von ungleich größerer Bedeutung. In Ihrem Verlauf werden sämtliche kovalente Bindungen des organischen Moleküls aufgespalten und die am Molekülaufbau beteiligten Elemente werden quantitativ in einheitliche, nach ihrer Menge meßbare, anorganische Stoffe überführt, meist durch Verbrennen der Probe.⁷

Entmischung

Der Zerfall einer, aus zwei oder mehreren Komponenten bestehenden homogenen Mischung, in getrennte Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Entmischung tritt in flüssigen und festen Mischungen auf, wenn die Bestandteile nicht in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind und durch Veränderungen der äußeren Bedingungen, z. B. Temperatur oder Druck, der Bereich der Mischungslücke erreicht wird.⁸

Erwartungswert

Mittleres Messergebnis aus mehrfach wiederholten, unabhängigen und unter definierten Bedingungen durchgeführten Messungen.⁹

Grundgesamtheit

Auch Population, ist die Menge der Untersuchungseinheiten, über die hinsichtlich eines oder mehrerer interessierender Merkmale eine Aussage gemacht werden soll. Die Grundgesamtheit ist die Menge aller denkbaren Beobachtungseinheiten einer Untersuchung.¹⁰

Grundmenge

Konkrete zur Untersuchung anstehende Materialmenge, die räumlich und/oder zeitlich abgrenzbar ist. Sie bildet die materielle Entsprechung zur Grundgesamtheit.¹¹

Heizwertreiche Fraktionen

Sind feste Brennstoffe aus Abfällen, sowie abgetrennten Anteilen bzw. Fraktionen, welche auf Grund ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften deutlich höhere Heizwerte aufweisen als das Abfallgemisch. Sie werden aus heizwertreichen Abfällen und andererseits aus heizwertreichen Fraktionen nicht getrennt erfasster Abfälle aus Industrie, Gewerbe und Haushaltungen hergestellt.¹²

Heterogenität

Auch Inhomogenität ist der Grad der ungleichförmigen Verteilung einer Eigenschaft oder einer Partikelart eines Bestandteils in einer Grundmenge.¹³

⁷vgl. [Jakubke und Karcher, 1998a, S.368]

⁸vgl. [Jakubke und Karcher, 1998a, S.386]

⁹vgl. [Küster und Thiel, 2008, S.293]

¹⁰vgl. [Henze, 2008, S.24]

¹¹vgl. [LAGA, 2001, S.40]

¹²vgl. [BGS e.V., 2007, S.1]

¹³vgl. [LAGA, 2001, S.40]

Homogenität

Grad der gleichförmigen Verteilung einer Eigenschaft oder einer Partikelart eines Bestandteils in einer Grundmenge.¹⁴

Instrumentelle Analyseverfahren

Methoden zur chemischen Analyse von Substanzen, bei denen physikalisch-chemische Effekte ausgenutzt werden.¹⁵

Kalkül

Ist Bildungssprachlich eine im Voraus abschätzende Berechnung oder Überlegung. In der Logik und Mathematik ist ein Kalkül ein formales System zur Untersuchung eines Bereiches der objektiven Realität.¹⁶

Laborprobe

Für die Untersuchung im Labor aus einer Misch- oder Sammelprobe ggf. Einzelprobe hergestellte Teilprobe. Aus ihr werden die Proben für Einzeluntersuchungen, z.B. für Analysen, entnommen.¹⁷

Lagemaß

Stochastik: Maßzahl, die die Lokalisation einer Verteilung oder einer Stichprobe beschreibt. (Mittelwert, Median, Modalwert).¹⁸

Matrix

Diejenigen Bestandteile einer Probe, die nicht analysiert werden, d.h. das Hüll- oder Begleitmaterial. Die Matrix kann die Analyse deutlich erschweren, wenn von der Matrix abhängige Faktoren die Bestimmung der Merkmalsausprägungen beeinflussen. In diesem Fall spricht man von einem Matrixeffekt.¹⁹

Merkmal

Eigenschaften des Merkmalsträgers die im Rahmen einer Untersuchung relevant bzw. zu analysieren sind.²⁰

Merkmalsausprägung

Jedes Merkmal besitzt zwei oder mehr Merkmalsausprägungen (Menge der Ergebnisse), die bei der Beobachtung auftreten können.²¹

Merkmalsträger

Gegenstände einer Untersuchung (statistische Einheiten).²²

¹⁴vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm, S.9]

¹⁵vgl. [Jakubke und Karcher, 1998b, S.106]

¹⁶vgl. [Brockhaus, 2005]

¹⁷vgl. [LAGA, 2001, S.40]

¹⁸vgl. [Brockhaus, 2005]

¹⁹vgl. [Jakubke und Karcher, 1998b, S.289]

²⁰vgl. [Auer und Rottmann, 2010, S.4]

²¹vgl. [Auer und Rottmann, 2010, S.4]

²²vgl. [Auer und Rottmann, 2010, S.4]

offline Messverfahren

Ist die Bezeichnung für Messverfahren, bei denen eine manuelle Probenentnahme und der Transport zum Messplatz (z. B. in einem zentralen Labor) erfolgt.²³ Es ist nur eine diskontinuierliche Messung möglich. Die Festlegung der Zeitabstände der Probenahme setzt das Wissen über die Prozesscharakteristik voraus.^{24 25}

online Messverfahren

Ist die Bezeichnung für Messverfahren, bei denen die Messung biologischer, chemischer und physikalischer Prozessparameter unmittelbar im Reaktor erfolgt.²⁶

Probe

Auch Stichprobe, ist die Entnahme eines für eine größere Menge, im Optimalfall repräsentativen Materiales, deren Eigenschaften zu bestimmen sind.²⁷

Probenahme

Ein Arbeitsgang, der einer größeren Menge des zu bewertenden oder zu analysierenden Materials eine Probe so entnimmt, dass sie der Gesamtheit hinsichtlich der zu bestimmenden Größen repräsentativ entspricht.²⁸ Es ist der gesamte Vorgang der Entnahme von Einzelproben.²⁹

Probenvorbehandlung

Sammelbegriff für alle "Vor-Ort" Verfahren die notwendig sind, um aus einer Probe eine Laborprobe herzustellen. Die Probenvorbehandlung umfasst z. B. Sortieren, Mischen, Teilen, Trocknen, Zerkleinern, Konservierung und erlaubt die Durchführung der nachfolgenden Untersuchungen, Analysen oder die Langzeit-Aufbewahrung.³⁰

Probenvorbereitung

Arbeitsschritte im Labor zur Herstellung einer repräsentativen Analysenprobe aus der Laborprobe.³¹ Hierzu gehört das Mischen, Homogenisieren, Teilen, Reduzieren, Trocknen, Sieben ggf. Zerkleinern einer Probe bis die erforderliche Menge zur Analyse vorliegt.³²

Qualitätssicherung

Qualitätssicherung ist die Summe aller Maßnahmen, um konstante Produkt-

²³vgl. [Jakubke und Karcher, 1998b, S.434]

²⁴vgl. [Peters, 1999, S.21]

²⁵vgl. [Kessler, 2006, S.15]

²⁶vgl. [Jakubke und Karcher, 1998b, S.439]

²⁷vgl. [DIN EN 15357:2011, S.17]

²⁸vgl. [Jakubke und Karcher, 1998a, S.101]

²⁹vgl. [LAGA, 2001, S.41]

³⁰vgl. [LAGA, 2001, S.40]

³¹vgl. [DIN EN 14899:2005, S.10]

³²vgl. [LAGA, 2001, S.40]

qualität sicherzustellen. Man unterscheidet Eigenüberwachung und Fremdüberwachung.³³

Repräsentative Probenahme

Probe, die den Stoffbestand des Prüfgutes richtig, reproduzierbar und zuverlässig widerspiegelt.³⁴ Bzw. eine Probe, bei der der interessierende Bestandteil mit einer Unsicherheit vorliegt, welcher tolerierbar ist.³⁵

Richtiger Wert

Auch conventional true value, ist der Näherungswert für den Wahren Wert welcher aus Referenzmaterialien oder Referenzverfahren gewonnen wird. Die Differenz zum wahren Wert ist vernachlässigbar klein.³⁶

Sammelprobe

Eine Sammelprobe ist eine Probe, die durch Vereinigen und Vermischen von Mischproben aus einer Gesamtmenge entsteht.³⁷

Sekundärbrennstoffe

Nach Definition des BGS e. V. sind Sekundärbrennstoffe endkonfektionierte Brennstoffe aus produktionspezifischen- oder Siedlungsabfällen nach weitgehender Aufbereitung zur Mitverbrennung.³⁸

Semantik

(gr. *sēmainein* : "bezeichnen") Die wissenschaftliche Theorie der Bedeutung und des Sinnes von Zeichen. Es wird zwischen der philosophischen- und der linguistischen Semantik differenziert. Bei der philosophischen Semantik geht es um die Klärung des Bedeutungsbegriffs und um die Bedeutung der Ausdrücke künstlicher Sprachen. Die linguistische Semantik untersucht die Bedeutung natürlicher Sprachen.³⁹

Statistik

Teilgebiet der Mathematik und ihrer Anwendungen, das sich mit der Gewinnung und Auswertung quantitativer Informationen von zufälligen (d. h. nicht mit Notwendigkeit auftretenden) Erscheinungen der realen Welt aufgrund von Beobachtungen oder Erhebungen befasst und sich dabei v. a. der Wahrscheinlichkeitstheorie bedient. Statistische Methoden beruhen auf der Erfahrung, dass bei bestimmten Massenerscheinungen Regelmäßigkeiten oder Gesetzmäßigkeiten aufweisbar sind, die für Einzelereignisse nicht formuliert werden können. Die Statistik ist eng mit der Wahrscheinlichkeitstheorie verbunden und wird mit dieser gemeinsam als Stochastik bezeichnet.

³³vgl. [DIN EN ISO 9000:2005, S.9]

³⁴vgl. [LAGA, 2001, S.42]

³⁵vgl. [DIN EN 14899:2005, S.9]

³⁶vgl. [Küster und Thiel, 2008, S.293]

³⁷vgl. [LAGA, 2001, S.42]

³⁸vgl. [BGS e.V., 2008a, S.2]

³⁹vgl. [Brockhaus, 2005]

Stetigkeit

Eigenschaft von Funktionen, allgemeiner von Abbildungen. Eine reelle Funktion f heißt an der Stelle a stetig, wenn es zu jedem $\epsilon > 0$ ein $\delta > 0$ gibt, sodass aus $|x - a| < \delta$ die Beziehung $|f(x) - f(a)| < \epsilon$ folgt. Anschaulich bedeutet dies, dass kontinuierliche Änderungen des Argumentes keine sprunghaften Änderungen der Funktionswerte bewirken (Sprungstelle). Die Zahl δ hängt im Allgemeinen von und von der konkreten Stelle a ab. Kann man zu einem ϵ für alle Stellen a dasselbe δ verwenden, so spricht man von gleichmäßiger Stetigkeit.⁴⁰

Stochastik

Zusammenfassende Bezeichnung für die in enger Beziehung miteinander stehenden mathematischen Disziplinen Wahrscheinlichkeitstheorie und mathematische Statistik; eine scharfe Abgrenzung ist häufig nicht möglich oder nicht sinnvoll. Die Stochastik ist ein sehr anwendungsorientiertes Teilgebiet der Mathematik, das die Aufgabe hat, zufällige Vorgänge mithilfe mathematischer Modelle zu beschreiben (Wahrscheinlichkeitstheorie) und Verfahren zu entwickeln, mit denen aus diesen Modellen in der Praxis verwertbare Schlussfolgerungen gezogen werden können (Statistik). Die Bezeichnung Stochastik geht auf Jakob Bernoulli zurück.

Syntaktik

(gr. *Syntax* = Zusammenordnung) Die Lehre der formalen Beziehung sprachlicher Zeichen.⁴¹ Sie versteht Information als zu übermittelnde Struktur und betrachtet somit ausschließlich den rein formalen Aspekt der Zeichenfolge.

Systematischer Fehler

Auch Bias, ist ein grundsätzlich vermeidbarer Fehler, der ein Resultat bedingt, das vom wahren Befund oder -Wert systematisch und nicht zufällig abweicht, z. B. durch ein falsch eingestelltes Messinstrument.⁴²

Wahrer Wert

Auch true value, ist der tatsächliche Gehaltswert bzw. tatsächlicher Merkmalswert. Dieser Wert ließe sich in der Realität nur feststellen, wenn sämtliche Ergebnisabweichung vermieden werden könnten und somit eine perfekte Messung vorläge.⁴³

Zufälliger Fehler

Auch Zufallsfehler, sind symmetrisch und meist klein, zufällige Fehler verzerren das Resultat nicht, da sie sich bei mehrfachen Wiederholungen im Mittel ausgleichen.⁴⁴

⁴⁰vgl. [Brockhaus, 2005]

⁴¹vgl. [Duden, 2007]

⁴²vgl. [Sachs, 2006, S.34]

⁴³vgl. [Küster und Thiel, 2008, S.293]

⁴⁴vgl. [Sachs, 2006, S.2]

1. Einleitung und Ziele

Der Einsatz von Ersatzbrennstoffen zur energetischen Verwertung stieg in den letzten Jahren stetig an und es ist absehbar, dass sich diese Entwicklung weiter forsetzen wird. Für eine effiziente Verwertung von Ersatzbrennstoffen sind die Festlegung von Qualitätsstandards sowie ein effizientes Qualitätssicherungssystem erforderlich. Die Motivation zur Qualitätssicherung ist ökologischer und ökonomischer Natur. So nehmen die Merkmalsausprägungen verfahrenstechnischer Parameter Einfluss auf die Standzeiten und Instandhaltungskosten einer Verwertungsanlage. Aus ökologischer Motivation wurden, im Rahmen der Anlagengenehmigung, Grenzwerte für emissionsrelevante Brennstoffparameter festgeschrieben.

Die Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen stellt eine hohe Herausforderung an ein Qualitätssicherungssystem dar. Dies ist auf den hohen Grad an Inhomogenität der Brennstoffe zurückzuführen. Heizwertreiche Fraktionen sind in der Regel nur vorzerkleinert und weisen Korngrößen bis 500 mm auf. Für diese Brennstoffe besteht hoher Bedarf, ein leistungsstarkes und praktikables Qualitätssicherungssystem zu entwickeln, welches den Anforderungen und Bedürfnissen der einzelnen Akteure der Wertschöpfungskette Rechnung trägt.

Im ersten Teil der Arbeit werden die Rahmenbedingungen bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen beschrieben. Es wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Wissenschaft gegeben und Optimierungspotenzial sowie Forschungsbedarf diskutiert. Darauf folgend werden die statistischen Grundlagen vermittelt. Hier wurde der Fokus auf die klassische parametrische- und die verteilungsfreie non-parametrische Statistik gesetzt. Die Grundlagen der deskriptiven sowie induktiven Statistik werden vorausgesetzt und im Rahmen dieser Arbeit nicht näher beschrieben.

Auf der Basis dieser Grundlagen wird in Kapitel 5 ein exploratives Modell für die Qualitätssicherung von heterogenen Ersatzbrennstoffen entwickelt. Das Ziel des Modelles ist es, die Qualitätssicherung mit maximaler Effizienz durchzuführen. Als maximale Effizienz ist ein Qualitätssicherungssystem dann zu bezeichnen, wenn die Zielvorgabe einer zuvor festgelegten Messgenauigkeit mit minimalem Aufwand erfüllt wird. Zur Erreichung der maximalen Kosteneffizienz wird ein Qualitätssicherungssystem, durch ein kybernetisches Steuerungsmodell, dynamisch und individuell parametrisiert. In Kapitel 6 werden abschließend praktische Versuche zur Validierung des Modelles konzeptioniert.

2. Rahmenbedingungen bei der Qualitätssicherung von EBS

2.1. Definitionen von Ersatzbrennstoffen

Nach Definition der Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V. sind Ersatzbrennstoffe in Sekundärbrennstoffe und heizwertreiche Fraktionen zu differenzieren. Nachfolgend werden diese Termini technici präzise definiert.

2.1.1. Sekundärbrennstoffe

Sekundärbrennstoffe sind endkonfektionierte Brennstoffe aus produktionsspezifischen Abfällen oder Siedlungsabfällen, welche nach einer vielschichtigen Aufbereitung in der Mitverbrennung energetisch verwertet werden.⁴⁵ Die energetische Verwertung von Sekundärbrennstoffen bei der Mitverbrennung in z. B. Zement-, Kalk- oder Kohlekraftwerken stellt hohe Anforderungen an die Qualität der Brennstoffe. Aus ökonomischen und ökologischen Motivation existieren Ansprüche an die Brennstoffe. Der ökonomisch begründete Anspruch, an die Ausprägung der verfahrensspezifischen Parametern wie z. B. Korngröße, Störstoffe und Heizwert, ist durch die Auswirkung der Merkmalsausprägungen auf die Standzeiten der Verwertungsanlage gegeben. Der Anspruch an chemische Parameter wie z. B. Antimon und Arsen, zur Einhaltung der genehmigungsrechtlich erforderlichen Emissionsgrenzwerte, ist hingegen ökologischen Ursprungs. Im Bereich der Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen sind, vergleichsweise mit heizwertreichen Fraktionen für den Einsatz in der Monoverbrennung, geringfügig niedrigere Emissionsgrenzwerte vorgeschrieben.⁴⁶ Die Qualitätssicherung von Sekundärbrennstoffen ist in den Bestimmungen des RAL-GZ 724 geregelt, die hier festgeschriebene Vorgehensweise sowie die Qualitätskriterien haben sich in der Praxis bewährt und sind der allgemein etablierte Standard.⁴⁷

2.1.2. Heizwertreiche Fraktion

Heizwertreiche Fraktionen (HWRF) sind feste Brennstoffe aus Abfällen sowie abgetrennten Anteilen bzw. Fraktionen welche auf Grund ihrer Zusammensetzung und

⁴⁵vgl. [BGS e.V., 2008a, S.2]

⁴⁶vgl. [Martens, 2011, S.308]

⁴⁷vgl. [Flamme und Bender, S.184]

Eigenschaften deutlich höhere Heizwerte aufweisen als ein unbehandeltes Abfallgemisch. Sie werden aus heizwertreichen Abfallfraktionen sowie aus nicht getrennt erfassten Abfällen aus Industrie, Gewerbe und Haushaltungen hergestellt⁴⁸. Im Gegensatz zu Sekundärbrennstoffen weisen heizwertreiche Fraktionen eine geringere Aufbereitungstiefe wie beispielsweise eine gröbere Korngröße auf. Als Beispiel für die Herkunft von heizwertreichen Fraktionen sind mechanisch biologische Abfallbehandlungsanlagen (MBA) oder Gewerbeabfallsortieranlagen zu nennen.⁴⁹

2.2. Gesetzliche Grundlagen

2.2.1. Europäisches-Immissionsschutzrecht

Durch die Verbrennung von Abfällen können Schadstoffe in die Luft, das Wasser und den Boden ausgestoßen werden, welche sich negativ auf die Gesundheit des Menschen auswirken können. Um diese Risiken zu begrenzen legt die Europäische Union in der Richtlinie 2000/76/EG des europäischen Parlaments und des Rates, die Betriebsbedingungen und technischen Auflagen für die Verbrennung von Abfällen fest.⁵⁰ Die Grenzwerte für Emissionen aus Verbrennungsanlagen in die Luft sind im Anhang V dieser Richtlinie definiert. Die Anforderungen der EU-Richtlinie 2000/76/EG wurden in Deutschland durch eine Novelle der 17. BImSchV in nationales Recht umgesetzt.

2.2.2. Nationales-Immissionsschutzrecht

Mit dem Ziel vor schädlichen Umwelteinwirkungen zu schützen und darüber hinaus dem Entstehen schädlicher Umwelteinwirkungen vorzubeugen, findet auf nationaler Ebene das Bundes-Immissionsschutzgesetz seine Anwendung.⁵¹ Energetische Verwertungsanlagen, welche als Brennstoffe Abfälle und Ersatzbrennstoffe einsetzen, bedürfen eine Genehmigung nach dem Bundesimmissionsgesetz und müssen die hiermit verbundenen strengen Anforderungen hinsichtlich staubförmiger und gasförmiger Emissionen erfüllen. Diese Anforderungen sind in der TA-Luft⁵² und der 17. BImSchV⁵³ festgelegt.⁵⁴ Emissionsrelevante Anforderungen an Verbrennungsanlagen werden in § 5 der 17. BImSchV durch die Festlegung von Emissionsgrenzwerten definiert.

Neben der 17. BImSchV und der TA-Luft findet im deutschen Immissionsrecht für Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen die 13. BImSchV ihre Anwendung. In Tabelle 2.1 sind die nationalen immissionsschutzrechtlich relevanten Grenzwerte gegenübergestellt. Die Tabelle zeigt, dass die Anforderungen der 17. BImSchV bezüglich

⁴⁸vgl. [BGS e.V., 2007, S.1]

⁴⁹vgl. [Flamme und Terhorst, 2008, S.1]

⁵⁰vgl. [Richtlinie 2000-76-EG, 2000, s. 2 ff.]

⁵¹vgl. [BImSchG, 2010, §1]

⁵²vgl. [TA-Luft, 2002, S. 10 ff.]

⁵³vgl. [17. BImSchV, 2009, S.9 ff.]

⁵⁴vgl. [Martens, 2011, S.304]

Tabelle 2.1.: Emissionsgrenzwerte für Feuerungsanlagen und Abfallverbrennungsanlagen in Deutschland

Emissionsart	Verbrennungsanlagen für Abfälle 17. BImSchV [mg/m ³]	Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe >50 MW 13. BImSchV [mg/m ³]	Feuerungsanlagen für feste Brennstoffe <50 MW TA-Luft [mg/m ³]
	max. zulässiger Tagesmittelwert	max. zulässiger Tagesmittelwert	max. zulässige Massenkonzentration
Staub	10	20	20
C (organische Stoffe)	10		50
HCL (anorganisches Cl)	10		
HF (anorganisches F)	1		
SO ₂ (SO ₃)	50	350*...850	350*...1000
NO ₂ (NO _x)	200	200*...400	300*...400
Hg (Hg-Verbindungen)	0,03	0,03	0,05
CO	50	150...200	150
	max zul. Mittelwert über die jeweilige Probenahmezeit	max zul. Mittelwert über die jeweilige Probenahmezeit	
∑ Cd, Tl	0,05	0,05	
∑ Sb, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, V, Sn	0,5	0,5	
Dioxine, Furane	0,1 ng/m ³	0,1 ng/m ³	0,1 ng/m ³

* Die niedrigeren Werte gelten für Biobrennstoffe bzw. Wirbelschichtfeuerung

der Grenzwerte von Emissionsfrachten für Anlagen zur energetischen Verwertung von Abfällen, deutlich anspruchsvoller sind, als die für Großfeuerungsanlagen und Kraftwerke, welche durch die 13. BImSchV⁵⁵ sowie die TA-Luft vorgeschrieben sind.

2.3. Normung von Ersatzbrennstoffen

2.3.1. Europäische Normung

Eine Europäische Norm wird von einer der europäischen Organisationen CEN, CE-NELEC oder ETSI angenommen und mit der Verpflichtung verbunden, auf nationaler Normungsebene übernommen zu werden. Daraufhin wird die jeweilige national entgegenstehende Normen zurückgezogen⁵⁶.

Eine Übersicht der europäischen Normungsaktivitäten für die Charakterisierung von Abfällen, festen Bio-Brennstoffen und festen Sekundärbrennstoffen ist in Tabelle 2.2 dargestellt. Für die vorliegende Aufgabenstellung, der Entwicklung eines QS-Systems für Ersatzbrennstoffe aus heterogenen Siedlungsabfällen, ist die Normungsarbeit des technischen Komitees (CEN/TC 343) von besonderem Interesse. Das CEN/TC 343 wurde im Jahr 2002 gegründet, da durch einen steigenden Einsatz von Ersatzbrennstoffen in Verbrennungsanlagen Handlungsbedarf bestand. Zu diesem Zeitpunkt existierten nahezu ausschließlichen Normen zur Bestimmung von Eigenschaften der Pri-

⁵⁵vgl. [13. BImSchV, 2009, S.5 ff.]

⁵⁶vgl. [DIN, 2011]

märbrennstoffe wie z. B. Kohle. Es war erforderlich, die Normungsaktivitäten auf Ersatzbrennstoffe auszuweiten. Seit Mai 2002 arbeitet, parallel zu dem technischen Komitee 343, ein Spiegelgremium⁵⁷ beim Deutschen Institut für Normung e. V. (DIN).⁵⁸ Insbesondere die Normungsarbeiten der dritten Arbeitsgruppe (WG 3) des technischen Komitees 343 sind für die weiteren Untersuchungen von Bedeutung. Aus diesem Grund wird die Arbeitsgruppe nachfolgend kurz vorgestellt.

Tabelle 2.2.: Übersicht der europäischen Normungsaktivitäten für die Charakterisierung von Abfällen, festen Bio-Brennstoffen und festen Sekundärbrennstoffen⁶⁰

CEN/TC 292 Characterisation of waste		CEN/TC 335 Solid biofuels		CEN/TC 343 Solid recovered fuels	
WG 1	Sampling techniques for waste	WG 1	Terminology, Definitions and descriptions	WG 1	Terminology and Quality Assurance
WG 2	Leaching test procedures	WG 2	Fuel specifications, classes and quality assurance	WG 2	Fuel Specifications and classes
WG 3	Parameters related to species soluble in mineral acid or water- Analysis and digestion methods	WG 3	Sampling and sample reduction	WG 3	Sampling, sample reduction and supplementary test methods
WG 4	Terminology	WG 4	Physical and Mechanical Test Methods	WG 4	Physical/ Mechanical Tests
WG 5	Analysis of waste. Selected groups parameters	WG 5	Chemical Test Methods	WG 5	Chemical Tests
WG 6	Basic characterization tests for leaching behaviour				
WG 7	Characterization of waste Ecotoxicological properties				
WG 8	Waste from the extractive industry				

In den publizierten Normen der WG 3 sind Methoden zur Probenahme⁶¹ und Probenvorbehandlung⁶² festgelegt. Des Weiteren ist die Bestimmung des biogenen Anteils in Ersatzbrennstoffen ein Tätigkeitsschwerpunkt der Arbeitsgruppe. Hierzu wurde u. a. eine technische Spezifikation für die Vorgehensweise bei der Bestimmung des biogenen Anteils unter Anwendung des chemischen Analyseverfahrens der Selektiven Aufschlussmethode erstellt. Bei der Verwendung dieser Methode besteht die Möglichkeit, den biogenen Anteil bezogen auf die Masse, den Heizwert oder den Kohlenstoffgehalt zu bestimmen⁶³. Als alternatives Analyseverfahren wurde darüber hinaus die 14 C-Methode mit in das Normungsprogramm aufgenommen.⁶⁴

Zur Bestimmung der jeweiligen Schwermetallgehalte in Ersatzbrennstoffen existieren europäisch genormte Analyseverfahren. Eine strukturierte Auflistung der relevanten europäischen Normen (EN) kann den Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysevorschriften des BGS e. V. entnommen werden.⁶⁵

⁵⁷deutsches Spiegelgremium des CEN/TC 343 (NA 062-05-83 AA Arbeitsausschuss Sekundärbrennstoffe)

⁵⁸vgl. [Flamme und Bender, 2009, S.5]

⁶⁰vgl. [CEN, 2011]

⁶¹vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm]

⁶²vgl. [DIN EN 15443:2009]

⁶³vgl. [DIN CEN/TS 15440:2006 , Vornorm]

⁶⁴vgl. [DIN CEN/TR 15591:2007 , Technische Regel]

⁶⁵vgl. [BGS e.V., 2008b, S.14]

2.3.2. Nationale Normung

Im Anwendungsfeld der instrumentellen Analyse von Ersatzbrennstoffen finden zudem national genormte Analysenmethoden, wie beispielsweise die DIN 51900⁶⁶ zur Bestimmung des Brennwertes oder die DIN 51719⁶⁷ zur Bestimmung des Aschegehaltes, ihre Anwendung. Für das Vorgehen bei der Probenahme-, Probenvorbehandlung und Probenvorbereitung von abfallstämmigen Brennstoffen existieren neben der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten europäischen Normung, welche vom DIN e. V. in nationale Normung übernommen wurde, keine gesonderten nationalen Normungsvorschriften.

2.4. Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen

2.4.1. Allgemein

An die HWRFen für den Einsatz in der Monoverbrennung werden, wie auch für Sekundärbrennstoffen für den Einsatz in der Mitverbrennung, Anforderungen an die Qualität der Brennstoffe gestellt. Im vorausgehenden Kapitel wurde beschrieben, dass sich bei der Herstellung von Sekundärbrennstoffen das Qualitätssicherungssystem der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V., mit den Festlegungen gemäß RAL-GZ 724, etabliert hat. Für heizwertreiche Fraktionen sind diese Regelungen aufgrund der geringeren Aufbereitungstiefe und insbesondere der hierdurch bedingten deutlich höheren Korngrößen nicht anwendbar.⁶⁸ Das Qualitätssicherungskonzept muss für den Anwendungsfall der HWRF modifiziert werden. Die Randbedingungen hierzu sind anlagenspezifisch technische, genehmigungsrechtliche und betriebswirtschaftliche Vorgaben, unter denen der Brennstoff individuell abgestimmt und qualitätsgesichert werden muss.⁶⁹

Tabelle 2.6 zeigt die erforderlichen Prozessschritte eines Qualitätssicherungssystems für heizwertreiche Fraktionen. Den unterschiedlichen Arbeitsschritten wurden die zugehörigen maximalen Abweichung vom Erwartungswert, welche aus der einschlägigen Fachliteratur bekannt sind, zugeordnet. Da der wahre Wert der analysierten Inhaltsstoffe in heizwertreichen Fraktionen unbekannt bleibt, ist grundsätzlich zu empfehlen, in diesem Zusammenhang nicht von Fehlern, sondern von Unsicherheiten oder Abweichungen zu sprechen.⁷⁰

⁶⁶vgl. [DIN 51900-2:2003]

⁶⁷vgl. [DIN 51719:1997]

⁶⁸vgl. [Flamme, 2009, S.87]

⁶⁹vgl. [Flamme und Bender, S.1]

⁷⁰vgl. [Küster und Thiel, 2008, S.S.299]

⁷⁶vgl. [Rasemann, 1999a, S.244 ff.]

⁷⁶vgl. [Sansoni, 1986, S.584]

⁷⁶vgl. [Sansoni u. a., 1981, S.229 f.]

Tabelle 2.3.: Maximale Abweichungen der einzelnen Arbeitsschritte bei der Qualitätssicherung^{74 75 76}

Arbeitsschritt	Bemerkung	max. Abweichungen vom EW [% des Stoffwertes]
Probenahme	Gezogene Probe soll den Durchschnitt der am Probenahmeort vorliegenden Grundgesamtheit repräsentieren	bis zu 1000 % aus ruhendem Haufwerk
Probenvorbehandlung und Probenvorbereitung	Herstellung der Analyseprobe durch: Zerkleinerung, Homogenisierung, Teilung und Aufschluss	100 % - 300 %
Instrumentelle Analyseverfahren	Festlegung einer Methode, Messung in der Nähe der Bestimmungsgrenze	2 % - 20 %
Datenauswertung	z. B. durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes bei wenigen Analysen mit großer Streuung durch Nichtbeachtung der Verteilung; Teststärke/ Power	bis zu 50 %

2.4.2. Probenahme

Anforderungen

Die Probenahme hat zum Ziel, der zu untersuchenden Grundmenge einen definierten Anteil zu entnehmen, welcher zur Ermittlung charakteristischer Parameter geeignet ist. Eine Probe ist zur Ermittlung charakteristischer Parameter geeignet, wenn sie repräsentativ für die zu untersuchende Grundmenge ist. Die hohe Anforderung der Probenahme besteht darin, diese Repräsentativität gewährleisten zu können. Pierre Gy definiert eine Probe als repräsentativ, wenn sie die Eigenschaft der Akkuratess oder Erwartungstreue sowie der Reproduzierbarkeit besitzt.^{77 78} Nach Rasemann sind die Anforderungen an eine repräsentative Probenahme erfüllt, wenn die Probe die folgenden Eigenschaften aufweist:⁷⁹:

- **genau** - Die Messunsicherheit aller Arbeitsläufe der Probenahme und Untersuchung ist nicht größer als vorgegeben.
- **reproduzierbar** - Eine Wiederholung der Probenahme und Untersuchung unter vergleichbaren Bedingungen ergibt statistisch identische Messergebnisse. D.h., ihre Wahrscheinlichkeitsverteilung reproduziert sich bei der Wiederholung
- **systematisch unbeeinflusst** - Sie besitzt keine systematische Messabweichung.
- **richtig** - Genau und ohne systematische Messabweichungen.

⁷⁷vgl. [Gy, 1998, S. xii]

⁷⁸vgl. [Gy, 1998, S.23 ff.]

⁷⁹vgl. [Rasemann, 2005b, S. 603 ff.]

- **zuverlässig** - Ein jeweils geeignetes, von Zielstellung, Problemplan und gewählter Auswertungsvorschrift abhängiges Risiko ist nicht größer als ein Vorgabewert.

Die Probenahme ist insbesondere im Tätigkeitsfeld der Abfallanalytik, wegen der hohen Fehleranfälligkeit aufgrund stark heterogener Grundgesamtheiten, eine anspruchsvolle Herausforderung.⁸⁰ Allgemein gesagt, ist die Existenz von Probenahmefehlern auf die Inhomogenität einer Grundgesamtheit zurückzuführen. Hierbei wird der Probenahmefehler als die Differenz der wahren Stoffkonzentration der Grundgesamtheit zur Stoffkonzentration der entnommenen Probe definiert.⁸¹ Der Probenahmefehler betrüge folglich null, wenn die gesamte Grundgesamtheit als Probe entnommen wird. Ist der effektive Probenumfang hingegen zu gering dimensioniert, ist der aufgrund der ausgeprägten Heterogenität von heizwertreichen Fraktionen resultierende Probenahmefehler hoch. In einem solchen Fall, der vorausgehenden falschen Probenahme, wird eine noch so genaue instrumentelle Analyse ad absurdum geführt.^{82 83} Angewandt auf die Analytik von Abfällen sind die Messwerte aus der Qualitätssicherung praktisch als die Ergebnisse der Probenahme⁸⁴ und Probenvorbehandlung aufzufassen. Pierre Gy beschreibt den Zusammenhang der Unsicherheiten, in der dargestellten Prozessabfolge bei der Qualitätssicherung, als eine Prozesskette mit der Probenahme als das schwächste Glied.

Da eine repräsentative Probenahme bei heterogenen festen Abfallgemischen i. d. R. nur mit hohem Aufwand möglich ist, empfiehlt die Länder-Arbeitsgemeinschaft für Abfall die Verwendung des Terminus technicus einer "abfallcharakterisierenden Probenahme" bzw. einer "abfallcharakterisierenden Probe" zu verwenden⁸⁵.

Verfahrensvarianten

Die konventionellen Probenahmeverfahren, im Anwendungsfall der Probenahme von abfallstämmigen Brennstoffen, sind in Tabelle 2.4 dargestellt. Grundsätzlich werden die Verfahren in die Probenahme aus ruhenden Abfällen, Probenahme aus bewegten Abfällen und Probenahme aus Transportfahrzeugen sowie verpackten Materialien differenziert. Hinsichtlich der Repräsentativität von Probenahmeverfahren liefert die CEN/TS 15442 ein Verfahrensranking. Für die praktische Anwendung schreibt die Norm vor, dass der Einsatz des maximal repräsentativen Probenahmeverfahrens obligatorisch ist. Ein weniger repräsentatives Verfahren darf ausschließlich dann gewählt werden, wenn ein repräsentatives Verfahren in der bestehenden Situation nicht anwendbar ist. In der europäischen Norm sind die mechanische Probenahme aus dem Fallstrom, gefolgt von der mechanischen Probenahme von einem laufenden Förderband, als die repräsentativsten Probenahmeverfahren festgeschrieben.⁸⁶

⁸⁰vgl. [Flamme, 2001, S.55]

⁸¹vgl. [Geelhoed und Glass, 2001, S.325 ff.]

⁸²vgl. [Rasemann und Herbst, 1999, S.15]

⁸³vgl. [Rasemann, 1999b, S.11]

⁸⁴vgl. [Rasemann, 2005a, S.406]

⁸⁵vgl. [LAGA, 2001, S.8]

⁸⁶vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm, S.16]

Die in Tabelle 2.4 abgebildeten Probenahmeverfahren werden nachfolgend kurz skizziert. Hierbei wird auf die bereits in der Praxis umgesetzten Verfahren zur Probenahme von HWRFen eingegangen. Für eine detaillierte Verfahrensbeschreibung der in Tabelle 2.4 dargestellten Probenahmeverfahren wird an dieser Stelle auf die LAGA PN 98 verwiesen.

Tabelle 2.4.: Verfahrensvarianten der Probenahme nach LAGA⁸⁷

Probenahmeverfahren	Bemerkung
Probenahme aus ruhenden Abfällen (Haufwerksbeprobung) <ul style="list-style-type: none"> - Beprobung von Haufwerken - Beprobung nach Ausbreitung der Haufwerke / Mieten - Probenahme von Einzelproben direkt vom Greifer 	Der Schüttvorgang ist i.d.R. mit einer Entmischung nach Korngröße, Konform, Dichte und dem Wassergehalt verbunden Evtl. schichtiger Aufbau sowie Heterogenitäten können leichter erkannt werden
Probenahme aus bewegten Abfällen <ul style="list-style-type: none"> - Probenahme aus kontinuierlich fallenden Abfallstrom - Probenahme vom laufenden Band 	Dieser Probenahmeart ist in einer Produktionsanlage gegenüber der Probenahme aus ruhenden Abfällen zu bevorzugen. (größere Materialhomogenität)
Probenahme aus Transportfahrzeugen und verpackten Materialien <ul style="list-style-type: none"> - Probenahme aus LKW/ Eisenbahnwaggon - Probenahme aus Big Bag, Fass, Trommel, Gebinde 	Neben Veränderungen durch Verflüchtigung und Auslaugung kann es hier verstärkt zu Entmischungseffekten sowohl bei unterschiedlichen Korn- und Stückgrößen als auch in der Dichte kommen Die Probenahme aus dem Transportfahrzeug ist nur bei ausreichend homogenem, feinkörnigem Material <10 mm möglich. Bei grobkörnigem Material >10 mm soll die Probenahme nur während des Auf- und Abladens durchgeführt werden.

Grundsätzlich ist die Probenahme aus bewegten Abfällen die zu bevorzugende Verfahrensvariante. Bei der Probenahme aus ruhenden Abfällen sowie aus Transportfahrzeugen und verpackten Materialien besteht die Gefahr einer suboptimalen Probenahme, resultierend durch Entmischungseffekte, hervorgerufen z. B. beim Schüttvorgang oder durch die Vibrationen beim Transportvorgang. Die Prozesse bei der Entmischung sind komplex und nicht quantitativ vorausberechenbar. Der Entmischungsprozess erfolgt primär nach Partikelgröße, Partikeldichte, Form und Oberflächenrauigkeit der Schüttgüter⁸⁸. Verschiedene Schwermetallfraktionen sind beispielsweise überwiegend im Feinkorn vorzufinden, hochkalorische Bestandteile reichern sich primär im Grobkorn der Brennstoffe an. Spiegelt eine Probe die Partikelverhältnisse der Grundmenge nicht repräsentativ wieder, führt dies zu hohen Abweichungen der Analyseergebnisse.⁸⁹ Die Entmischungseffekte sind hinsichtlich

⁸⁷ vgl. [LAGA, 2001, S.27 ff.]

⁸⁸ vgl. [Schulze, 2009, S.391]

⁸⁹ vgl. [Ketelhut, 2008, S.25]

dem Ziel einer leistungsstarken Qualitätssicherung als problematisch zu bewerten, da sie die Qualitätsergebnisse mit systematischen Fehlern behaftet. Über das quantitative Ausmaß dieser systematischen Abweichungen liegen für den konkreten Anwendungsfall derzeit noch keine wissenschaftlichen Erkenntnisse vor.

Praktische Anwendung, bei der Qualitätssicherung von HWRFen, finden Probenahmeverfahren aus allen der drei beschriebenen Kategorien. Die Probenahme in EBS-Aufbereitungsanlagen erfolgt in der Regel manuell, wie auch mechanisch aus dem kontinuierlich fallenden Abfallstrom oder vom laufenden Band. Die Voraussetzungen für eine repräsentative Probenahme sind in den EBS-Aufbereitungsanlagen somit bestmöglich erfüllt. Bei Verwertungsanlagen kommen Verfahren der Kategorien: Probenahme aus ruhenden Abfällen und Probenahme aus Transportfahrzeugen zum Einsatz. Beispielsweise können hier die Probenahmeverfahren mit einem Greifer oder einem Schneckenförderer genannt werden, welche nachfolgend skizziert werden.

- Greifer: Die Probenahme erfolgt aus dem Haufwerk des angelieferten Ersatzbrennstoffes. Zu diesem Zweck wird eine separate Anlieferungsbox für die Probenahme reserviert. Eine Entnahme der Probe wird über den Greifer des Annahmehunkers durchgeführt.
- Schneckenförderer: Der Schneckenförderer wird in den fallenden Brennstoffstrom beim entladend des Walking-Floor-LKWs eingeschwenkt. Der Brennstoffstrom wird über den gesamten Längsschnitt beprobt. Das Gerät befindet sich im Annahmehunker des Kraftwerkes und ist dort fest installiert. Mit diesem Verfahren ist es möglich, kontinuierlich und ohne Zeitverzug über den gesamten Entladevorgang eine Probe zu entnehmen.

Bestimmung des effektiven Probenumfangs

In den vorausgehenden Abschnitten ist die besondere Komplexität und der damit verbundene hohe Anspruch an die Probenahme von heizwertreichen Fraktionen beschrieben worden. Es wurde der Begriff einer repräsentativen Probenahme definiert und die hohe Abhängigkeit dieser, mit der Festlegung des effektiven Probenumfangs erläutert. In diesem Abschnitt wird detaillierter auf die zu diesem Zweck entwickelten Berechnungsmethoden eingegangen.

Die Voraussetzung einer repräsentativen Probe ist, dass ein effektiver Probenumfang gewählt wird, bei dem sich der Massenanteil der Grundgesamtheit innerhalb einer zuvor definierten Fehlertoleranzgrenze, repräsentativ in der Probe wiederfindet. Folglich ist es erforderlich, dass sich der effektive Probenumfang nach den Merkmalsträgern richtet, die maßgeblich die Konzentration eines Merkmals in der Grundgesamtheit beeinflussen. Die Größe des erforderlichen Umfangs muss sich daher nach der Verteilung des Analyten in den Merkmalsträgern einer Grundgesamtheit richten. Beispielsweise konzentrieren sich vorwiegend Schwermetalle in bestimmten Abfallstoffen mit geringem Massenanteil, wohingegen beispielsweise der Chlorgehalt homogener im Massenstrom verteilt ist. Bei der Bestimmung eines geeigneten effektiven

Probenumfanges ist daher die Streuung eines Merkmals in der Grundgesamtheit des zu beprobenden Materials von Bedeutung.⁹⁰ Demzufolge ist bei gleichem Anspruch an die Messgenauigkeit, für die Analyse des Chlorgehaltes ein geringerer effektiver Probenumfang erforderlich, als bei der Bestimmung von bestimmten Schwermetallgehalten.⁹¹

Unter der Voraussetzung eines geeigneten effektiven Probenumfanges kann die Streuung und damit das Konfidenzintervall von Messwerten, sowie der normierte Variationskoeffizient, mit einer gewählten statistischen Sicherheit, berechnet werden^{92 93}. Die bei der Bestimmung des effektiven Probenumfanges gewählte Fehlertoleranz nimmt direkten Einfluss auf die Spanne des Vertrauensbereiches der Messergebnisse der Qualitätssicherung. In den nachfolgenden Abschnitten sind die existierenden Methoden zur Bestimmung des erforderlichen effektiven Probenumfanges skizziert.⁹⁴

Ketelhut zeigte, dass sich die nach verschiedenen Berechnungsverfahren ermittelten mindestens erforderlichen effektiven Probenumfänge signifikant unterscheiden.⁹⁵

Richtlinie zur einheitlichen Abfallanalytik Sachsen

Die Richtlinie dient der Vereinheitlichung der Durchführung von Untersuchungen der Zusammensetzung und Masse fester Abfälle. Abhängig von der relativen maximalen Zufallsabweichung, ausgedrückt durch den Koeffizienten $\delta_{\hat{\Theta},r}$, wird ein Stichprobenumfang n ermittelt. Zur Berechnung des Stichprobenumfanges sind neben der festzulegenden Genauigkeitsanforderung Kenntnisse über den Umfang und die Beschaffenheit der Grundgesamtheit erforderlich. Die Parameter der Grundgesamtheit sind zur Berechnung des Probenumfanges ausreichend genau zu schätzen.⁹⁶

$$n = \left(\frac{t_{\alpha,n-1} * v}{\delta_{\hat{\Theta},r}} \right)^2 \quad (2.1)$$

- n = Anzahl der Einzelproben [-]
- $t_{\alpha,\nu}$ = Student Faktor mit dem Signifikanzniveau α und ν FG
- α = Signifikanzniveau
- v = Varianzkoeffizient
- $\delta_{\hat{\Theta},r}$ = Koeffizient der relativen maximalen Zufallsabweichung

Die Anzahl der Einzelproben n ist eine dimensionslose Größe. Der effektive Probe-

⁹⁰vgl. [Welz und Sperling, 1999, S.239]

⁹¹vgl. [Rotter u. a., 2003, S.441]

⁹²vgl. [Uerkvitz und Goetz, 1997, S.621 f.]

⁹³vgl. [Bauer und Brunner, 1996, S.20]

⁹⁴vgl. [Ketelhut, 2010, S.2 ff.]

⁹⁵vgl. [Ketelhut, 2010, S.4]

⁹⁶vgl. [LfUG, 1998, S.66 ff.]

umfang ermittelt sich aus der Anzahl der Einzelproben n multipliziert mit dem effektiven Umfang einer Einzelprobe. Ein effektiver Umfang einer Einzelprobe ist die kleinste Einheit (i.d.R. ein Volumen), welches der Grundmenge als Einzelprobe entnommen wird.

Das Modell von Herbst (IQS-Freiberg)

Das Institut für Qualitätssicherung von Stoffsystemen Freiberg e. V. hat die Erfahrungen mit der Probenahme aus heterogenen Stoffsystemen in der Umweltanalytik, über viele Jahre gesammelt und in einem Handbuch zusammengefasst. In diesem Werk wird das Probenahmemodell von Herr Dr. Herbst vorgestellt, welches auf der Grundlage der Partikelmassenverteilung basiert.⁹⁷ Das Modell von Gy beruht hingegen auf der Partikelgrößenverteilung und weiteren Kenntnissen über die Grundgesamtheit um die Partikelmasse zu berechnen. Aufgrund der Heterogenität von Ersatzbrennstoffen, zurückzuführen auf die teilweise grobstückigen, faserigen, klebrigen, verknäulten und ähnlich beschaffenen Materialien mit komplizierter Geometrie und Zusammensetzung, hat sich gezeigt, dass das Modell von Gy in diesem Bereich nicht anwendbar ist.⁹⁸

Die allgemeine Voraussetzung für ein eigenständiges Probenahmemodell ist es, die Partikelmassen und Verteilungen zu bestimmen und Gesetzmäßigkeiten durch mathematische Zusammenhänge zu beschreiben. Aus diesen Zusammenhängen werden Parameter für die Probenahme abgeleitet. Der minimal erforderliche effektive Probenumfang nach Herbst wird in Abhängigkeit der Stoffkonstante V_j sowie der Vorgabe zur Vertrauenswahrscheinlichkeit β und der maximalen zulässigen Abweichung der Mittelwerte zum wahren Gehalt ϵ geschätzt.⁹⁹

$$M_\alpha \geq V_j * \frac{t_{\alpha,\nu}^2}{\epsilon_0^2} \quad (2.2)$$

- M_α = minimaler effektiver Probenumfang
- V_j = Stoffkonstante
- $t_{\alpha,\nu}$ = Student Faktor mit dem Signifikanzniveau α und ν FG
- ϵ_j^2 = Maximale zulässige Abweichung zum wahren Gehalt

Die Bedingungen bei der Probenahme, welche auch als Probenahmefaktor bezeichnet werden, finden durch den Parameter δ Einfluss in die Berechnungsformel. Die Stoffkonstante V_j repräsentiert den stoffabhängigen Einfluss der Teilchenmassenverteilung und ein Vorwissen oder eine Vorabschätzung über Komponentenanteile der interessierten Stoffkomponenten. Nachfolgend ist die Berechnungsformel für den

⁹⁷vgl. [Rasemann, 2005b, S.13 ff.]

⁹⁸vgl. [Rasemann, 2005a, S.429]

⁹⁹vgl. [Herbst, 2002, S.98 ff.]

Wert der Stoffkonstanten V_j dargestellt.¹⁰⁰

$$V_j = p_A^2 * \frac{16s_M^2}{(\delta - 1)^2 \widehat{M}} * f \quad (2.3)$$

- p_A^2 = Gehalt des gesuchten Parameters, wenn unbekannt $p_A^2 \equiv 1,0$
 s_M^2 = Varianz der Stückmassenverteilung
 δ = Faktor zur Begrenzung der maximalen Probemasse $\delta > 1,0$
 \widehat{M} = Erwartungswert für den Mittelwert der Stückmassenverteilung
 f = 1 für alle anderen Fälle

IAE Leoben

Die Grundlage der statistischen Berechnung des Stichprobenumfangs nach Methode der IAE Leoben ist die europäische Norm zur „Charakterisierung- und Probenahme von Abfällen“¹⁰¹, welche von der Arbeitsgruppe 1 des CEN/TC 292 entwickelt wurde.

$$M_\alpha = \frac{\pi}{6} * d_{95}^3 * \rho * g * \frac{1 - p}{v_p^2 * p} \quad (2.4)$$

- d_{95} = Nominelle Siebgröße eines Partikels [cm]
 ρ = Schüttdichte des Materials [kg/m^3]
 g = Korrekturfaktor Dimension $0,25 < g < 1,00$
 p = Anteil der Merkmalsträger üblicherweise (0,02;0,10)
 v = Variationskoeffizient

Die Formel ist aus der Binomialstatistik abgeleitet und berechnet die Anzahl der Teilchen, welche man entnehmen muss, um mit einem gewählten Variationskoeffizienten den Anteil von Merkmalsträgern p in einer Probe zu haben.¹⁰²

CEN/TS 15442

In der CEN/TS 15442 wurde ein detailliertes Berechnungsverfahren zur Ermittlung des mindestens erforderlichen effektiven Probenumfangs für die Probenahme von Ersatzbrennstoffen festgelegt. Der Umfang ist hier als ein Mindestmaß der Probe bei der Probenahme, Probenvorbehandlung und Probenvorbereitung, welches im Hinblick auf die Beibehaltung der Repräsentativität erforderlich ist, definiert.¹⁰³

¹⁰⁰vgl. [Herbst, 2002, S.96]

¹⁰¹vgl. [DIN EN 14899:2005]

¹⁰²vgl. [Prochaska u. a., 2004, S.20]

¹⁰³vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm, S.35 ff.]

$$m_m = \frac{\pi}{6 + 10^9} + d_{95}^3 * f * \lambda * g * \frac{1 - p}{v^2 * p} \quad (2.5)$$

- m_m = Masse des effektiven Probenumfanges im Lieferzustand [kg]
 d_{95} = Nominelle Siebgröße eines Partikels
 f = Formfaktor [mm^3/mm^3]
 λ = Mittlere Partikeldichte im Lieferzustand [kg/m^3]
 g = der Korrekturfaktor für die Verteilung der Partikelgröße
 p = der Anteil der Partikel mit einer bestimmten Eigenschaft [kg/kg]
 v = der Variationskoeffizient in diesem Fall gleich 0,1

Neben der Bestimmung des effektiven Probenumfanges enthält die Norm Berechnungsmethoden zur Ermittlung des effektiven Umfanges einer Einzelprobe. Hier ist zu beachten, dass das Produkt des effektiven Umfanges einer Einzelprobe und der Anzahl der Einzelproben größer als der effektive Probenumfang ist. Nachfolgend ist die Bestimmung des Umfanges für die mechanische Probenahme aus einem Fallstrom in Gleichung 2.6, sowie für die Probenahme aus ruhenden Partien oder aus Fahrzeugen in Gleichung 2.7 exemplarisch dargestellt.

Mechanische Probenahme aus einem Fallstrom: Unter der Voraussetzung, dass die Breite der Einzelprobe mindestens dem dreifachen der nominellen Siebgröße d_{95} der Grundgesamtheit entspricht und diese größer als 3 mm ist, wird der Mindestumfang einer Einzelprobe mittels der nachfolgenden Gleichung 2.6 berechnet.

$$m_i = \varnothing_d * \frac{b}{v_c} \quad (2.6)$$

- m_i = Masse des Einzelprobenumfangs [kg]
 \varnothing_d = Fallstrom [kg/s]
 b = Breite der Einzelproben [m]
 v_c = Geschwindigkeit des Sammelbehälters durch den Fallstrom [m/s] ($\leq 0,6$)

Probenahme aus ruhenden Partien oder aus Fahrzeugen: Das Volumen des effektiven Einzelprobenumfangs muss mindestens dem dreifachen der nominellen Siebgröße d_{95} entsprechen. Zur Bestimmung der Masse des effektiven Einzelprobenumfangs für feste Brennstoffe mit einer nominellen Siebgröße d_{95} größer als 3 mm ist die nachfolgende Gleichung zu verwenden.¹⁰⁴

$$m_m = 2,7 * 10^{-8} * d_{95}^3 * \lambda_b \quad (2.7)$$

m_m = Masse des Einzelproben-Mindestumfangs [kg]
 λ_b = Schüttdichte des Materialstromes [kg/m^3]

QS-Systeme zur Probenahme

Der vorausgehende Abschnitt hat die verschiedenen Methoden zur Berechnung eines mindestens erforderlichen effektiven Probenumfangs beschrieben. Es wurde dargestellt, dass der erforderliche Probenumfang von der Struktur der Merkmalsträger in der Grundgesamtheit und somit von der Verteilung des zu bestimmenden Analyten im Ausgangsmaterial abhängig ist.¹⁰⁵ Dies zeigt, dass der Vertrauensbereich und damit die Aussagesicherheit der Qualitätssicherung für die einzelnen Parameter massiv divergiert. In den bestehenden Qualitätssicherungssystemen findet diese Erkenntnis derzeit noch keine Berücksichtigung, da die Ermittlung einer Aussagesicherheit kein Bestandteil der QS-Systeme ist. Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass für unterschiedliche Merkmale bei unterschiedlichen Produktionsbetriebe, welche z. B. auf Basis verschiedener Input-Zusammensetzungen unterschiedliche Brennstoffqualitäten produzieren, signifikant unterschiedliche effektive Probenumfänge erforderlich sind, um bei der Qualitätssicherung eine gleichartige Aussagesicherheit über die Merkmalsausprägungen zu erhalten. Vorstellbar wäre beispielsweise ein dynamisches System, welches Abhängig von der Aussagesicherheit der Messungen, fortlaufend den erforderlichen Probenumfang a posteriori ermittelt. Tabelle 2.5 zeigt eine Übersicht ausgewählter Regelwerke zur Probenahme und stellt die jeweils festgelegten Probenumfänge und Probenanzahl dar.

Die Richtlinie PN 98 der LAGA findet zur physikalischen- und chemischen Untersuchung für die Charakterisierung von Abfällen ihre Anwendung. Die in Tabelle 2.5 dargestellten Probenumfänge, welche in Abhängigkeit der maximale Korngröße zu ermitteln sind, weisen auf die Problematik einer Beprobung von HWRF nach der Richtlinie PN 98 hin. Heizwertreiche Fraktionen die einer energetischen Verwertung in der Monoverbrennung zugeführt werden, überschreiten üblicherweise Korngrößen von 120 mm. Nach den Regelungen der Richtlinie PN 98 wären hier alle Einzelproben ggf. mittels einer Sortieranalyse separat zu untersuchen. Aufgrund der hohen

¹⁰⁴vgl. [DIN CEN/TS 15442:2006 , Vornorm, S.41]

¹⁰⁵vgl. [Rotter u. a., 2003, S.440]

¹⁰⁷vgl. [LAGA, 2001, S.27 ff.]

¹⁰⁷vgl. [BGS e.V., 2007, S.999]

Tabelle 2.5.: Übersicht der Parameter ausgewählter Regelwerke zur Probenahme^{106 107}

Vorschrift/ Quelle	Probenahmeverfahren	eff. Einzel- bzw. Probenumfang	Anzahl der Proben
RAL Arbeitshilfe HWR Fraktionen	HWRF Die Probenahme erfolgt in der Aufbereitungsanlage aus einem Outputstrom (Fallstrom)	<u>Korngröße ≤ 200 [mm]</u> - EP ≥ 25 Liter - MP ≥ 500 Liter <u>Korngrößen > 200 [mm]</u> - EP ≥ 50 Liter - MP ≥ 1000 Liter	Die Probenanzahl ist zwischen den Vertragspartnern zu regeln
LAGA	allg. fester Abf.	- <u>50 ≤ Korngröße ≤ 120 [mm]</u> - EP ≥ 10 Liter - SP ≥ 120 Liter <u>Korngröße > 120 [mm]</u> Stück = 1 EP = 1 LP (Sonderfall Siedlungsabfälle: es werden über eine Sortieranalyse Stoffgruppeneinteilungen vorgenommen und anschließend separat beprobt)	Mindestens: - EP je 25 m ³ - 4 * EP = 1 MP (100 m ³) - 3* MP = 1 SP (300 m ³)

Anzahl der Einzelproben und dem damit verbundenen hohen Analysenaufwand, ist das Verfahren der Richtlinie für HWRF nicht anwendbar.^{108 109}

Konkrete Empfehlungen für die Probenahme von heizwertreichen Fraktionen werden in der „Arbeitshilfe - Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen“ von der Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e. V. gegeben. Die Arbeitshilfe berücksichtigt die Regelungen, die in der europäischen Standardisierung für Sekundärbrennstoffe (CEN TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“) erarbeitet und im Rahmen des EU-Projektes QUOVADIS¹¹⁰ validiert wurden. Im Rahmen der Arbeitshilfe ist ein Mindestprobenumfang der Einzelprobe in Anhängigkeit der maximalen Korngröße festgelegt. Die Anzahl der Analysen wird bilateral zwischen den Vertragspartnern vereinbart.

2.4.3. Probenvorbehandlung

Anforderungen

Die Probenvorbehandlung ist ein Verfahrensschritt, welcher alle Verfahren die notwendig sind um aus einer Probe eine Laborprobe herzustellen, beinhaltet. Die Arbeitsschritte der Probenaufbereitung sind u. a. Zerkleinerung, Homogenisierung und das Verjüngen des Probenmaterials. Generell ist im Rahmen der Probenvorbehandlung darauf zu achten, dass keine Elemente des Analyten verloren gehen, aber auch keine Kontaminationen in die Probe eingebracht werden. Da jeder Arbeitsschritt mit

¹⁰⁸vgl. [Danz u. a., 2008, S.89]

¹⁰⁹vgl. [Ketelhut, 2006, S.37]

¹¹⁰vgl. [Vaccaro u. a., 2008]

zufälligen Fehlern behaftet ist und insbesondere die Gefahr systematischer Fehler birgt, muss sichergestellt werden, dass die angewandten Arbeitsschritte und Techniken die zu bestimmenden Merkmalsausprägungen nicht verfälschen. Ziel der Probenvorbehandlung ist es, die zu charakterisierende Mischprobe, repräsentativ in der Laborprobe abzubilden.^{111 112} Um eine hohe Aussagesicherheit der Messergebnisse zu erreichen, muss neben der Grundvoraussetzung einer repräsentativen Probenahme gewährleistet sein, dass durch die Probenvorbehandlung ein vollständiger Transfer der relativen Merkmalsausprägungen in die Laborprobe gewährleistet wird.¹¹³

Verfahrensvarianten der Probenverjüngung

Im Rahmen des Verfahrensschrittes der Probenvorbehandlung ist der Prozess der Probenverjüngung von besonderer Bedeutung, da dieser Prozess hinsichtlich der Fehleranfälligkeit am sensibelsten ist. Nachfolgend wird eine Übersicht über eine Auswahl der gegenwärtig angewandten Methoden gegeben. Bei Abfällen und Recyclingmaterialien neigen die Partikel und Stücke zum Verklumpen, Verfilzen, Verknäulen und Verhaken miteinander, sowie zum Anhaften kleinerer Bestandteile an Größere. Diese Gefahr besteht insbesondere bei hoher Feuchte des Probematerials. Eine Vortrocknung ist im Anwendungsfall der heizwertreichen Fraktionen jedoch nicht praxistauglich, da aufgrund der hohen Massenströme der Aufwand zu hoch ist.

Tabelle 2.6.: Übersicht und Bewertung ausgewählter Methoden zur Probenverjüngung¹¹⁶
117

Verfahren zur Probenverjüngung	Fehlerrobustheit	maximale Korngröße	Bemerkung
Riffelteiler	+	30 mm	erfordert nahezu frei fließende Schüttgüter; Staubentwicklung kann zu Verlusten im feinsten Partikelbereich führen
Aufkegeln und Vierteln mittels Probenkreuz	+	30 mm	erfordert nahezu frei fließende Schüttgüter
Alternierendes Schaufeln von Hand	-	100 mm	eignet sich für klebendes, teilweise untereinander verfilztes Material
Pressbohrmethode			

¹¹¹vgl. [LAGA, 2008, S. 16]

¹¹²vgl. [Geelhoed und Glass, 2001, S.326]

¹¹³vgl. [Marzi u. a., 2009, S.34]

¹¹³vgl. [Rasemann, 2005a, S.475]

¹¹⁷vgl. [Rasemann, 2005a, S.474]

¹¹⁷vgl. [LAGA, 2001, S.24 ff.]

Grundsätzlich empfiehlt die LAGA manuelle Verfahren wie beispielsweise das Vierteln oder fraktionale Schaufeln nur in Fällen anzuwenden, in denen der Riffel- oder Rotationsteiler in entsprechender Größe nicht zur Verfügung stehen und / oder wegen der Materialeigenschaften (z. B. zu große Stückigkeit, Körnung, mangelnde Rieselbarkeit) nicht einsetzbar sind.¹¹⁸

Die Arbeitshilfe für die Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen des BGS e. V. empfiehlt wahlweise eine Probenverjüngung durch die Probenvirtelung oder eine Teilung mit dem Riffelteiler für Material < 30 mm.¹¹⁹

An der Fachhochschule Nordhausen wurde die Pressbohrmethode entwickelt, von der derzeit noch keine Informationen zur Validierung der Methode vorliegen.

Im Anwendungsfall der heizwertreichen Fraktionen sind die Probenumfänge sehr hoch. Es besteht Handlungsbedarf im Rahmen eines Erfahrungsaustausches eine einheitliche Verjüngungstechnik festzulegen und zu validieren. Die Methode welche sich bei der Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen derzeit in der Praxis etabliert hat ist die Probenteilung mittels Riffelteiler oder Viertlung.

2.4.4. Probenvorbereitung

Im Rahmen der Probenvorbereitung erfolgen Arbeitsschritte zur Herstellung einer repräsentativen Analysenprobe aus der Laborprobe. Diese Arbeitsschritte sind das Mischen, Homogenisieren, Teilen, Reduzieren, Trocknen, Sieben ggf. Zerkleinern einer Probe bis die erforderliche Menge zur Analyse vorliegt. Ziel der Probenvorbereitung ist es, eine repräsentative Analysenprobe von näherungsweise 200 ml mit einer Korngröße von < 1 mm zu erzeugen. Aufgrund der hohen Anfälligkeit im Rahmen der Probenahme und Probenvorbehandlung für zufällige und systematische Fehler, haben langjährige Erfahrungswerte gezeigt, dass der Umfang einer Laborprobe großzügig zu bemessen ist. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass im Labor eine effektive Probenvorbereitung erfolgen kann.¹²⁰

An der Technischen Universität Berlin wurde im Rahmen eines AIF Projektes ein Schnelltest zur Analytik von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen entwickelt. Für den Schnelltest wird eine Zerkleinerung im Rahmen der Probenvorbereitung auf < 4 mm empfohlen. Die höhere Heterogenität in der Analyseprobe wird durch eine höhere Analysenprobemasse ausgeglichen.¹²¹ Für die Analyse von Heizwerten wurden Ergebnisse erzielt, welche mit der Kalorimeter Methode sehr gut übereinstimmen. Die analysierten Chlorkonzentrationen sind mit den Ergebnissen der Kalorimeter Methode nach DIN größtenteils vergleichbar. Beim Vergleich der analysierten Aschegehalte

¹¹⁸vgl. [LAGA, 2001, S.21]

¹¹⁹vgl. [BGS e.V., 2007, S.6]

¹¹⁹vgl. [Flamme und Bender, S.5]

¹²⁰vgl. [Flamme, 2001, S.57 ff.]

¹²¹vgl. [Marzi u. a., 2009, S.23]

mit den Ergebnissen konventioneller Methoden, wurden signifikante Abweichungen festgestellt.¹²²

Untersuchungen des Einflusses der Probenzerkleinerung auf die Messergebnisse von Chlorgehalten am Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten an der Technischen Universität Dresden haben gezeigt, dass eine tiefgehendere Probenzerkleinerung keinen Einfluss auf die Streuung von Messergebnissen hat. Das Optimierungspotenzial der Probenvorbereitung durch einen höheren Grad der Probenhomogenisierung kann somit als vernachlässigbar eingestuft werden.¹²³ Der Fehler der Probenvorbereitung von Ersatzbrennstoffen beträgt nach Rasemann etwa 10 %.¹²⁴

2.4.5. Analyseverfahren

Die Analyse ist die Untersuchung und Ermittlung der Zusammensetzung eines Stoffes oder Stoffgemisches. Die hierzu verwendeten Verfahren bei der Analyse von HWRFen sind in Tabelle 2.7 dargestellt. Die Tabelle zeigt die Richtlinien bzw. QS-Systeme in denen das jeweilige Analyseverfahren seine Anwendung findet. Zudem werden Informationen zur Normung aus dem Sektor der Ersatzbrennstoffe gegeben.

Unter der Bezeichnung konventionelle Analysemethoden bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen in Tabelle 2.7, sind die in den Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften festgelegten Methoden zusammengefasst.¹²⁵ Die Methoden wurden gründlich erforscht und für die Analyse von Ersatzbrennstoffen validiert.

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde als alternatives Verfahren zur Bestimmung von ausgewählten Parametern in der österreichischen Richtlinie für Ersatzbrennstoff, herausgegeben von dem Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, zugelassen. Zudem ist das Verfahren in den Normen EN 15410 und EN 15411 vom Normausschuss Materialprüfung und dem Arbeitsausschuss Sekundärbrennstoffe für die Verwendung zur Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen genormt.

Die Sortieranalyse ist nach Empfehlung der LAGA die zu verwendende Analyse-methode für Siedlungsabfällen bzw. anderen Abfällen mit großer Heterogenität und Stückigkeit. Hier ist eine Entnahme von Misch- / Sammelproben über die gesamte

¹²²vgl. [Marzi u. a., 2009, S.87 f.]

¹²³vgl. [Schingnitz u. a., 2007, S.495]

¹²⁴vgl. [Rasemann, 2005a, S.244]

¹²⁵vgl. [BGS e.V., 2008b, S.14 ff.]

¹³⁹vgl. [DIN EN 15400:2009]

¹³⁹vgl. [DIN EN 15403:2009]

¹³⁹vgl. [DIN EN 15407:2009]

¹³⁹vgl. [DIN EN 15410:2010]

¹³⁹vgl. [DIN EN 15411:2010]

¹³⁹vgl. [DIN-Fachbericht CEN/TR 15591]

¹³⁹vgl. [BMLFUW, 2008, S.28 f.]

¹³⁹vgl. [LfUG, 1998]

Tabelle 2.7.: Übersicht zu der Verwendung in Richtlinien und der Normung von ausgewählten Analysemethoden^{133 134 135 136 137 138 139}

Verfahren	QS-System - Richtlinien	Normung
konventionelle Analysemethoden bei der QS von EBS nach (BGS e.V.)	- RAL-GZ-724 (BGS e.V.) - Arbeitshilfe zur Qualitätssicherung beim Einsatz von heizwertreichen Fraktionen zur energetischen Verwertung (BGS e.V.) - Richtlinie für Ersatzbrennstoff (BMLFUW)	z.B.: [prEN 15400], [prEN 15403], [prEN 15407], [prEN 15410], [prEN 15411]
Sortieranalyse	- Richtlinie zur einheitlichen Abfallanalytik Sachsen	[prEN 15440]
Verfahren für ausgewählte Parameter		
14 C Methode		[CEN/TR 15591] Feste Sekundärbrennstoffe - Bestimmung des Gehaltes an Biomasse nach der ¹⁴ C Methode
Röntgenfluoreszenzanalyse	- Richtlinie für Ersatzbrennstoff (BMLFUW), Zulassung als alternatives Verfahren zur Bestimmung von Cl, Sb, As, Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni und Zn	[prEN 15410], [prEN 15411]

Grundmenge nur in Verbindung mit einer vorgeschalteten Sieb- bzw. Sortieranalyse zweckmäßig.¹⁴⁰ Die Sortieranalyse wurde im Rahmen eines vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Naturschutz Schleswig Holstein in Auftrag gegebenen Forschungsprojekt wissenschaftlich untersucht und im Rahmen dieses Forschungsprojektes als geeignetes Verfahren zur Bestimmung von Störstoff- und Chlorgehalten bewertet.¹⁴¹

2.4.6. Datenauswertung

Grundsätzlich ist die Ergebnisbewertung nicht auf der Grundlage eines einzelnen Analyseergebnisses, sondern auf Basis der Auswertung mehrerer Messergebnisse durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden Methoden der robusten Statistik zur Datenauswertung etabliert, welche sich in der Praxis gut bewährt haben. Die verwendeten Lageparameter der robusten Statistik sind der Median und das 80. Perzentil.

Die Bewertung von Analyseergebnissen hat in den letzten Jahren durch die Einführung des Total Quality Managements eine in dieser Form noch nie dagewesene Bedeutung bekommen. Jede Messung ist bekanntlich mit Unsicherheiten zufälliger oder systematischer Herkunft behaftet, das Messergebnis weicht daher vom wahren Wert ab.¹⁴² Es reicht nicht aus, ausschließlich den Wert der Parameter zu messen. Wer einen hohen Anspruch an die Leistungsstärke eines Qualitätssicherungssystem hat, muss darüber hinaus, insbesondere in Relation zu einem Grenzwert, die Aussa-

¹⁴⁰vgl. [LAGA, 2001, S.42]

¹⁴¹vgl. [Ketelhut, 2007, S.4]

¹⁴²vgl. [Küster und Thiel, 2008, S.291]

gesicherheit der Messung definieren.¹⁴³

In die derzeitig etablierten Qualitätssicherungssysteme für Ersatzbrennstoffe, wurde die Ermittlung von Vertrauensbereichen und damit die Aussagesicherheit von QS-Kennzahlen noch nicht implementiert. In Kapitel 6 wird ein Modell für die Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen entwickelt, welches ausgehend von der Messicherheit der Analysendaten die für die Qualitätssicherung erforderlichen Parameter bestimmt.

¹⁴³vgl. [Ketelhut, 2009, S.16]

3. Statistische Grundlagen

3.1. Allgemein

Statistische Methoden sind dort erforderlich, wo Ergebnisse nicht beliebig oft und exakt reproduzierbar sind. Die Ursachen hierfür sind im Wesentlichen unkontrollierte oder unkontrollierbare Einflüsse, welche zu einer Streuung der quantitativ erfassten Merkmale und somit zu Unsicherheiten führen. Die Definition der modernen Statistik als Entscheidungshilfe lautet: Statistik ist eine Zusammenfassung von Methoden, die uns erlauben, vernünftige Entscheidungen im Falle von Ungewissheit zu treffen.¹⁴⁴ Grundsätzlich wird in die deskriptive (beschreibende) und inferentielle (schließende) Statistik differenziert. Die Deskription ist hierbei Anfang und Ende jeder Analyse, denn es sind letztendlich die beschreibenden Aspekte der Analyse, die uns etwas über die Struktur der Wirklichkeit aussagt. Methoden der Inferenzstatistik helfen uns zu entscheiden, mit welcher Wahrscheinlichkeit und somit auch mit welchen Unsicherheiten wir eine Hypothese bestätigen können oder verwerfen müssen.¹⁴⁵ Die Inferentielle Statistik trifft, aus Daten welche aus Experimenten und Erhebungen gewonnenen werden, durch das Testen von Hypothesen allgemeingültige Aussagen über die den Daten zugrundeliegenden Grundgesamtheiten, Zusammenhänge und Prozesse.¹⁴⁶

Die Berücksichtigung von Unsicherheiten ist insbesondere bei der Auswertung von Forschungsversuchen, welche in der Regel durchgeführt werden um Forschungshypothesen zu validieren, von hoher Bedeutung. Im Bereich der angewandten Forschung zu abfallwirtschaftlichen Fragestellungen ist die Analytik von Grundmengen ein häufig durchgeführter Arbeitsschritt innerhalb eines Forschungsprojektes. Statistische Tests zur Datenauswertung und -interpretation der Messwerte stellen hierbei sicher, dass die Forschungsergebnisse nur minimal vom Zufall bestimmt werden. Somit wird verhindert, dass Ergebnisse als inhaltlich relevant interpretiert werden, wenn sie sich auch lediglich durch bloße Zufallsschwankungen erklären lassen können.¹⁴⁷

Aufgrund der Inhomogenität von HWRFen ist die Normalverteilung der Messergebnisse einer Grundmenge nicht in jedem Fall gegeben. Insbesondere bei Parametern

¹⁴⁴vgl. [Sachs, 2006, S.8]

¹⁴⁵vgl. [Behnke und Behnke, 2006, S.279]

¹⁴⁶vgl. [Sachs, 2006, S.12]

¹⁴⁷vgl. [Wermuth und Streit, 2007, S.192]

welche nur in geringer Konzentration in einer geringen Anzahl von Merkmalsträgern vorhanden sind, kann die Normalverteilung der Messwerte i.d.R. nicht signifikant nachgewiesen werden. Daher werden in diesem Kapitel neben den klassischen parametrischen Verfahren, die non-parametrische Verfahren vorgestellt. Diese Verfahren finden Anwendung, wenn das Vorliegen der Normalverteilung nicht erfüllt ist. Eine differenzierte Beschreibung zum Anwendungsfeld und den Voraussetzungen der non-parametrischen Statistik wird in Abschnitt 3.3.3 gegeben.

3.1.1. Das Gesetz der großen Zahlen

Das Gesetz der großen Zahlen sagt aus, dass die Wahrscheinlichkeit mit der ein Erwartungswert¹⁴⁸ gegen den wahren Mittelwert konvergiert 100 % beträgt, wenn die Anzahl der Messwerte (n) gegen unendlich konvergiert [$n \rightarrow \infty$]. Dies gilt für einen beliebig kleinen Wert c in einem beliebig vorgegebenen Intervall $[\mu - c, \mu + c]$.

$$P(|\bar{X}_n - \mu| \leq c) \rightarrow 1 \text{ für } n \rightarrow \infty \quad (3.1)$$

Die Merkmalsausprägung der jeweiligen Merkmale, welche durch unabhängige und zufällige Versuche festgestellt wurden, nähern sich der theoretischen Wahrscheinlichkeit für diese Merkmalsausprägung an, je häufiger das Zufallsexperiment durchgeführt wird. Die praktische Anwendung des Gesetzes im Bereich der naturwissenschaftlichen Forschung ist der Grundsatz, dass der Einfluss von zufälligen Fehlern durch häufige Versuchswiederholung reduziert werden kann, da sich diese gegenseitig ausgleichen. Die Fehler können sich jedoch ausschließlich in dem Fall gegeneinander ausgleichen, wenn die Voraussetzung der Unabhängigkeit von Messungen erfüllt ist.

149

3.1.2. Der zentrale Grenzwertsatz

Der zentrale Grenzwertsatz ist für theoretische sowie praktische Anwendung und Aufgabenstellungen eine der wichtigsten statistischen Grundlagen aus der Familie der schwachen Konvergenzaussage der Wahrscheinlichkeitstheorie. Der zentrale Grenzwertsatz ist das zweite grundlegende Theorem der Wahrscheinlichkeitsrechnung, das Gesetz der Großen Zahlen das Erste. Der zentrale Grenzwertsatz beschreibt und liefert die Rechtfertigung der Annahme einer Normalverteilung bei Zufallserscheinungen, die sich aus dem Zusammenwirken zahlreicher zufälliger Einzeleffekte ergeben.¹⁵⁰

Die nachfolgende Formel 3.2 von Moivre und Laplace, beschreibt den klassischen zentralen Grenzwertsatz, der die Grundlage für zahlreiche Vereinfachungen bei der Behandlung binomialverteilter Zufallsvariablen bereitstellt.

¹⁴⁸hier: das empirische Mittel)

¹⁴⁹vgl. [Kuczynski, 1960, S.314]

¹⁵⁰vgl. [Sachs, 2006, S.204]

$$P\left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i - np}{\sqrt{npq}} < z\right) \rightarrow \Phi(z) \text{ für } n \rightarrow \infty \quad (3.2)$$

$\Phi(z)$ = Die Verteilungsfunktion der $N(0;1)$ Verteilung

Von besonderem Interesse ist der Spezialfall nach Jarl Waldemar Lindeberg, einem finnischen Mathematiker, und Paul Levy, einem französischen Bergbauingenieur und Mathematiker. In diesem Spezialfall wird eine große Anzahl identisch verteilter Zufallsvariablen X_i betrachtet, in welcher jede Variable denselben Erwartungswert $E[X_i] = \mu$ und dieselbe Varianz $Var[X_i] = \sigma^2$ hat.

$$P\left(\frac{\sum_{i=1}^n X_i - n\mu}{\sigma\sqrt{n}} < z\right) \rightarrow \Phi(z) \text{ für } n \rightarrow \infty \quad (3.3)$$

Informell definiert Weigand den zentralen Grenzwertsatz als die Summe von unabhängigen Zufallsvariablen, welche eine Verteilung besitzt, die sich durch eine Normalverteilung approximieren lässt, sofern die Anzahl der Summanden groß genug ist. Die empirische Verteilung konvergiert stärker gegen die theoretische Normalverteilung, je größer die Anzahl der Summanden (n) ist.

$$x = \sum_{i=1}^n s_i \quad (3.4)$$

Es sei die Größe x , ermittelt nach Formel 3.5, eine Summe aus der Menge von n Zufallsvariablen (s_i). Die resultierende Verteilung der Größen (x) konvergiert demnach bei einer ausreichend hohen Anzahl (n) gegen die theoretische Normalverteilung.¹⁵¹¹⁵² Es entwickelt sich daher immer approximativ eine Normalverteilung der Werte, wenn diese als Summe von Zufallsvariablen welche jeweils das Ergebnis unabhängig voneinander durchgeführten Zufallsexperimente sind, gebildet werden.¹⁵³ Der zentrale Grenzwertsatz gilt für alle Verteilungsformen und ist aus diesem Grunde nur sehr schwer zu beweisen. Es wurde bewiesen, dass der zentrale Grenzwertsatz gilt, wenn bestimmte Bedingungen der zugrunde liegenden Verteilung von Zufallsvariablen erfüllt sind.¹⁵⁴

- Lindenbergs-Bedingung
- Ljapunow-Bedingung

In den Zusammenhängen, in denen uns der zentrale Grenzwertsatz begegnet, können

¹⁵¹vgl. [Fließbach, 2010, S.24]

¹⁵²vgl. [Weigand, 2006, S.221]

¹⁵³vgl. [Behnke und Behnke, 2006, S.269]

¹⁵⁴vgl. [Wengenroth, 2008, S.237 f.]

wir aber problemlos davon ausgehen, dass diese Bedingungen erfüllt sind und das Theorem somit in diesen Zusammenhängen auch gültig ist.¹⁵⁵

3.1.3. Unabhängige und Abhängige Stichproben

Bei unabhängigen Stichproben bestehen die Proben aus unterschiedlichen Merkmalsträgern, welche unabhängig voneinander aus einer Grundgesamtheit entnommen werden.¹⁵⁶

$$P(A \cap B) = P(A) * P(B) \quad (3.5)$$

Die statistische Unabhängigkeit von A und B im Fall $P(A) * P(B) > 0$ bedeutet veranschaulicht, dass A und B wahrheitstheoretisch keinerlei Einfluss aufeinander ausüben. Das Eintreten eines Ereignisses (A oder B) hat somit keinen Einfluss auf das Eintreten des anderen.¹⁵⁷

Abhängige oder gepaarte Stichproben sind solche, bei denen die Vergleichsgruppen entweder aus denselben Untersuchungseinheiten bestehen, für die bestimmte Variablen mehrfach gemessen werden, oder bei denen die Untersuchungseinheiten der Vergleichsgruppen nicht unabhängig ausgewählt wurden.¹⁵⁸

Für den Anwendungsfall der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen können die Stichproben tendenziell als unabhängig angesehen werden. Bei Verdacht auf Abhängigkeit ist ein Signifikanztest auf Unabhängigkeit durchzuführen.

3.2. Verteilungstests

Zum Nachweis der Verteilungshypothese existieren zwei Verfahren die in der Praxis hohe Anwendung finden. Dies ist zum einen der Chi^2 Anpassungstest und des Weiteren der Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest. Da der Kolmogorov Smirnov Anpassungstest im Anwendungsfeld der Abfallwirtschaft zu bevorzugen ist, wird der Chi^2 Test nachfolgend nur kurz skizziert. Der Kolmogorov Smirnov Anpassungstest ist zu bevorzugen, da er vergleichsweise zum Chi^2 Anpassungstest bei nicht normalverteilten Werten eine höhere Teststärke aufweist.^{159 160}

Die Tests prüfen die Existenz der hypothesierten Normalverteilung gegenüber der Alternativhypothese welche besagt, dass keine Normalverteilung vorliegt. Wird die Nullhypothese signifikant wiederlegt bedeutet dies somit, dass keine Normalverteilung

¹⁵⁵vgl. [Behnke und Behnke, 2006, S.272]

¹⁵⁶vgl. [Wermuth und Streit, 2007, S.151]

¹⁵⁷vgl. [Henze, 2008, S.126]

¹⁵⁸vgl. [Janssen und Laatz, 2007, S.347]

¹⁵⁹vgl. [Bortz und Lienert, 2008, S.83]

¹⁶⁰vgl. [Teschl und Teschl, 2007, S.359]

lung der Messwerte existent ist. Die Methoden der parametrischen Statistik können in diesem Fall nicht angewendet werden.

3.2.1. χ^2 Anpassungstest

Der χ^2 Anpassungstest testet, ob sich eine empirische Verteilung signifikant von einer theoretischen z. B. der Normalverteilung unterscheidet. Die Grundidee des Testes besteht darin, die Differenz von empirischen und theoretischen Häufigkeiten zu bilden. Die Nullhypothese kann lauten, dass eine empirische Verteilung mit einer theoretischen Verteilung übereinstimmt. Die Alternativhypothese H_1 hypothesiert hingegen, dass sich die Verteilungen unterscheiden. Die Wahrscheinlichkeitsmasse von $1 - \alpha$ überdeckt den Annahmehbereich bis zum kritischen Wert. Bei einem ermitteltem p-Wert bis zum Signifikanzniveau ist die Nullhypothese abzulehnen.¹⁶¹

¹⁶²

3.2.2. Kolmogorov Smirnov Anpassungstest

Der Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest (KSA) vergleicht die Verteilungsfunktion $S(x)$ einer empirischen Verteilung mit der Verteilungsfunktion $F(x)$ einer bekannten theoretischen Verteilung. Diese theoretische Funktion liegt gemäß H_0 der empirischen Verteilung zu Grunde. Häufig wird der KSA verwendet um zu belegen, dass eine empirische Verteilung einer postulierten Verteilung entspricht. In diesem Falle ist man bestrebt H_0 unter der Inkaufnahme einer geringen β -Fehleranfälligkeit beizubehalten. Die β Fehlerwahrscheinlichkeit sollte durch die Auswahl eines hohen α -Fehlerniveaus (z. B. $\alpha = 0,10 - 0,20$) niedrig gehalten werden.¹⁶³ Da der t-Test auf Mittelwertsunterschiede, welcher im vorliegenden Fall angewandt werden soll eine hohe Toleranz gegenüber seinen Voraussetzungen aufweist, wird für den konkreten Anwendungsfall ein Signifikanzniveau von 0,1 empfohlen. Die Fehlertheorie wird in Abschnitt 3.3.1 noch eingehend behandelt.

Bei dem KSA-Test muss die theoretische Verteilung $F(x)$ im Vorfeld sowohl hinsichtlich ihrer analytischen Form, als auch ihrer Parameter bekannt sein. Werden die Parameter auf Basis der Stichprobe geschätzt, handelt es sich um eine sogenannte zusammengesetzte Nullhypothese. Hubert Lilliefors hat hierzu für die Normal- und Exponentialverteilung korrigierte kritische Werte bestimmt (KSA-Test mit Lilliefors-Schranken).¹⁶⁴

¹⁶¹vgl. [Helbrück, 2009, S.98]

¹⁶²vgl. [Toutenburg und Heumann, 2008, S.168]

¹⁶³vgl. [Bortz und Lienert, 2008, S.251]

¹⁶⁴vgl. [Toutenburg und Heumann, 2008, S.170]

3.3. Inferentielle Statistik

3.3.1. Fehlentscheidungen

In Kontext der inferentiellen Statistik wird im vorliegenden Abschnitt auf das bestehende Risiko einer möglichen Fehlentscheidung, bei Anwendung statistischer Tests, eingegangen. Dieser Abschnitt soll zu einer Sensibilisierung des Anwenders bei der Auswahl von Parametern für statistische Signifikanztests führen, in dem mögliche statistische Fehler beschrieben werden. Grundsätzlich existieren zwei Fälle in denen es denkbar ist eine statistische Fehlentscheidung zu begehen. In der Fachliteratur werden diese zwei Fälle mit dem Fehler erster- und dem Fehler zweiter Art definiert.

Fehler erster Art

Ein Fehler erster Art (der α – Fehler) wird begangen, wenn die H_0 Hypothese irrtümlich abgelehnt wird, obwohl diese der Wahrheit entspricht.

Das Risiko einen Fehler erster Art zu begehen, wird durch die Wahl des Signifikanzniveaus nach oben beschränkt und somit kontrollierbar.¹⁶⁵ Bei einem statistischen Test zum Niveau $\alpha = 0,05$ beträgt die Irrtumswahrscheinlichkeit eine Nullhypothese zu verwerfen, obwohl diese richtig ist, somit 5 %.¹⁶⁶

Fehler zweiter Art

Ein Fehler zweiter Art (der β – Fehler) wird begangen, wenn die H_0 Hypothese irrtümlich beibehalten wird, obwohl diese falsch ist.

Im Gegensatz zum α – Fehler, welcher durch die Wahl eines Signifikanzniveaus kontrollierbar ist, kann die Wahrscheinlichkeit für einen Fehler zweiter Art (β – Fehler) nicht direkt gewählt werden. Es ist daher nicht möglich beide Fehlerwahrscheinlichkeiten zu kontrollieren und somit sinnvoll, den Fehler mit dem größeren Risiko durch eine geeignete Hypothesenwahl zum Fehler der ersten Art zu machen.¹⁶⁷

Als Beispiel sei hier ein Anwendungsfall aus der Abfallwirtschaft genannt. Zwischen einem Produzenten von HWRFen und einem Kraftwerksbetreiber sei ein maximal zulässiger Chlorgehalt einer Brennstoffcharge auf 1,5% vertraglich festgeschrieben.

$$H_0 : \mu \leq 1,5\% \text{ Cl.} \quad \text{und} \quad H_1 : \mu > 1,5\% \text{ Cl.}$$

Kann die H_0 Hypothese: „Eine Grundmenge HWRF hat einen mittleren Chlorgehalt von kleiner gleich 1,5% bei einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ “ nicht wiederlegt werden, besteht das Risiko eines Fehlers zweiter Art. Die H_0 -Hypothese, welche

¹⁶⁵vgl. [Teschl und Teschl, 2007, S.351]

¹⁶⁶vgl. [Wermuth und Streit, 2007, S.200]

¹⁶⁷vgl. [Helbrück, 2009, S.79]

die Erfüllung des Vertrages hypothesiert wäre nur mit einem unkontrollierbaren β -Fehler empirisch erwiesen, das Risiko eines β -Fehlers kann nicht quantifiziert werden.

Die Aussagekraft der folgenden Hypothesen ist hingegen, vergleichsweise zu den zuvor dargestellten, grundlegend verschieden.

$$H_0 : \mu \geq 1,5\% \text{ Cl.} \quad \text{und} \quad H_1 : \mu < 1,5\% \text{ Cl.}$$

In diesem Fall lautet die H_0 -Hypothese: „Eine Brennstoffcharge HWRF hat einen mittleren Chlorgehalt von größer gleich 1,5% bei einem Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ “. Somit kann die Vertragserfüllung bei Bestätigung der Alternativhypothese (H_1) mit dem kontrollierbaren Risiko des α -Fehlers empirisch bestätigt werden.

3.3.2. Parametrische Statistik

Test auf Varianzhomogenität (F-Test)

Bei einem Test auf Varianzhomogenität wird die Nullhypothese, auf die Gleichheit zweier Populationen oder Stichproben, getestet. Demgegenüber steht die Alternativhypothese, welche besagt, dass die Varianzen signifikant unterschiedlich sind.¹⁶⁸

Varianzhomogenität bedeutet somit, dass sich die Varianzen einzelner Stichproben nicht signifikant voneinander unterscheiden. Der in Abschnitt 3.3.2 vorgestellte parametrische t-Test auf Erwartungsunterschiede zweier Stichproben setzt voraus, dass die Messwerte der jeweiligen Stichproben normalverteilt und unabhängig sind¹⁶⁹. Es wird zwischen einem t-Test bei homogenen- und inhomogenen Varianzen differenziert. Um zu prüfen, ob Messwerte varianzhomogen oder -heterogen sind, wird der F-Test verwendet. Bei diesem Test stellt die Nullhypothese in der Regel den gewünschten Zustand, einer vorhandenen Varianzhomogenität, dar.

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2$$

$$H_1 : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

Der Testfunktionswert des Varianzhomogenitätstestes wird nach Formel 3.6 kalkuliert.

$$F_{cal} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \mid S_1^2 > S_2^2 \tag{3.6}$$

$$F_{cal} = \text{Testfunktionswert}$$

$$S^2 = \text{empirische Varianz}$$

¹⁶⁸vgl. [Bortz und Schuster, 2010, S.128]

¹⁶⁹vgl. [Kifle, 2010, S.54 ff.]

Der kritische Bereich ist der tabellierten F-Verteilung mit den Freiheitsgraden $f_1 = n_1 - 1$ und $f_2 = n_2 - 1$ zu entnehmen.

$$F_{crit} = F_{\alpha/2, n_1-1, n_2-1} \quad (3.7)$$

F_{crit} = kritischer Bereich (hier: zweiseitig)
 n = Anzahl der Werte

Die Nullhypothese wird beibehalten, wenn der kalkulierte Wert F_{calc} geringer als der kritische Wert F_{crit} ist ($F_{calc} \leq F_{crit}$).

In den vorausgehenden Abschnitten wurde bereits beschrieben, dass das Beibehalten der Nullhypothese mit einem Risiko, dem β -Fehler behaftet ist. Um das Risiko eines β -Fehlers zu minimieren, wird daher häufig mit einem hohen α -Niveau von 0,2 oder 0,25 getestet.¹⁷⁰ Sachs empfiehlt ein 10 % - Signifikanzniveau, wenn der Test als Vortest für den t-Test zum Mittelwertsvergleich genutzt wird.

Weichen die Varianzen zu stark voneinander ab, kann es bei der Analysis of Variance (ANOVA) zur Fehlinterpretation des ermittelten F-Wertes kommen. Kann nicht von Varianzhomogenität ausgegangen werden, bedeutet dies nicht, dass die Berechnung des F Wertes bei der ANOVA nicht möglich ist. Es sollte in diesem Fall aber ein niedrigeres Signifikanzniveau (z. B. $\alpha = 1$ %) gewählt werden, um die Schwelle, ab der sich für die Alternativhypothese entschieden wird, anzuheben.^{171 172}

Mittelwertsunterschiede für zwei Stichproben (t-Test)

Der statistische t-Test zur signifikanten Identifikation- bzw. der Quantifizierung von Mittelwertsunterschieden von Stichproben stellt sicher, dass Schlüsse über die Differenz der Lageparameter nur minimal vom Zufall beeinflusst werden. Somit wird verhindert, dass Ergebnisse als inhaltlich relevant interpretiert werden, wenn sie sich auch lediglich durch bloße Zufallsschwankungen erklären lassen können.¹⁷³ Voraussetzung für den Vergleich zweier Mittelwerte aus unabhängigen Stichproben ist die angenäherte Normalverteilung der Grundgesamtheiten.¹⁷⁴

Die Signifikanzprüfung der Null- bzw. Alternativhypothese kann einseitig- und zweiseitig durchgeführt werden. Beispielsweise lautet die Hypothesen für die zweiseitige Prüfung:

¹⁷⁰vgl. [Wollschläger, 2010, S.239]

¹⁷¹vgl. [Kurkartz u. a., 2010, S.180]

¹⁷²vgl. [Sachs, 2006, S.368]

¹⁷³vgl. [Wermuth und Streit, 2007, S.192]

¹⁷⁴vgl. [Behnke und Behnke, 2006, S.326 ff.]

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 = \mu_1 \neq \mu_2$$

Die Nullhypothese postuliert die Gleichheit zweier Erwartungswerte und die dieser Behauptung gegenüberstehende Alternativhypothese hypothesiert signifikant unterschiedliche Mittelwerte.

t-Test bei inhomogenen Varianzen

Hypothesentests

Der t-Test bei inhomogenen Varianzen findet Anwendung, wenn der Test auf Varianzhomogenität nach Abschnitt 3.3.2 signifikante Unterschiede identifizieren konnte. In diesem Fall wird der Testfunktionswert nach Formel 3.8 kalkuliert.

$$t_{calc} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (3.8)$$

Der kritische Bereich wird der tabellierten Student Verteilung mit den nach Formel 3.10 kalkulierten Freiheitsgraden entnommen.

$$t_{crit} = t_{\alpha/2, \nu} \quad (3.9)$$

$$\nu = \frac{\left[\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right]^2}{\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} \right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2} \right)^2}{n_2 - 1}} \quad (3.10)$$

ν = Freiheitsgrade (Degrees of Freedom)

Die Nullhypothese wird abgelehnt, wenn der Betrag des kalkulierten Testfunktionswertes t_{calc} den Betrag des kritischen Werts t_{crit} überschreitet ($|t_{calc}| \leq |t_{crit}|$).^{175 176}

Konfidenzintervalle

Das approximative Konfidenzintervall für die Differenz der Mittelwerte ($\mu_1 - \mu_2$) lässt sich aus Gleichung 3.11 bestimmen.¹⁷⁷

¹⁷⁵vgl. [Kurkartz u. a., 2010, S.151 ff.]

¹⁷⁶vgl. [Bortz und Schuster, 2010, S.120 ff.]

¹⁷⁷vgl. [Hartung u. a., 2005, S.510 ff.]

$$P(t_{\nu, \alpha/2} \leq t \leq t_{\nu, 1-\alpha/2}) = 1 - \alpha \quad (3.11)$$

$$-t_{\nu, 1-\alpha/2} \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \leq \mu_1 - \mu_2 \leq t_{\nu, 1-\alpha/2} \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad (3.12)$$

Test auf Mittelwertsdifferenzen

In diesem Abschnitt wird der Test über die konkrete Differenz von Mittelwerten gezeigt. Das Formelzeichen d steht dabei für die zu prüfende Differenz des Mittelwertes (Breite). Nachfolgend dargestellte Hypothesen können getestet werden.¹⁷⁸

$$H_{01} : \mu_1 - \mu_2 \leq d \text{ gegen } H_{11} : \mu_1 - \mu_2 > d$$

$$H_{02} : \mu_1 - \mu_2 \geq d \text{ gegen } H_{12} : \mu_1 - \mu_2 < d$$

$$H_{03} : \mu_1 - \mu_2 = d \text{ gegen } H_{13} : \mu_1 - \mu_2 \neq d$$

Das Vorgehen zur Berechnung erfolgt analog zum Hypothesentest mit Gleichung 3.8 zur Berechnung des Testfunktionswertes und Gleichung 3.9 zur Ermittlung des kritischen Wertes.

Erforderliche Stichprobenumfänge

Die Bestimmung von Stichprobenumfängen für die Durchführung von Signifikanztests und der Berechnung von Konfidenzintervallen bei bekannten Varianzen kann unter Anwendung der Gleichung 3.13 durchgeführt werden. Sind die Varianzen der Grundgesamtheit nicht bekannt, so ist die Bestimmung des Stichprobenumfangs approximativ richtig, wenn aus der Vorstichprobe eine gute Abschätzung der empirischen Varianz (s^2) erfolgt ist.¹⁷⁹

Gewählt wird zunächst ein Signifikanzniveau, sowie eine definierte maximale Breite d . Die maximale Breite ist als die Breite definiert, welche das Konfidenzintervall zum Niveau $1 - \alpha$ nicht überschreitet.¹⁸⁰

Der Einfachheit halber werden beide Stichprobenumfänge gleich groß gewählt ($n_1 = n_2$).¹⁸¹ Die Berechnung der mindestens erforderlichen Anzahl an Analyseergebnissen wird nachfolgend in Gleichung 3.13 gegeben.

¹⁷⁸vgl. [Hartung u. a., 2005, S.511 ff.]

¹⁷⁹vgl. [Hartung u. a., 2005, S.512]

¹⁸⁰vgl. [Hartung u. a., 2005, S.511]

¹⁸¹vgl. [Geiger und Kotte, 2008, S.457 ff.]

$$n \geq \left(\frac{2u_{\alpha/2}}{d} \right)^2 * (\sigma_1^2 + \sigma_2^2) \quad (3.13)$$

u_α = Quantile der Standardnormalverteilung $N(0,1)$

t-Test bei homogenen Varianzen

Hypothesentests

Der t-Test bei homogenen Varianzen findet Anwendung, wenn der Test auf Varianzhomogenität nach Abschnitt 3.3.2 keine signifikante Unterschiede identifizieren konnte. In diesem Fall wird der Testfunktionswert nach Formel 3.14 kalkuliert. ¹⁸²

$$t_{calc} = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{s_p^2 \left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)}} \quad (3.14)$$

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} \quad (3.15)$$

Der kritische Bereich wird der tabellierten Student Verteilung mit den nach Formel 3.16 kalkulierten Freiheitsgraden entnommen.

$$\nu = n_1 + n_2 - 2 \quad (3.16)$$

Konfidenzintervalle

Das $1 - \alpha$ Konfidenzintervall für die Differenz der Mittelwerte $(\mu_1 - \mu_2)$ berechnet sich nach Gleichung 3.18. ¹⁸³

$$P(t_{n_1+n_2-2, \alpha/2} \leq t \leq t_{n_1+n_2-2, 1-\alpha/2}) = 1 - \alpha \quad (3.17)$$

¹⁸²vgl. [Kifle, 2010, S.25 ff.]

¹⁸³vgl. [Bortz und Schuster, 2010, S.121 ff.]

$$\begin{aligned}
 -t_{n_1+n_2-2, 1-\alpha/2} * \sqrt{s_p^2 \left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)} \leq \mu_1 - \mu_2 \leq \\
 t_{n_1+n_2-2, 1-\alpha/2} * \sqrt{s_p^2 \left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2} \right)}
 \end{aligned}
 \tag{3.18}$$

Konfidenzintervalle des Mittelwertes

In der Praxis werden in der Regel eine Vielzahl von Messergebnissen zu einem Lagparameter, beispielsweise dem Mittelwert, zusammengefasst. Die Reproduzierbarkeit von Mittelwerten, wie auch deren Vertrauensbereich, kann statistisch ermittelt werden. Die Berechnung der Standardabweichung der Mittelwerte erfolgt durch den Quotienten der empirischen Standardabweichung mit der Wurzel der zugrundeliegenden Anzahl der Messungen (n) nach Formel 3.19.¹⁸⁴

$$S_M = \frac{s}{\sqrt{n}} \tag{3.19}$$

- S_M = Standardabweichung des Mittelwertes
- s = empirische Standardabweichung der Messwerte
- n = Anzahl der Messwerte

Das $1 - \alpha$ Konfidenzintervall des Vertrauensbereiches der Mittelwerte lässt sich durch Gleichung 3.20 bestimmen. Bei der Wahl des Signifikanzniveaus von beispielsweise $\alpha = 0,10$ liegt der wahre Wert einer Grundmenge mit einer Wahrscheinlichkeit von 90 % zwischen den in Gleichung 3.20 bestimmten Größen.

$$\Delta \bar{x} = \pm t(P, n) * s_M = \pm \frac{t(P, n) * s}{\sqrt{n}} \tag{3.20}$$

In Kapitel 6 wird anschaulich demonstriert, wie sich die Anzahl der Messungen je Mittelwert auf die Spanne der Konfidenzintervalle auswirkt.

3.3.3. Non-Parametrische Statistik

In einigen Anwendungen ist es nicht immer gerechtfertigt anzunehmen, dass die beobachteten Stichproben einer relativ kleinen parametrischen Klasse von Verteilungen, z. B. $N(\mu, \sigma)$ oder $Ex(\lambda)$ entstammen. Möchte man auch in diesen Fällen Inferenzen treffen, so bedient man sich der sogenannten nichtparametrischen oder auch verteilungsfreien Verfahren.¹⁸⁵

¹⁸⁴vgl. [Doerffler, 1961, S.33]

¹⁸⁵vgl. [Hartung u. a., 2005, S.139 f.]

Die Beantwortung der Frage, ob mit parametrischen oder verteilungsfreien Tests gearbeitet wird, hängt von drei Einflüssen ab. Diese sind: das Messniveau, die Erfüllung mathematisch-statistischer-Voraussetzungen und die Robustheit der Tests.¹⁸⁶

Das Messniveau: Ergebnisse parametrischer Tests sind nur dann interpretierbar, wenn die Daten mindestens ein kardinales Messniveau aufweisen. Bei Daten, welche ein niedrigeres Messniveau aufweisen, muss verteilungsfrei getestet werden. Im vorliegenden Anwendungsfall der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen ist die Skalendignität¹⁸⁷ der Daten metrisch, die Voraussetzungen eines geeigneten Messniveaus liegen somit für die parametrischen sowie non-parametrischen Tests vor.

Die Erfüllung mathematisch-statistischer-Voraussetzungen: Bei parametrischen Signifikanztests werden Anforderungen an die zu prüfenden statistischen Kennwerte gestellt. Diese sind in der Regel das Vorliegen einer Normalverteilung und bei stichprobenvergleichenden Tests die Varianzhomogenität der jeweiligen Referenzpopulationen. Anforderungen in abgeschwächter Form gelten auch für non-parametrische Tests. Vielfach wird Homomerität der Populationsverteilungen, d.h. eine Verteilung gleichen Typs der zu untersuchenden Populationen vorausgesetzt. Ein Test mit dem sich Verteilungsunterschiede aller Art zwischen zwei unabhängigen Stichproben nachweisen lassen, ist der in Abschnitt 3.2.2 vorgestellte KSA-Test, welcher hierzu als Omnibustest tabelliert wurde. In einigen Anwendungsfällen bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen, insbesondere im Feld der Spurenanalytik, ist eine Normalverteilung der Merkmalsausprägungen selten nachzuweisen. Die mathematisch-statistischen Voraussetzungen für die parametrische Statistik sind in diesen Fällen nicht erfüllt und es muss non-parametrisch getestet werden. Im Regelfall sind die Populationscharakteristika nicht bekannt, sondern werden aus Stichprobendaten erschlossen.

Robustheit der Tests: Die parametrischen Verfahren haben sich gegenüber einfachen Voraussetzungsverletzungen als relativ robust erwiesen. Es ist jedoch mit erheblichen Verzerrungen zu rechnen, wenn zwei Voraussetzungen gleichzeitig verletzt werden.^{188 189} Voraussetzungen sind z. B. die Normalverteilung oder in einigen Fällen Varianzhomogenität, sowie die Unabhängigkeit von Messwerten. Die Unabhängigkeit der Messwerte ist zwar ebenso wie bei der parametrischen Statistik eine Voraussetzung non-parametrischer Verfahren, diese sind jedoch diesbezüglich wesentlich unempfindlicher.¹⁹⁰ Das Thema der statistischen Nutzung von nicht normalverteilten Messwerten zur Signifikanzprüfung wurde bereits früh von Fisher¹⁹¹ behandelt und von Pitman¹⁹² systematisch weiterentwickelt.¹⁹³

¹⁸⁶vgl. [Bortz u. a., 2008, S.79 ff.]

¹⁸⁷Skalendignität: Skalenniveau, Messniveau, selten Skalenqualität

¹⁸⁸vgl. [Boehnke, 1984, S.616]

¹⁸⁹vgl. [Bortz und Schuster, 2010, S.142]

¹⁹⁰vgl. [Danzer, 1989, S.870]

¹⁹¹vgl. [Fisher, 1936, S.57 ff.]

¹⁹²vgl. [Pitman, 1937, S.119 ff.]

¹⁹³vgl. [Siegel, 2001, S.745]

In den folgenden Abschnitten werden die für die weitergehende Arbeit relevanten Methoden grundlegend skizziert. Für detailliertere Informationen sowie anschauliche Beispielaufgaben, wird auf die Literatur von Prof. Dr. Jürgen Bortz und Prof. em. Dr. mult. Gustav Lienert verwiesen ([Bortz und Lienert 2008] [Bortz u.a. 2008]).

Mittelwertsunterschiede für zwei Stichproben

Zur signifikanten Identifikation von Unterschieden der zentralen Tendenz zweier Stichproben, wird zur Überprüfung der Unterschiedshypothese der Randomisierungstest von Fisher und Pitman verwendet. Voraussetzung für den Test sind zwei unabhängige Stichproben von Messwerten $x_{1/2i}$ ($i = 1, \dots, N_{1/2}$), welche hinsichtlich der zentralen Tendenz ihrer Population zu vergleichen sind, wobei $N_1 \leq N_2$ anzunehmen ist.

Identisch zur Definition der Hypothesen bei dem parametrischen t-Test, postuliert die Nullhypothese die Gleichheit zweier Erwartungswerte. Die dieser Behauptung gegenüberstehende Alternativhypothese, hypothesiert hingegen signifikant unterschiedliche Mittelwerte.

$$H_0 = \mu_1 = \mu_2$$

$$H_1 = \mu_1 \neq \mu_2$$

Als Prüfgröße für den Unterschied der Mittelwerte, wird die Differenz D der beobachteten arithmetischen Mittelwerte nach Gleichung 3.21 ermittelt.

$$D = \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \tag{3.21}$$

Für alle existierenden $\binom{N}{N_1}$ Zweistichprobenkombinationen werden D-Werte berechnet ($D = x_1 - x_2$). Darauffolgend wird ermittelt, wie viele der berechneten Differenzen gleich groß (z) oder extremer (Z) als die beobachtete Differenz sind.

Da für die non-parametrische Statistik keine parametrische Verteilung zutrifft, sind die kritischen Werte nicht vertafelt. Als Prüfgröße empfiehlt es sich, die Summe der Stichprobe zu verwenden, welche die geringere Anzahl der Messwerte (n) aufweist. Nach Gleichung 3.22 ist diese funktional mit D verknüpft. Die Prüfsumme S wird individuell berechnet und ist abhängig von den jeweiligen Testwerten.

$$S = \left(D + \frac{T}{N_2} \right) * \frac{N_1 * N_2}{N_1 + N_2} = \sum(x_1, \dots, x_N) \tag{3.22}$$

T = Gesamtsumme aller Messwerte

Die Berechnung des Testfunktionswertes der einseitigen Prüfung erfolgt nach Gleichung 3.23, für die zweiseitige Prüfung erfolgt die Berechnung nach Gleichung 3.25.¹⁹⁴

$$P = \frac{Z + z}{\binom{N}{N_1}} \quad (3.23)$$

z = Anzahl der gleich großen Differenzen

Z = Anzahl der extremen Differenzen (hypothesenabhängig)

$$P' = \frac{2Z + z}{\binom{N}{N_1}} \quad (3.24)$$

Der ermittelte P-Wert wird mit dem vereinbarten α -Risiko getestet und H_0 verworfen, wenn $P \leq \alpha$ ist. Für größere Stichproben geht der Randomisierungstest asymptotisch in den parametrischen t-Test über.¹⁹⁵

Mittelwertsunterschiede für k Stichproben

Die Voraussetzung dieser Randomisierungsvarianzanalyse sind hier k gleichgroße Stichproben ($n = N_1 = N_2 = \dots = N_k$). Ebenso wie bei der einfaktoriellen Varianzanalyse wird nun nach Gleichung 3.25 ein Varianzkoeffizient berechnet.

$$F_R = \frac{s_{zw}^2}{s_{in}^2} = \frac{n * \sum_{j=1}^k (\bar{A}_j - \bar{G})^2 * k * (n - 1)}{\sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{A}_j)^2 * (k - 1)} \quad (3.25)$$

\bar{A}_j = Mittelwert der Stichprobe j

\bar{G} = Gesamtmittelwert

Angewandt auf alle Messwertanordnungen gewinnt man $(k!)^{n-1}$ F_R -Werte, welche die diskrete Prüfverteilung der Randomisierungsvarianzanalyse liefern. Die Überschreitungswahrscheinlichkeit eines beobachteten F_R -Wertes wird nach Gleichung 3.26 berechnet.

$$P = \frac{Z + z}{(k!)^{n-1}} \quad (3.26)$$

Die H_0 Hypothese wird beibehalten, wenn der empirische F_R -Wert unter den $\alpha\%$ größten F_R -Werten der ermittelten F_R -Verteilung befindet ($P < \alpha$).¹⁹⁶

¹⁹⁴vgl. [Bortz u. a., 2008, S.297]

¹⁹⁵vgl. [Bortz u. a., 2008, S.299]

¹⁹⁶vgl. [Bortz u. a., 2008, S.308]

Dispersionsunterschiede bei zwei Stichproben

Das im vorausgegangenen Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Randomisierungsprinzip kann auch für einen Test auf Dispersionsunterschiede nutzbar gemacht werden. Dieser Test ist in der Anwendung auf nicht normalverteilte Messwerte maximal effizient.¹⁹⁷

Sind N_1 Messwerte x_{1i} ($i = 1, 2, \dots, N_1$) aus der einen Population und N_2 Messwerte x_{2i} ($i = 1, 2, \dots, N_2$) aus einer anderen Population entnommen worden, bildet man zunächst alle $\binom{N}{N_1}$ Zweistichprobenkombinationen der $N = N_1 + N_2$ ($N_1 \leq N_2$) Messwerte. Darauffolgend werden für alle diese unter H_0 gleich wahrscheinlichen Kombinationen bei einseitiger Fragestellung z. B. $H_0(s_1^2 \geq s_2^2)$ die Prüfgröße F_R nach Gleichung 3.27 berechnet.¹⁹⁸ Die Varianzen hierzu errechnet sich nach Gleichung 3.29.

$$F_R = s^2_1/s^2_2 \quad (3.27)$$

Bei zweiseitiger Fragestellung wird die Prüfgröße F_R nach Gleichung 3.28 ermittelt.

$$F_R = s^2_{max}/s^2_{min} \quad (3.28)$$

$$\sum (x_{1i} - \bar{x}_1)^2/N_1 \quad (3.29)$$

Die Überschreitungswahrscheinlichkeit wird simultan zu Abschnitt 3.3.3 nach Gleichung 3.23 berechnet. Hier wird mit Z bzw. z wiederum die Zahl derjenigen F_R – Werte bezeichnet, die gleich (z) oder extremer (Z) als der beobachtete F_R -Wert sind.

Der ermittelte P-Wert wird mit dem festgelegten α -Risiko getestet und H_0 verworfen, wenn $P \leq \alpha$.

¹⁹⁷vgl. [Lienert und Schulz, 1969, S.215]

¹⁹⁸vgl. [Bortz u. a., 2008, S.298]

4. Diskussion und Festlegung des Parameterumfangs

4.1. Anforderungen der Anspruchsgruppen

4.1.1. Genehmigungsrechtliche Anforderungen

In Deutschland wurde die europäische Richtlinie über die Verbrennung von Abfall durch die 17. BImSchV in nationales Recht umgesetzt. Gemäß dieser 17. Verordnung des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BISchG) sind die Betreiber von Abfallverbrennungsanlagen verpflichtet, eine Vielzahl von Parametern im Abgasstrom zu messen. Hierzu wird der Anlagenbetreiber in der Verwaltungsvorschrift TA-Luft, zu einer kontinuierlichen Messung der Schadstoffkonzentrationen verpflichtet. Die zur Überwachung behördlicher Grenzwerte verwendete Messtechnik muss eine Eignungsprüfung entsprechend der Bundeseinheitlichen Praxis erfolgreich absolviert haben.¹⁹⁹ Zur Online-Kontrolle der Emissionswerte durch die Behörde existieren Systeme zur Datenbereitstellung über verschiedene Internetserver, wie beispielsweise der Informationsserver "efü".²⁰⁰

Darüber hinaus werden von Seiten der Behörden Anforderungen an die genehmigten Brennstoffinputmengen gestellt. Die Beurteilung der abfallstämmigen Brennstoffe wird anhand der Auswertung von Analysendaten durchgeführt.²⁰¹ Eine Befragung von vier ausgewählten EBS-Verwertungsanlagen aus unterschiedlichen Bundesländern ergab, dass i. d. R. in den ausgestellten Genehmigungen einmal im Monat eine Vollanalyse über verschiedene Parameter gefordert wird. Hierzu wird dem Inputmassenstrom eine Tagessammelprobe pro Anlieferer und Monat entnommen. Zusätzlich ist in vielen Fällen eine unangekündigte Fremdüberwachung vorgeschrieben. Die Fremdüberwachung wird von externen Laboren ausgeführt, welche in der Verwertungsanlage unangekündigt Proben nehmen und diese auswerten.

Im Rahmen des Genehmigungsverfahrens der Verwertungsanlage werden für ausgewählte Parameter maximal zugelassene Stoffkonzentrationen als Grenzwerte festgeschrieben. In Bezug auf den geforderten Parameterumfang ergeben sich Unterschiede zwischen den befragten Verwertungsanlagen. Neben "Standardparametern" wie:

¹⁹⁹vgl. [Bianchin und Eisenmann, 2010, S.492 ff.]

²⁰⁰vgl. [efü.www, 2011]

²⁰¹vgl. [Flamme und Gallenkemper, 2001, S.699]

Arsen, Blei, Cadmium, Chrom ges., Kupfer, Nickel, Quecksilber, Thallium, Schwefel ges., und Chlor ges. welche von allen Anlagen zu analysieren sind, sind Parameter wie: Chlorbenzol, Tellur und Selen, nur in den Genehmigungen einzelner Anlagen zur Analyse festgeschrieben. Eine Übersicht über ausgewählte Überwachungsparameter und die Range der in den Genehmigungen festgeschriebenen Grenzwerte ist nachfolgend in Tabelle 4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1.: Darstellung der behördlichen Genehmigungsanforderungen an die Brennstoffbeschaffenheit²⁰³

Parameter	Symbol	Einheit	von	bis
Antimon	Sb	mg/ kg TS	120	300
Arsen	As	mg/ kg TS	13	15
Asche		Gew-% OS	20	30
Blei	Pb	mg/ kg TS	400	800
Cadmium	Cd	mg/ kg TS	10	16
Chlor _{ges.}	Cl	Gew-% OS	0,30	1,30
Chrom _{ges.}	Cr	mg/ kg TS	350	400
Fluor	F	Gew-% OS	0,01	0,08
Heizwert		kJ/kg OS	11.000	20.000
Kobalt	Co	mg/ kg TS	20	30
Kupfer	Cu	mg/ kg TS	1.500	2.000
Mangan	Mn	mg/ kg TS	500	600
Nickel	Ni	mg/ kg TS	200	300
Quecksilber	Hg	mg/ kg TS	2,0	2,5
Thallium	Tl	mg/ kg TS	2,0	2,5
Wasser		Gew-% OS	30,0	35,0
Schwefel _{ges.}	S	Gew-% OS	1,00	1,00

Generell ist eine repräsentative Beprobung von heterogenen Brennstoffen unter den behördlich vorgeschriebenen Rahmenbedingungen schwer erzielbar. Aufgrund der geringen Probenumfänge und der erforderlichen Anzahl an Analysen, können die mittleren Merkmalsausprägungen von Brennstoffen nur innerhalb einer großen Vertrauensspanne ermittelt werden. Daher ist das von den Genehmigungsbehörden festgelegte Verfahren als ein stichprobenartiges Kontrollinstrument zu interpretieren.

Es wurde bereits die obligatorische Rauchgasmessung nach den Vorgaben der 17. BImSchV beschrieben. Diese Online-Kontrolle bei energetischen Verwertungsanlagen gewährleistet eine lückenlose Prüfung und Dokumentation der Emissionen. Daher ist der von den Genehmigungsbehörden festgeschriebene Probenumfang für die offline Messverfahren als angemessen zu bewerten und sollte weiterhin im beschriebenen Umfang vollzogen werden.

²⁰³Eigene Erhebung (LASU 2011)

4.1.2. Verfahrenstechnische Anforderungen

Neben den genehmigungsrechtlichen Anforderungen existieren verfahrenstechnische Anforderungen an die Brennstoffe, da neben der Erfüllung genehmigungsrechtlicher Auflagen, der sichere technische Anlagenbetrieb im Interesse der Anlagenbetreiber ist.

Die Auslegung von Abfallverbrennungsanlagen erfolgt nach bestimmten Brennstoffparametern. Die primären verfahrenstechnischen Brennstoffparameter sind: Feuchte, Chlorgehalt, Heizwert, Stückigkeit, Aschegehalt und der Grad der Heterogenität von Brennstoffen²⁰⁴. Diese Brennstoffcharakteristika haben direkten Einfluss auf den Durchsatz und die Standzeiten der Verwertungsanlage und nehmen somit großen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit. Die Brennstoffeigenschaft des Heizwertes beeinflusst die Durchsatzleistung einer Verbrennungsanlage. Bei Brennstoffen mit höheren Heizwerten ist der Analgendurchsatz gering und es entstehen Mindererlöse durch geringere Einnahmen bei der Abfallannahme. Um diese Mindererlöse auszugleichen, müssen Preisanpassungen vorgenommen werden. Des Weiteren führen geringere Aschewerte der Brennstoffe zu geringeren Kosten für die Ascheentsorgung. Geringere Chlorgehalte reduzieren die Betriebskosten der Instandsetzung von Schädern durch Anlagenkorrosion und die Betriebskosten der Rauchgasreinigung.²⁰⁵

Preisanpassungen auf Basis von Analyseergebnissen bei den Parametern Heizwert, Asche und Chlor sind übliche Vereinbarungen in aktuellen Brennstoffverträgen. So sind nach aktuellen Verträgen i. d. R. für die Über- oder Unterschreitung des vereinbarten Heizwertes um 500 kJ/ kg sowie des vereinbarten Chlorgehaltes um 0,1 %, monetärer Ausgleichszahlungen zu leisten. Dies hat aufgrund der vergleichsweise geringen Gewinnmargen deutlichen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffproduktion.^{206 207}

Wenn ein Kraftwerk lediglich einen Anlieferer hat, können o. g. Randbedingungen elegant über Energieausbeuten sowie Messungen im Rohgas bestimmt werden. Bei den meisten Projekten werden jedoch mit mehreren Anlieferern Lieferverträge geschlossen.²⁰⁸ Somit ist eine separate Analyse der einzelnen Anlieferer erforderlich, welche nicht im Rohgas erfolgen kann. Die Herausforderung bei er offline Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen ist es, ein Qualitätssicherungssystem zu entwerfen, welches leistungsstark ist und die relevanten Parameter in der erforderlichen Präzision bestimmen kann.

²⁰⁴vgl. [Danz u. a., 2008, S.97]

²⁰⁵vgl. [Schu, 2006, S.9 ff.]

²⁰⁶vgl. [Flamme und Walter, 2010, S.1]

²⁰⁷vgl. [Waldmann u. a., 2008, S.349]

²⁰⁸vgl. [Flamme und Terhorst, 2008, S.7]

4.2. Ableitung des Parameterumfangs

In den vorausgehenden Abschnitten wurden die Anforderungen der primären Anspruchsgruppen, an den Parameterumfang und die Präzision bei der offline-Qualitätssicherung von HWRFen beschrieben. Es wurde gezeigt, dass der verfahrenstechnische Parameterumfang eine höhere Relevanz als der genehmigungsrechtliche Parameterumfang für den Anlagenbetrieb besitzt. Viele verfahrenstechnische Parameter sind in den aktuellen Brennstoffverträgen mit Pönalen belegt, hieraus resultieren hohe Anforderungen an ein leistungsstarkes Qualitätssicherungssystem. Das QS-System muss hierzu eine Repräsentativität erreichen, welche geeignet ist, die vertraglichen Vereinbarungen zu überprüfen. Eine geregelte, effiziente Qualitätssicherung führt zu einer höheren Planungs- und Vertragssicherheit und somit zu einem effizienteren Zusammenarbeiten zwischen Verwertungsanlagen und Aufbereitungsbetrieben führen.

Aus den ausgeführten Gründen wird empfohlen, die nachfolgend aufgelisteten Parameter als primären Untersuchungsgegenstand der Studie zu verwenden. Der Bedarf in der Praxis für ein QS-System zur repräsentativen Analyse von Stoffgehalten in HWRFen, wird insbesondere für diese Parameter als maximal eingestuft.

- Heizwert
- Aschegehalt
- Chlorgehalt
- Korngrößenverteilung

5. Entwicklung eines explorativen Modelles für die Qualitätssicherung

5.1. Modellierung der Qualitätssicherung

Allen Erkenntnisvorgängen liegt ein Abbildungsprozeß zugrunde: ein originalseitig Vorgegebenes wird irgendwie modellseitig nachvollzogen. Dieser Nachvollzug kann in einer Originalreproduktion bestehen, die sich als subjektfrei objektiv versteht, oder als eine Nachbildung des Gegebenen aufgrund perspektivischer Ausblendung von Merkmalen, aufgrund von Weglassung und Hinzufügung möglicherweise bis hin zu hohen Graden der "Originalverfremdung".²⁰⁹

5.1.1. Grundlagen der Modellierung

Ein Modell zeichnet sich durch Abstraktion und die bewusste Vernachlässigung bestimmter Merkmale aus. Modelle sind ein fundamentales Konzept für eine Form, in der wir mit der Umwelt interagieren, und nur der Gebrauch von Modellen hat es dem Menschen möglich gemacht, die hochkomplexe Welt, in der wir uns befinden, zu erschaffen. Des Weiteren ermöglichen es Modelle dem Menschen, sich in einer vielschichtigen Welt zu orientieren, zu organisieren und in ihr zu agieren.

Herbert Stachowiak hat im Jahr 1973 eine in weiten Kreisen der Forschung etablierte allgemeine Modelltheorie veröffentlicht. In seinem Werk "Allgemeine Modelltheorie" definiert Stachowiak einen disziplinübergreifenden allgemein anwendbaren Modellbegriff. Dieser Modellbegriff ist durch drei Merkmale gekennzeichnet:^{210 211}

1. **Abbildung** - Ein Modell ist immer ein Abbild von etwas, eine Repräsentation natürlicher oder künstlicher Originale, die selbst wieder Modelle sein können.
2. **Verkürzung** - Ein Modell erfasst nicht alle Attribute des Originals, sondern nur diejenigen, die dem Modellschaffer bzw. Modellnutzer relevant erscheinen. Ein nicht verkürztes Modell wäre das Original.

²⁰⁹vgl. [Stachowiak, 1980, S. 53]

²¹⁰vgl. [Stachowiak, 1974]

²¹¹vgl. [Karer, 2007, S. 21]

3. **Pragmatismus** - Pragmatismus bedeutet so viel wie Orientierung am Nützlichen. Ein Modell ist einem Original nicht von sich aus zugeordnet. Die Zuordnung wird durch die Fragen: für Wen?, Warum? und Wozu? relativiert. Ein Modell wird vom Modellschaffer bzw. Modellnutzer innerhalb einer bestimmten Zeitspanne und zu einem bestimmten Zweck für ein Original eingesetzt. Das Modell wird somit interpretiert.
4. **Validität** - Ist ein weiteres Merkmal, welches von Stachowiak nicht explizit benannt wurde, jedoch unabdingbar ist. Ein nicht valides Modell liefert ggf. ein falsches Abbild und führt zu Schlüssen, die dem pragmatischen Zweck zuwider laufen.²¹²

Grundsätzlich sind Modelle entweder Abbilder von etwas oder Vorbilder für etwas, sie werden in deskriptive und präskriptive Modelle differenziert.

- **deskriptive Modelle** - beschreiben ein bestehendes oder gedachtes Objekt (z.B. ein Foto)
- **präskriptive Modelle** - dienen, oder können dazu dienen, ein Objekt nach einem Modell herzustellen (z.B. Bauplan)

Ein Sonderfall, welcher zugleich Abbild sowie Vorbild für ein reales Objekt ist, ist das explorative Modell. Das explorative Modell ist zuerst ein deskriptives Instrument zur profunden und umfassenden Abbildung der Realität und erfüllt darauf aufbauend präskriptive Funktionen. Das Ziel der explorativen Modellbildung ist es, auf real existierende Objekte die Mittel der theoretischen und besonders der mathematischen Analyse anwenden zu können und so reale Eigenschaften, Beziehungen und Zusammenhänge aufzudecken. Darauf aufbauend wird das Modell genutzt, um eine gedachte Änderung der Realität zu beurteilen. Diese Änderung wird hierzu im Modell durchgeführt.²¹³

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Entwicklung eines explorativen Modells für die Prozesse der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen. Das Modell ist eine Abbildung der verschiedenen Verfahrensschritte, von der Probenahme bis zur Auswertung der Analysenergebnisse, innerhalb eines QS-Systems. Die einzelnen Verfahrensschritte werden unter idealisierten Bedingungen modelliert. Hierzu ist anzumerken, dass die dem Modell zugrunde gelegten idealisierten Bedingungen in der Realität nicht vollständig realisierbar sind. Es ist jedoch von elementarer Bedeutung, das theoretisch mögliche Optimum zu kennen und zu definieren, um sich bei der Umsetzung der realen QS-Prozesse diesem anzustrebenden Optimum maximal annähern zu können. Als das Optimum wird in diesem Kontext das effizienteste Verfahren unter Berücksichtigung der Anforderungen an ein Qualitätssicherungssystem definiert. Eine Anforderung an ein QS-System im vorliegenden Anwendungsfall ist der

²¹²vgl. [Dörner, 1998, S. 3 ff.]

²¹³vgl. [Licher und Ludewig, 2010]

Vertrauensbereich, oder optional ein maximal zulässiger mittlerer Fehler.

Das Ziel der nachfolgenden Modellierung ist es, Optimierungspotenziale bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffe zu identifizieren und hierzu Optimierungsansätze durch ein tieferes theoretisches Prozessverständnis entwickeln zu können. Des Weiteren wird ein Indikator für eine effektive Qualitätssicherung vorgestellt und validiert. Auf Basis der mathematischen Grundlage des zentralen Grenzwerttheorems wird gezeigt, dass die Verteilung der Analysenergebnisse eines optimalen Qualitätssicherungssystemes gegen die Normalverteilung konvergiert und dies ein Indikator für eine hohe Probenhomogenität ist.

Die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Modelles sind:

1. zufällige Probenahme
2. unabhängige Probenahme
3. Varianzhomogenität

5.1.2. Probenahme

Ausgangspunkt der Modelltheorie ist eine zu analysierende Grundgesamtheit, welche ein heterogenes Gemisch heizwertreicher Fraktionen ist. Die Theorie wird beispielhaft für den theoretischen Verlauf einer Merkmalsausprägung eines theoretischen Merkmales veranschaulicht.

Abbildung 5.1 visualisiert den theoretischen Verlauf der Merkmalsausprägung als stetige Funktion im Massenverlauf. Die Funktion zeigt die mittlere Merkmalsausprägung für den effektiven Umfang einer Einzelprobe. Hierzu wird die idealisierte Annahme getroffen, dass alle effektiven Umfänge der Einzelproben die identische Masse beinhalten. In der Realität kann i. d. R. eine Normalverteilung der effektiven Probenumfänge angenommen werden.²¹⁴ Des Weiteren wird eine überschneidende Probenahme in unendlich kleinen Probenahmeintervallen zu Grunde gelegt, es existieren somit unendlich viele Datenpunkte. Infolgedessen bewirken kontinuierliche Änderungen im Massenverlauf keine sprunghaften Änderungen der Merkmalsausprägungen und die Funktion ist stetig.

An dieser Stelle kann bereits abgeleitet werden, dass die Streuung einer Grundgesamtheit abhängig von der Parametrisierung der Probenahme, im Wesentlichen der effektiven Umfänge einer Einzelprobe, ist. Würde man, als Extrembeispiel zur Veranschaulichung dieser Aussage, dem Massenverlauf den effektiven Umfang einer Einzelprobe von jeweils einem Element entnehmen, kann das Ergebnis durch eine binäre boolesche Variable ausgedrückt werden. Die möglichen Analyseergebnisse wären somit True (das Element ist der gesuchte Stoff (100%)) oder False (das Element

²¹⁴vgl. [Rasemann und Herbst, 1999, S. 95]

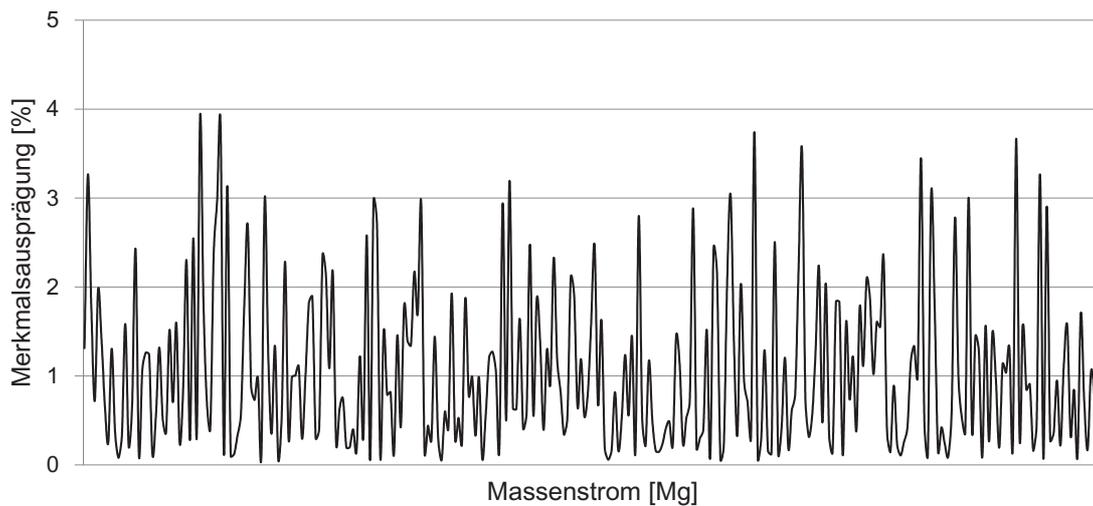


Abbildung 5.1.: Modellierung der mittleren Merkmalsausprägungen von Einzelproben im Massenverlauf

ist nicht der gesuchte Stoff (0%). In diesem Fall wäre die Streuung der Analyseergebnisse maximal. Das entgegengesetzte Extrem ist, den Umfang einer Einzelprobe dem gesamten Umfang der Grundmenge gleichzusetzen. In diesem Fall existiert eine mittlere Konzentration in der Probe, welche der mittleren Konzentration der Grundmenge entspricht, somit existiert unter idealisierten Bedingungen keine Streuung.

Das vorausgehende Beispiel zeigt, dass zur Bestimmung der mittleren Merkmalsausprägung mit Messwerten aus nur einer entnommenen Probe (Einzelprobe), ein ausgesprochen hoher effektiver Umfang der Einzelprobe erforderlich wäre. Die etablierten QS-Systeme für Ersatzbrennstoffe schreiben daher die Vereinigung von einer Vielzahl von Einzelproben zu einer Mischprobe vor.

Im Folgenden wird die Entnahme von Einzelproben aus dem theoretischen Stoffgemisch in einem definierten Probenahmeintervall modelliert. Abbildung 5.2 zeigt den theoretischen Massenverlauf der Grundgesamtheit aus Abbildung 5.1 mit vertikalen Markierungslinien, welche die Entnahme von Einzelproben an einem Massenpunkt darstellen. Der Schnittpunkt der vertikalen Linien mit dem Verlauf der mittleren Merkmalsausprägung ist demzufolge die mittlere Merkmalsausprägung der entnommenen Einzelprobe.

Im Modell werden idealisierte Bedingungen bei dem Verfahrensschritt der Probenahme angenommen. Die modellierte Probenahme erfüllt somit vollkommen alle Anforderungen einer repräsentativen Probenahme nach Kapitel 2.4.2. Unter realen Umständen können hingegen einzelne Voraussetzung der repräsentativen Probenahme teilweise oder ganz verletzt werden. Wird beispielsweise bei der manuellen Probenahme vom Band nicht der gesamte Querschnitt erfasst oder verbleibt ein Teil des z.

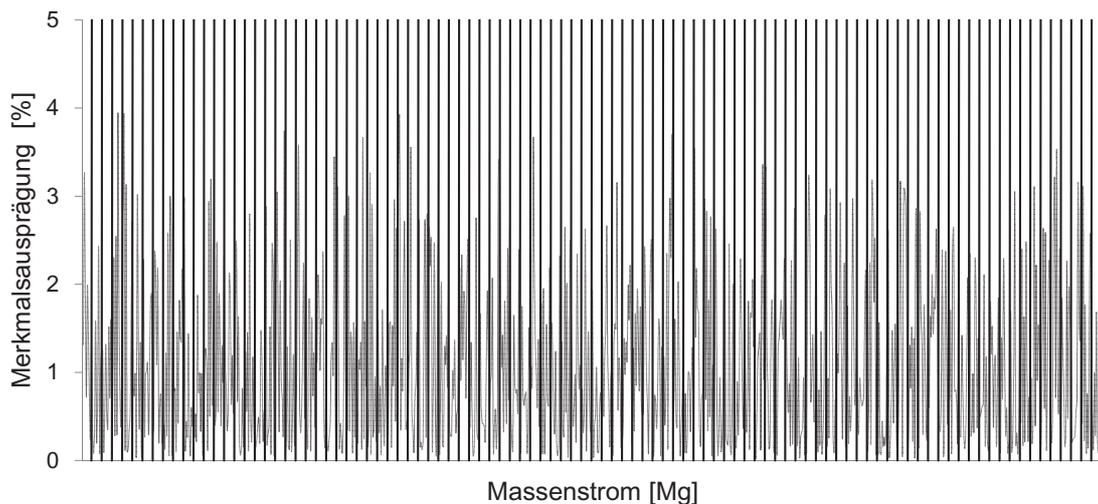


Abbildung 5.2.: Entnahme von Einzelproben im Massenintervall

B. feinkörnigen Brennstoffes während der Probenahme auf dem Förderband, so entspricht die in der Realität entnommene Probe nicht der idealen, theoretischen Probe. Mit anderen Worten, es existiert zu jeder Zeit eine ideal repräsentative Einzelprobe für den jeweiligen Massenpunkt, welche in der Realität jedoch nur approximativ repräsentativ entnommen werden kann. Hier existiert dahingehend Forschungsbedarf, die Repräsentativität der verschiedenen Probenahmesysteme explizit und individuell hinsichtlich zufälliger und systematischer Fehler zu untersuchen und eine quantitative Beurteilung vorzunehmen. Ein qualitatives Ranking der weitläufig kategorisierter Probenahmeverfahren wurde bereits in der CEN TS 15442 festgelegt.

Die auf Basis der modellierten Probenahme generierten mittleren Merkmalsausprägungen der entnommenen Einzelproben unter idealisierten Bedingungen, sind in Abbildung 5.3 visualisiert.

Praktische Anwendungen, zur Beschreibung der Verteilung gegen die empirische Größen konvergieren, finden i. d. R. die Exponentialverteilung, die logarithmische Normalverteilung, die Normalverteilung sowie die Gammaverteilung.²¹⁵ Über die Verteilungsform von mittleren Merkmalsausprägungen von Merkmalen einer Einzelprobe aus inhomogenen Ersatzbrennstoffen, liegen derzeit keine wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse vor. In der Regel werden in diesem Anwendungsfeld aus einer festgelegten Anzahl von Einzelproben Mischproben gebildet, diese werden nach der Probenvorbehandlung und Probenvorbereitung instrumentell analysiert. Die Merkmalsausprägungen der Einzelproben bleiben somit unbekannt.

Rasemann und Herbst haben die Teilchenmassenverteilung von heterogenen Stoffgemischen untersucht. Es wurden die Stoffsysteme: Shredder Leichtgut, Quarz-Glim-

²¹⁵vgl. [Rasemann und Herbst, 1999, S. 46]

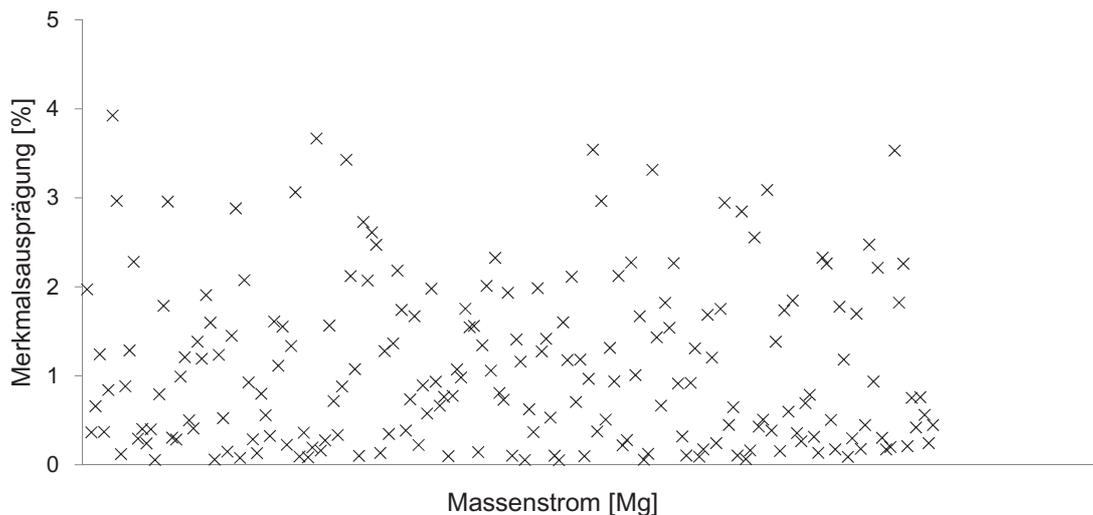


Abbildung 5.3.: Mittlere Merkmalsausprägung der Einzelproben

mer-Mischung, Pyrolysekoks, Wälzschlacke und Recyclingglas analysiert. Von den untersuchten Stoffsystemen genügten nur die Teilchenmassen der Quarz-Glimmer-Mischung einer logarithmischen Normalverteilung, alle weiteren Stoffsysteme konvergieren gegen die Teilchenmassenverteilung vom Pareto-Typ.²¹⁶ Die Kategorisierung der teilchenmassenabhängigen Verteilung von Merkmalsausprägungen ist jedoch kaum möglich, da umfangreiche Experimente erforderlich wären, um die Massenverteilung von Merkmalen zu analysieren.²¹⁷

Aufgrund der beschriebenen Abwesenheit von wissenschaftlichen Erkenntnissen über die Verteilungsform mittlerer Merkmalsausprägungen in Einzelproben relevanter Merkmale, wird nachfolgend eine Hypothese aufgestellt und qualitativ begründet. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die Verteilungsform der mittleren Merkmalsausprägungen von Einzelproben für verschiedene Merkmale unterschiedlich ist. Viele Spurenelemente weisen eine hohe Häufigkeitsdichte in niedrigen Konzentrationsbereichen auf und streuen vereinzelt in hohen Bereichen.²¹⁸ In niedrigen Konzentrationsbereichen stellt die Bestimmungsgrenze den unteren Schrankenwert dar. Aufgrund dieser Schranken ist anzunehmen, dass die mittleren Merkmalsausprägungen von Einzelproben dieser Merkmale pareto- oder exponentialverteilt sind. Heizwerte und Aschegehalte hingegen sind im Gegensatz zu den Spurenelementen nur marginal durch den Nullpunkt beschränkt, da die mittlere Merkmalsausprägung in höheren Wertebereichen liegt und die Merkmale homogener in der Grundmenge verteilt sind. Hier kann angenommen werden, dass die mittleren Merkmalsausprägungen der Einzelproben normal- oder logarithmisch-normalverteilt sind.

²¹⁶vgl. [Rasemann und Herbst, 1999, S. 77]

²¹⁷vgl. [Rasemann und Herbst, 1999, S. 55]

²¹⁸vgl. [Uerkvitz und Goetz, 1997, S. 621]

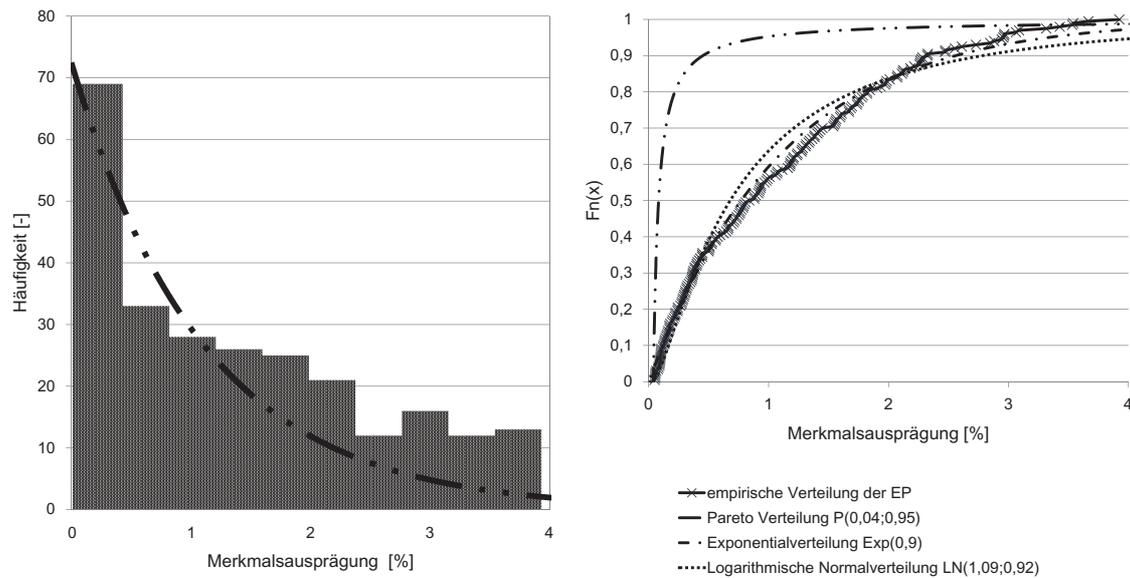


Abbildung 5.4.: Gegenüberstellung der empirischen Verteilung von modellierten mittleren Merkmalsausprägung der Einzelproben und ausgewählten theoretischen Verteilungen

Abbildung 5.4 zeigt auf der linken Seite die Häufigkeit der mittleren Merkmalsausprägungen der modellierten Einzelproben in einem Histogramm sowie die theoretische exponentielle Dichtefunktion $\text{Exp}(\lambda = 0,9)$. Auf der rechten Seite ist die kumulierte empirische Dichtefunktion der modellierten Daten den geläufigen theoretischen kumulierten Dichtefunktionen gegenübergestellt. Die Daten besitzen einen deutlichen Schwerpunkt im niedrigen Wertebereich und streuen einseitig in hohen Messwertbereichen. Es ist ersichtlich, dass die modellierten mittleren Merkmalsausprägungen der Einzelproben approximativ gegen die theoretische Exponentialverteilung konvergieren. Das modellierte Merkmal könnte daher beispielsweise der Parameter Chlor oder ein hierfür charakteristisches Schwermetall repräsentieren.

5.1.3. Probenvorbehandlung

Die der Probenahme nachgeschaltete Probenvorbehandlung mit dem Ziel, eine repräsentative Laborprobe herzustellen, umfasst primär die Arbeitsschritte der Zerkleinerung, Homogenisierung und Verjüngung des Probenmaterials. Insbesondere im Anwendungsfall der Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen hat die Probenvorbehandlung einen hohen Einfluss auf die Qualität der Analysenergebnisse und damit auf die Güte der Qualitätssicherung. Im Gegensatz zu dem Vorgehen bei der Probenvorbehandlung von Sekundärbrennstoffen, erfolgt bei heizwertreichen Fraktionen eine Zerkleinerung des Probenmaterials. Hieraus kann abgeleitet werden, dass eine direkte Abhängigkeit des Homogenitätsgrades von der Zerkleinerungstiefe des Probenmaterials existiert. Der Homogenisierungsgrad in Relation zur ursprünglichen Mischprobe bei der Probenvorbehandlung von heizwertreichen Fraktionen ist somit höher als der Homogenisierungsgrad bei der Probenvorbehandlung von Sekundär-

brennstoffen. Abbildung 5.5 visualisiert die Modellierung der Mischprobenbildung und der weiteren Probenvorbehandlung für die Vereinigung von zehn Einzelproben zu einer Mischprobe.

Die Markierungskreuze in Abbildung 5.5 zeigen die mittleren Merkmalsausprägungen einer Einzelprobe. Die Raute repräsentiert die mittlere Merkmalsausprägung der Mischprobe sowie der Laborprobe, da eine "idealisierte" Laborprobe die identische mittlere Merkmalsausprägung wie die zugrunde liegende Mischprobe aufweist. Die Modellannahme ist somit eine ideale Homogenisierung der Mischprobe sowie eine ideale Verjüngung zu einer Laborprobe. Ideal bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Laborprobe vollständig (100 %) repräsentativ für die Mischprobe ist.

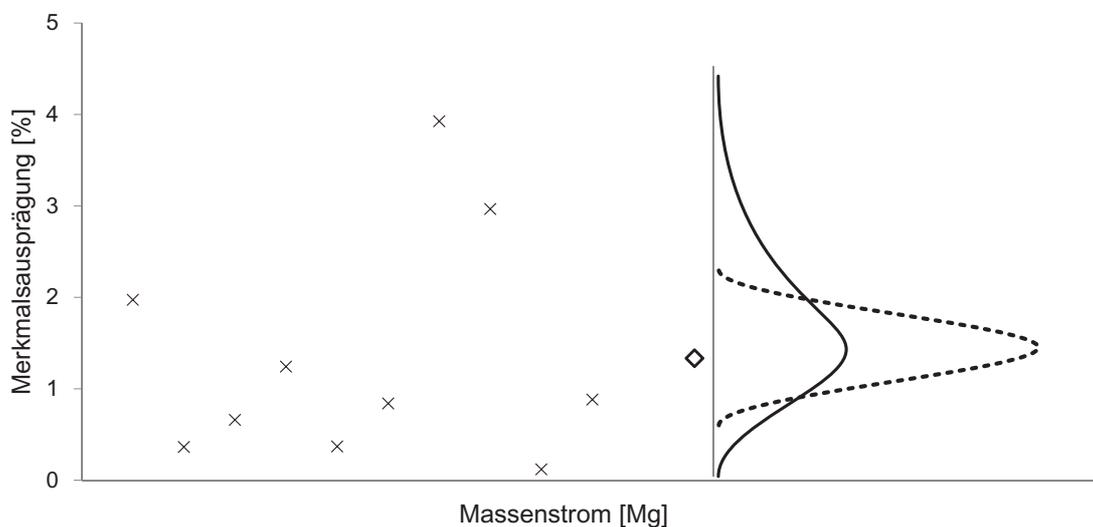


Abbildung 5.5.: Modellierung der Mischprobenbildung aus zehn Einzelproben

In der Praxis können bei dem Prozessschritt der Probenvereinigung, beispielsweise durch den Verlust von Probenteilchen, nur marginale Fehler auftreten. Eine höhere Fehleranfälligkeit besteht hingegen bei dem Verfahrensschritt der Probenvorbehandlung. Die vollständige Homogenisierung des Probenmaterials sowie die ideale Verjüngung zu einer vollständig repräsentativen Laborprobe in der Praxis, sind auch näherungsweise nur schwer realisierbar. Grundsätzlich resultieren Unsicherheiten aus der Heterogenität der Grundgesamtheit, diese kann zwar durch das Homogenisieren von Mischproben reduziert werden, es wird jedoch nicht möglich sein, eine ideal homogene Probe zu produzieren.²¹⁹

Die in der Praxis auftretende Streuung der mittleren Merkmalsausprägungen einer Laborprobe um den wahren Wert, ist in Abbildung 5.5 durch zwei beispielhafte

²¹⁹Daher sollte man in der Praxis immer den abgeschwächten Terminus einer homogenisierten Probe, statt einer homogenen Probe verwenden.²²⁰

Wahrscheinlichkeitsverteilungen veranschaulicht.

Die Repräsentativität der realen Laborprobe ist abhängig von dem Grad der Homogenisierung sowie der Robustheit gegenüber Fehlern bei dem Verfahrensschritt der Probenverjüngung. Die gestrichelte Wahrscheinlichkeitsverteilung zeigt beispielhaft eine tendenziell effiziente Probenvorbehandlung. Die Streuung der mittleren Merkmalsausprägungen sind approximiert normalverteilt um den wahren Wert. Die durchgezogene Linie repräsentiert eine tendenziell ineffiziente Probenvorbehandlung. Die mittleren Merkmalsausprägungen der Laborprobe streuen logarithmisch-normalverteilt um den wahren Wert, was auf einen geringen Homogenisierungsgrad oder eine fehlerbehaftete Probenverjüngung deutet.

Es wurde veranschaulicht, dass die Probenvorbehandlung einen essentiellen Einfluss auf die Qualität der Analyseergebnisse nimmt. Die Mischprobenbildung aus einer bestimmten Anzahl von Einzelproben erfüllt ausschließlich dann Ihren Zweck, wenn zuvor eine effiziente Probenvorbehandlung erfolgt ist. Über die Effizienz der Probenvorbehandlung und damit den Grad der Repräsentativität der Laborprobe für die Mischprobe, liegen derzeit keine wissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse vor. In Abschnitt 2.4.3 wurde bereits darauf hingewiesen, dass bei der Probenvorbehandlung neben den zufälligen auch systematische Fehler auftreten können.

5.1.4. Probenvorbereitung & instrumentelle Analytik

Die Probenvorbereitung sowie die instrumentelle Analytik sind Arbeitsschritte, welche zur Herstellung eines repräsentativen Analyseergebnisses im Labor durchgeführt werden. Unter idealen Bedingungen entspricht das Analyseergebnis, der in Abbildung 5.5 durch eine Raute dargestellten mittleren Merkmalsausprägung der Mischprobe sowie der Laborprobe. Ideal bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Analyseergebnis vollständig (100 %) repräsentativ für die Laborprobe ist.

Datenauswertung	Instrumentelle Analyse	Probenvorbereitung	Probenvorbehandlung	Probenahme
<ul style="list-style-type: none"> Wahl geeigneter Verfahren (z.B. Median/ arithmetischer Mittelwert) Sind die Voraussetzungen für die Inferentielle Statistik erfüllt (z.B. Normalverteilungsannahme) 		<ul style="list-style-type: none"> Probenzerkleinerung Homogenisierung Probenverjüngung 	<ul style="list-style-type: none"> Laborprobenumfang Probenzerkleinerung Homogenisierung Probenverjüngung 	<ul style="list-style-type: none"> Probenahmeumfang Repräsentative Methode ggf. Anzahl der EP/MP Probenzerkleinerung Homogenisierung Probenverjüngung
Teststärke/ Power <input checked="" type="checkbox"/>	Messsicherheit ~ 1% <input checked="" type="checkbox"/>	Sicherheit ~ 10% <input checked="" type="checkbox"/>	Sicherheit ?	Sicherheit ?

Abbildung 5.6.: Messsicherheiten der Verfahrensschritte

In der Praxis streuen die Analyseergebnisse um den richtigen Wert der mittleren Merkmalsausprägung einer Laborprobe. Diese Messunsicherheiten wurden am IQS

in Freiberg ermittelt und veröffentlicht.²²¹ Der Kenntnisstand über Messunsicherheiten der einzelnen Verfahrensschritte bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen ist in Abbildung 5.6 dargestellt.

5.1.5. Untersuchung der modellierten Analyseergebnisse

In den vorausgehenden Abschnitten wurde das Qualitätssicherungssystem für Ersatzbrennstoffe modelliert und Schwachstellen sowie Potenziale diskutiert und veranschaulicht. Es wurde gezeigt, wie eine zufällige unabhängige Probenahme aus heterogenen Stoffgemischen erfolgt und qualitativ begründet, welche Verteilungstypen für die mittleren Merkmalsausprägungen von Einzelproben zu erwarten sind. Des Weiteren wurden die idealisierten Verfahrensschritte der Mischprobenbildung, Probenvorbehandlung und -vorbereitung sowie der instrumentellen Analytik modelliert.

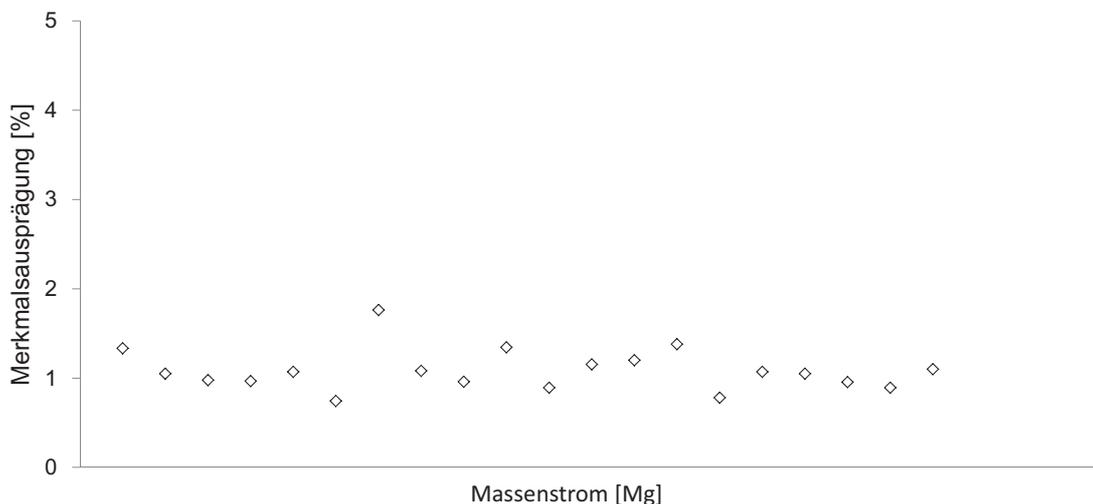


Abbildung 5.7.: Modellierte mittlere Merkmalsausprägungen der Mischproben (10 EP = 1 MP)

Abbildung 5.7 zeigt, ausgehend von der in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Grundgesamtheit, die idealen Analyseergebnisse für den Fall, dass zehn Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt werden. Bei direktem Vergleich der mittleren Merkmalsausprägungen der Mischproben in Abbildung 5.7 mit Abbildung 5.3, in der die mittlere Merkmalsausprägung der Einzelproben dargestellt ist, können hohe Unterschiede der Streuung sowie eine unterschiedliche Verteilungsform festgestellt werden. Die Datenspanne der mittleren Merkmalsausprägung der Mischproben ist deutlich vermindert. Die visuelle Analyse des Scatterplots lässt bereits die approximative Normalverteilung der Daten erwarten.

²²¹vgl. [Rasemann, 2005a, S.244]

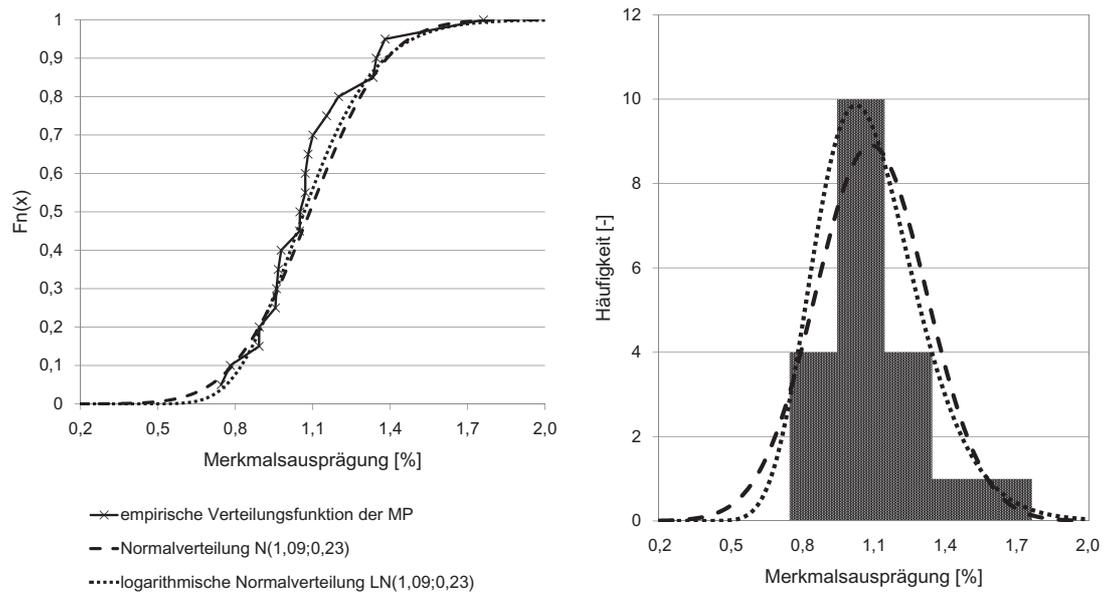


Abbildung 5.8.: Empirische Verteilung und Histogramm der mittleren Merkmalsausprägungen der Mischproben (10 EP = 1 MP)

Das Histogramm sowie die Verteilungen in Abbildung 5.8, bestehend aus zwanzig Datenpunkten, zeigen, dass sich die empirische Verteilung der theoretischen Normalverteilung nähert. Der Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest bei einem Signifikanzniveau von 10 % zeigt, für den Vergleich mit der Normalverteilung, eine Übereinstimmung von 1,5 (D_{crit}/D_{calc}) und für den Vergleich mit der logarithmischen Normalverteilung eine Übereinstimmung von 1,9 (D_{crit}/D_{calc}). Der goodness of fit Test ergibt somit, dass sich die empirische Verteilungsfunktion vorzugsweise durch die logarithmische Normalverteilung erklären lässt.

Abbildung 5.9 zeigt den Scatterplot der modellierten Analyseergebnisse, für den Fall, dass vierzig Einzelproben zu einer Mischprobe vereinigt werden. Im Vergleich zu Abbildung 5.7 ist eine deutlich erkennbare Verminderung der Streuung (Spannweite & Standardabweichung) festzustellen.

Das Histogramm sowie die Verteilungen in Abbildung 5.10, bestehend aus zwanzig Datenpunkten, zeigen, dass sich die empirische Verteilung der theoretischen Normalverteilung nähert. Der Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest bei einem Signifikanzniveau von 10 % zeigt für den Vergleich mit der Normalverteilung eine Übereinstimmung von 3,4 (D_{crit}/D_{calc}) und für den Vergleich mit der logarithmischen Normalverteilung eine Übereinstimmung von 2,5 (D_{crit}/D_{calc}). Der goodness of fit Test ergibt somit, dass sich die empirische Verteilungsfunktion der 20 modellierten Messdaten, bei denen 40 EP zu einer MP vereinigt wurden, vorzugsweise durch die Normalverteilung erklären lässt.

Aus dem Vergleich der modellierten Analyseergebnisse von Mischproben aus zehn

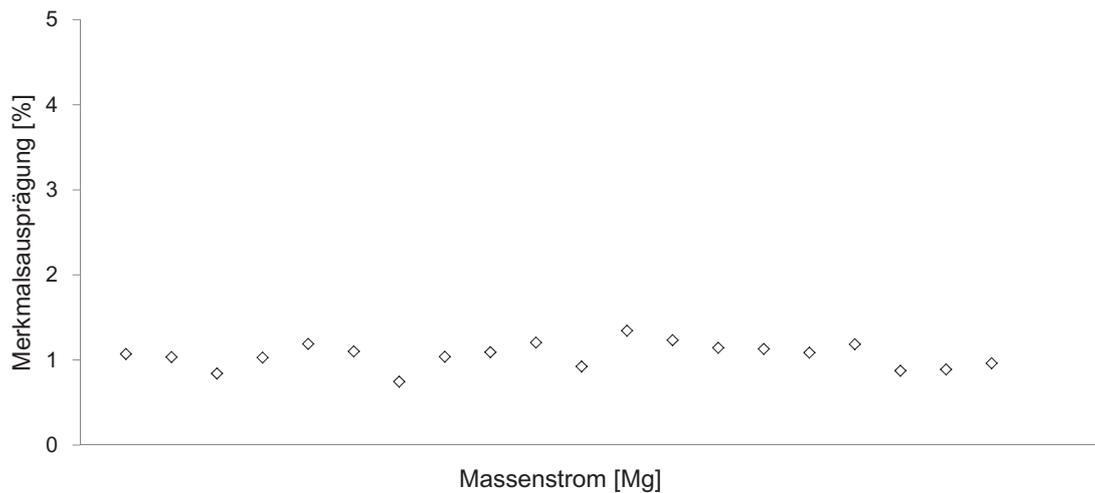


Abbildung 5.9.: Modellierte mittlere Merkmalsausprägungen der Mischproben (40 EP = 1 MP)

Einzelproben (Abbildung 5.7 und 5.8) mit den Mischproben aus vierzig Einzelproben (Abbildung 5.9 und 5.10) lassen sich folgende Abhängigkeiten ableiten:

Bei steigender Anzahl der entnommenen Einzelproben pro Mischprobe

- verringert sich die Streuung der Analyseergebnisse,
- konvergieren die Analyseergebnisse stärker gegen die theoretische Normalverteilung.

In diesem Zusammenhang sei schon einmal darauf hingewiesen, dass die beschriebenen Effekte²²² nicht proportional, sondern mit abnehmendem Grenznutzen auftreten, worauf später in diesem Kapitel noch detaillierter eingegangen wird.

Zusammenfassend kann festgestellt werden: Exponentialverteilte Einzelproben einer Grundgesamtheit wurden durch das explorative Modell unter idealisierten Bedingungen zu Mischproben vereinigt, vorbehandelt, vorbereitet und anschließend analysiert. Es wurde gezeigt, dass die Verteilungsform von modellierten idealen Analyseergebnissen approximativ gegen die Normalverteilung konvergiert.

Dieser Effekt kann durch den zentralen Grenzwertsatz mathematisch erklärt werden (Abschnitt 3.1.2). Nach Definition von Weigand lassen sich Werte, gebildet durch die Summe unabhängiger Zufallsvariablen, durch eine Normalverteilung approximieren,

²²²Die Stärke der Konvergenz gegen die Normalverteilung steigt mit zunehmender Anzahl von Einzelproben pro Mischprobe; die Datenspanne sinkt mit zunehmender Anzahl von Einzelproben pro Mischprobe

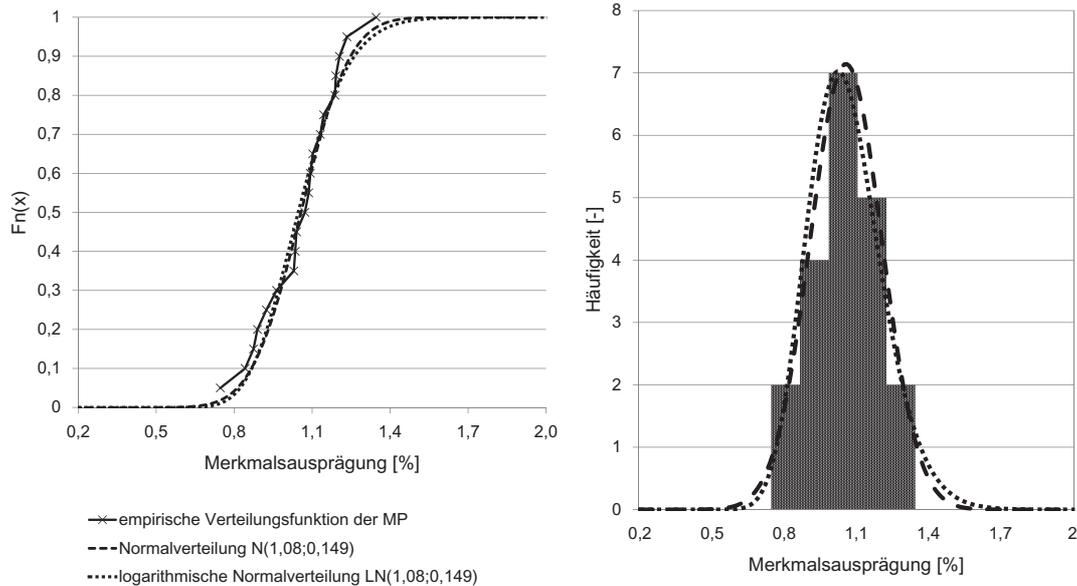


Abbildung 5.10.: Empirische Verteilung und Histogramm der mittleren Merkmalsausprägungen der Mischproben (40 EP = 1 MP)

sofern die Anzahl der Summanden groß ist. Die Konvergenz gegen die Normalverteilung ist folglich stärker, desto größer die Anzahl der Summanden ist.²²³

Durch die zufällige und unabhängige Probenahme erhalten wir bei der Qualitätssicherung von HWRFen unabhängige Zufallsvariablen in Form von mittleren Merkmalsausprägungen der verschiedenen Merkmale in entnommenen Einzelproben. Durch das Zusammenführen von Einzelproben zu einer Mischprobe wird die Summe dieser unabhängigen Zufallsvariablen gebildet. Da die gesuchte Größe der Qualitätssicherung eine mittlere Merkmalsausprägung (Konzentration) ist, und nicht die Summe der mittleren Merkmalsausprägungen der Einzelproben, wird die Definition von Weigand um einen Ausdruck im Nenner erweitert. Gleichung 5.1 zeigt die erweiterte Definition des zentralen Grenzwertsatzes nach Weigand für die Beschreibung der Prozesse bei der Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen.

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n c_i}{n} \tag{5.1}$$

- x = Stoffkonzentration der Mischprobe
- c_i = Konzentration der Einzelprobe
- n = Anzahl der Einzelproben je Mischprobe

Die Verteilungsform der modellierten, idealen Analysenergebnisse, konvergiert unabhängig von der Verteilungsform der Einzelproben, gegen die theoretische Nor-

²²³vgl. [Wermuth und Streit, 2007, S.172 ff.]

malverteilung. Auch wenn es in der Praxis nicht möglich ist, ein ideales Analyseergebnis zu generieren, kann das modellierte, idealisierte Analyseergebnis doch als Referenz für eine optimale Qualitätssicherung betrachtet werden. Des Weiteren wurde gezeigt, dass das etablierte Vorgehen bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen nach den Vorgaben der Gütegemeinschaft für Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz auch bei sehr inhomogenen Stoffsystemen dahingehend leistungsstark ist, repräsentative Analysenwerte zu generieren.

Auf Basis der Veranschaulichung im Modell, kombiniert mit der mathematischen Begründung durch den modifizierten zentralen Grenzwertsatz nach Weigand (Gleichung 5.1), wird nachfolgend ein Indikator für den Grad der Reproduzierbarkeit und der Genauigkeit von Analyseergebnissen definiert. Die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit sind neben den Voraussetzungen der systematischen Unbeeinflusstheit, Richtigkeit und Zuverlässigkeit, zwei grundlegende Anforderungen an ein repräsentatives Analyseergebnis.

Die Stärke, mit der die empirische Verteilung der Analyseergebnisse gegen die theoretische Normalverteilung konvergiert sowie die Ausprägung des Streumaßes dieser Verteilung, ist ein Indikator für die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit von Analyseergebnissen. Die Ausbildung der Gaußverteilung bietet jedoch keine Gewähr für ein richtiges Analyseergebnis (systematischer Fehler). Systematische Fehler führen zu einer Parallelverschiebung der Verteilungskurve, ohne dass sich ihre Gestalt verändert.²²⁴ Über den Einfluss von verschiedenen Methoden der Probenahme, -vorbehandlung, -vorbereitung und Analyse auf systematische Abweichungen zum wahren Wert, liegen derzeit für die Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen keine wissenschaftlichen Erkenntnisse vor. Konvergiert die empirische Verteilung der Analysenwerte nicht gegen die theoretische Normalverteilung, so ist eine Probenhomogenität nicht vollständig gegeben und die Analyseergebnisse sind nicht optimal repräsentativ für die Merkmalsausprägung der Grundgesamtheit.²²⁵

5.2. Vergleich der Modelltheorie mit Praxisdaten

Nachfolgend werden Analyseergebnisse aus drei Produktionsbetrieben, in denen heizwertreiche Fraktionen hergestellt werden, hinsichtlich der Erkenntnisse aus der vorausgehenden Modelltheorie untersucht. Die Produktionsbetriebe sind mechanische Aufbereitungsanlagen und beliefern ein Kraftwerk mit HWRF. Die im Kraftwerk zur Anlieferung zugelassenen Abfallschlüsselnummern sind:^{226 227}

- 19 12 10 brennbare Abfälle (Brennstoffe aus Abfällen)

²²⁴vgl. [Doerffler, 1961, S.21]

²²⁵vgl. [Hoffmann, 2010, S.18]

²²⁶vgl. [AVV, 2006, Anlage (zu § 2 Abs. 1)]

²²⁷vgl. [Steinhoff, 2010, S.1]

- 19 12 12 sonstige Abfälle (einschl. Materialmischungen) aus der mechanischen Behandlung von Abfällen mit Ausnahme (19 12 11*)²²⁸
- 03 03 10 Faserabfälle , Faser-, Füller- und Überzugsschlämme aus der mechanischen Abtrennung

Um eine gleichbleibende Brennstoffqualität zu gewährleisten, wurden mit den Produktionsbetrieben vertragliche Regelungen in Form von Grenzwerten für die Stückigkeit und der Konzentrationen von verfahrensspezifisch sowie genehmigungsrechtlich relevanten Parametern vereinbart. Als Anreizsystem für die Aufbereitungsbetriebe zur Produktion einer konstanten und vertragskonformen Brennstoffqualität, ist eine Preisgleitklausel für die Parameter Heizwert und Aschegehalt verhandelt und vertraglich festgeschrieben worden. Zur Kontrolle der Brennstoffqualität wird einmal wöchentlich eine Brennstoffanalyse der vertragsrelevanten Parameter je Produktionsbetrieb durchgeführt. Des Weiteren wird einmal monatlich eine Vollanalyse vorgenommen, welche zusätzlich sämtliche Schwermetalle, Dioxine und Furane sowie PCB und PCP umfasst.

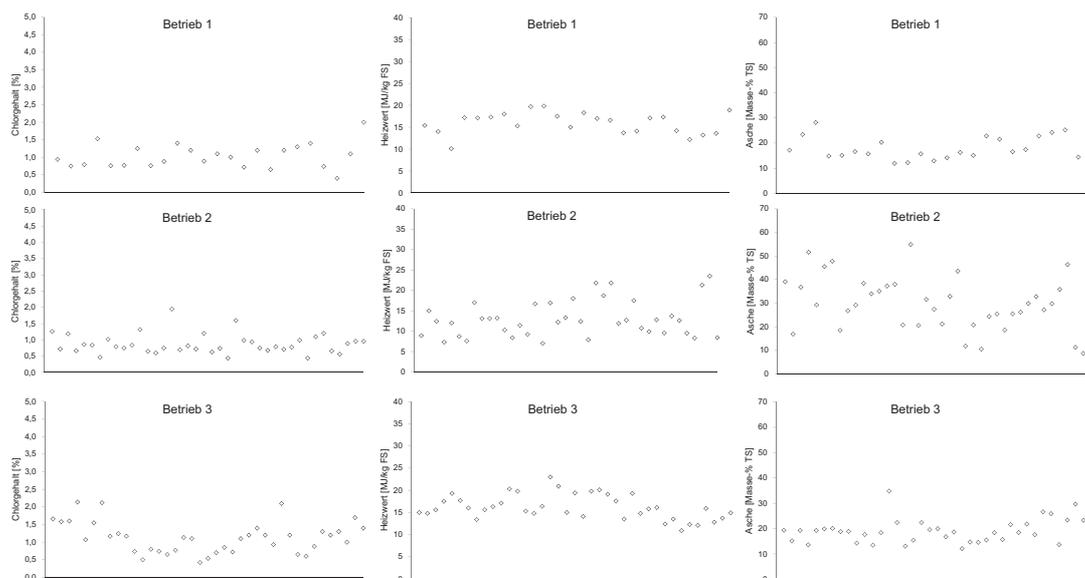


Abbildung 5.11.: Visualisierung von Analyseergebnissen der Betriebe 1, 2 und 3

Die Probenahme erfolgt im Kraftwerk mittels eines Schneckenförderers. Der Schneckenförderer wird, während des Entladevorgangs des Walking-Floor-LKWs, in den Brennstofffallstrom eingeschwenkt. Der Brennstoffstrom wird hierbei über den gesamten Längsschnitt beprobt. Das Gerät befindet sich im Annahnebunker des Kraftwerkes und ist dort fest installiert. Mit diesem Verfahren ist es möglich, kontinuierlich und ohne Zeitverzug über den gesamten Entladevorgang eine Probe zu entnehmen. Der effektive Probenumfang einer Mischprobe beträgt 240 Liter heizwertreiche Fraktionen. Im Rahmen der Probenvorbehandlung wird das entnommene Probenmaterial

²²⁸(19 12 11*) sonstige Abfälle (einschl. Materialmischungen) aus der mechanischen Behandlung von Abfällen, die gefährliche Stoffe enthalten

auf eine maximale Korngröße von $\leq 30 \text{ mm}$ zerkleinert. Die Homogenisierung des zerkleinerten Probenmaterials wird anschließend auf einer gereinigten, ebenen Fläche mit einer Schaufel durchgeführt. Als nächster Schritt wird das homogenisierte Probenmaterial zu einem Kegel angehäuft und durch Viertelung mit dem Probenkreuz zu einer Rückstell- und Laborprobe von jeweils 10 Liter verzüngt. Die Proben werden in einem Eimer luftdicht verschlossen und nach Kennzeichnung kühl und trocken eingelagert. Die Probenvorbereitung sowie die chemische Analytik erfolgen nach den Vorgaben der Analysevorschriften des BGS e. V..

Die Analyseergebnisse der Brennstoffe aus den drei betrachteten Betrieben werden nachfolgend detailliert analysiert. Abbildung 5.11 zeigt die Scatterplots im Zeitverlauf für die Parameter Chlor, Heizwert und Asche. Durch visuelle Prüfung des Scatterplots auf die Erfüllung der Voraussetzungen für das Modell, kann die Varianzhomogenität und Unabhängigkeit der Analyseergebnisse als gegeben bewertet werden.

Die Streuungen (Spannweite und Standardabweichung) und Mittelwerte der betrachteten Parameter bei den unterschiedlichen Betrieben weichen erkennbar voneinander ab. Die Aufbereitungsbetriebe produzieren somit nachweislich verschiedenartige Brennstoffqualitäten. Beispielsweise beträgt die Spannweite der Analyseergebnisse für den Parameter Asche, bei Betrieb 2 das 2,8- fache der Spannweite der Analyseergebnisse bei Betrieb 1. Der Quartilsabstand, welcher ein robustes Maß für die Streuung von Daten ist, beträgt bei Betrieb 2 etwa das 2,3- fache des Quartilsabstands bei Betrieb 1. Bezogen auf den Parameter Asche ist die Inhomogenität des Brennstoffes somit bei Betrieb 2 deutlich höher als bei den Betrieben 1 und 3. Im Gegensatz dazu ist der Parameter Chlor bei Betrieb 2 homogener im Brennstoff verteilt als bei Betrieb 1 und 3.

Die Daten zeigen, dass ein Ranking nach der Heterogenität verschiedener Brennstoffe stark merkmalsabhängig ist, ein Heterogenitätsvergleich von Brennstoffen kann daher nur merkmalspezifisch erfolgen.

In Abbildung 5.12 sind die empirischen Verteilungen und Histogramme der realen Analyseergebnisse eines Betriebes, der normal- und logarithmischen-Normalverteilung gegenübergestellt. Das Histogramm sowie die Verteilungen zeigen, dass sich die empirische Verteilung der theoretischen Normalverteilung nähert. Eine stärkere Konvergenz zur logarithmischen Normalverteilung kann jedoch nach visueller Analyse angenommen werden. Des Weiteren ist in Abbildung 5.12 ersichtlich, dass die ermittelte theoretische Normalverteilung und theoretische logarithmische Normalverteilung, nur gering voneinander abweichen.

Der Kolmogorov-Smirnov-Anpassungstest zeigt für den Vergleich mit der Normalverteilung sowie der logarithmischen Normalverteilung, bei einem Signifikanzniveau von 10 %, die in Abbildung 5.13 dargestellten Testergebnisse. Die theoretische Ver-

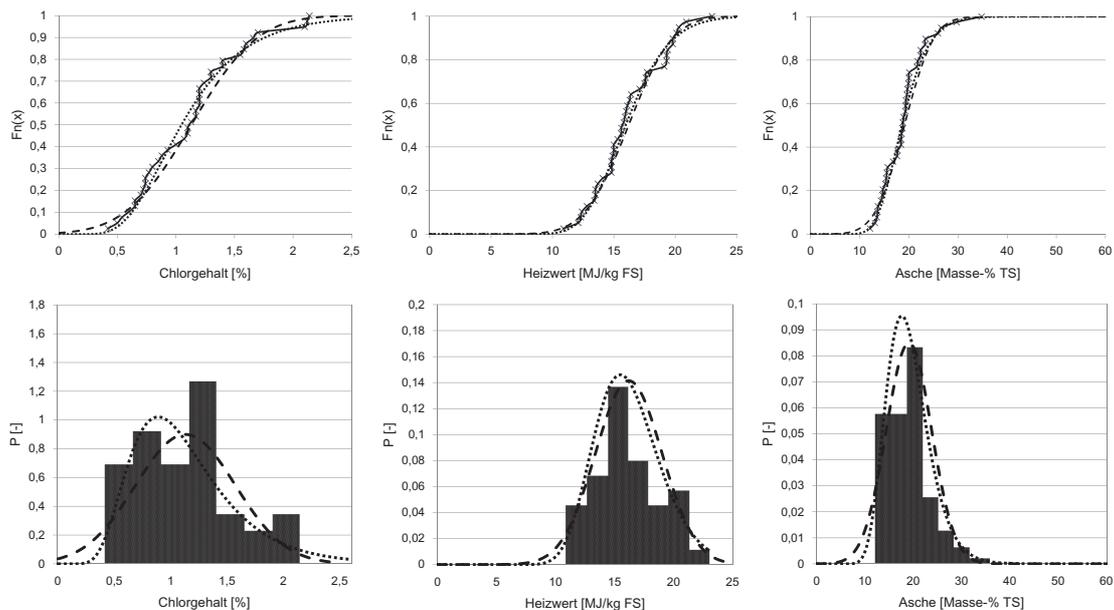


Abbildung 5.12.: Empirische Verteilung und Histogramme von Analyseergebnissen (Betrieb 3)

teilungsform, welche die empirische Verteilung der realen Messwerte am stärksten beschreibt, wurde fett und unterstrichen gekennzeichnet. Der goodness of fit Test ergibt somit, dass die empirischen Verteilungsfunktionen der Praxisdaten tendenziell stärker gegen die logarithmische Normalverteilung konvergieren. Die Abweichung zur theoretischen Normalverteilung ist bei den betrachteten verfahrensspezifischen Parametern gering, so dass bei einer hohen Anzahl von Messdaten i. d. R. die parametrische Statistik zur Datenauswertung verwendet werden kann.

	Betrieb 1	Betrieb 2	Betrieb 3
Chlor [%]			
Normalverteilung	1,22	0,89	1,21
Log-Normalverteilung	<u>1,51</u>	<u>1,18</u>	<u>1,47</u>
Heizwert [MJ/kg FS]			
Normalverteilung	<u>1,26</u>	0,77	1,13
Log-Normalverteilung	1,14	<u>1,27</u>	<u>1,60</u>
Asche [M-% TS]			
Normalverteilung	0,77	<u>2,19</u>	0,80
Log-Normalverteilung	<u>0,98</u>	1,32	<u>1,15</u>

Abbildung 5.13.: D_{crit}/D_{calc} bei einem Signifikanzniveau von 10 %

Das Fazit des Vergleiches der Modelltheorie mit den Praxisdaten kann somit wie folgt zusammengefasst werden:

1. Die Praxisdaten erfüllen die Voraussetzung der Varianzhomogenität und Unabhängigkeit.

2. Die Praxisdaten konvergieren gegen die Normalverteilung, die Konvergenz zur logarithmischen Normalverteilung ist jedoch tendenziell stärker.
3. Die Auswertungsergebnisse der Praxisdaten indizieren, auf Basis des in Abschnitt 5.1 beschriebenen Indikators, ein hinsichtlich der Reproduzierbarkeit grundsätzlich repräsentatives Qualitätssicherungssystem mit einer stoff- und merkmalsabhängig unterschiedlichen Genauigkeit.
4. Dass die analysierten Praxiswerte teilweise nicht stark gegen die theoretische Normalverteilung konvergieren, sowie einige Parameter eine hohe Messwertstreuung aufweisen, deutet auf Optimierungspotenzial.
5. Die Abweichung der empirischen Verteilung von verfahrensspezifischen Parametern zur theoretischen Normalverteilung ist gering, so dass bei einer hohen Anzahl von Messdaten i. d. R. die parametrische Statistik zur Datenauswertung verwendet werden kann.

5.3. Ableiten eines neuen Qualitätssicherungssystems für heizwertreiche Fraktionen

5.3.1. Allgemein

Die Erkenntnisse des zuvor beschriebenen explorativen Modells werden in diesem Abschnitt angewandt, um ein dynamisches Qualitätssicherungssystem für die Praxis zu entwickeln. Das Qualitätssicherungssystem wird nach den Grundsätzen der Kybernetik konzeptioniert, um durch einen ständigen Regelkreis²²⁹ eine ständige Anpassung und Optimierung zu erreichen. Das Ziel ist es, ein individuelles Qualitätssicherungssystem zu erstellen, um die Qualitätssicherung der individuellen Brennstoffe, merkmalspezifisch mit maximaler Effizienz durchzuführen. Als maximale Effizienz ist ein Qualitätssicherungssystem dann zu bezeichnen, wenn die Zielvorgabe einer zuvor festgelegten Messgenauigkeit²³⁰ mit minimalem Aufwand erfüllt werden kann. Somit ist es das Ziel, ein Qualitätssicherungssystem durch ein kybernetisches Steuerungsmodell mit maximaler Kosteneffizienz dynamisch zu parametrisieren. Unterschiedliche Brennstoffe sind, beispielsweise abhängig vom eingesetzten Inputmaterial oder unterschiedlicher Aufbereitungstechnologie bei der Produktion, in unterschiedlichem Ausmaß inhomogen. Zudem wurde in Abschnitt 5.2 gezeigt, dass die Inhomogenität nicht allgemein für einen Brennstoff definiert werden kann, sondern merkmalsabhängig ist. Das zu konzeptionierende Qualitätssicherungssystem muss diesen Umstand berücksichtigen, um so eine maximale Effizienz zu erreichen.

²²⁹Plan, Do, Check, Act

²³⁰definiert durch z.B. einen mittleren Fehler oder ein Konfidenzintervall

In aktuellen Brennstoffverträgen sind, als Anreiz zur Produktion einer konstanten und vertragskonformen Brennstoffqualität, Preisgleitklauseln für verschiedene²³¹ Parameter verhandelt und festgeschrieben. In Kapitel 2 wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Ermittlung der Messsicherheit von Analyseergebnissen bisher noch kein Bestandteil der bestehenden Qualitätssicherungssysteme von heizwertreichen Fraktionen ist. Um Konfliktpotenzial bezüglich der Repräsentativität von Analyseergebnissen zwischen Brennstoffproduzenten und Verwertern zukünftig zu reduzieren, besteht Handlungsbedarf. Es wird daher an dieser Stelle die Empfehlung ausgesprochen, zukünftig zusätzlich zu den Grenzwerten, die erforderliche Messsicherheit der Analyseergebnisse vertraglich festzulegen. Als geeigneter Parameter zur Bewertung der Messsicherheit ist, bei normalverteilten Analyseergebnissen, die Standardabweichung des Mittelwertes S_M empfehlenswert. Im Vergleich mit dem Variationskoeffizient ist die Standardabweichung unabhängig vom Lagemaß²³².

Die in Abschnitt 5.2 analysierten verfahrenstechnischen Brennstoffparameter konvergieren, mit unterschiedlicher Konvergenzstärke, tendenziell gegen die theoretische Normalverteilung. Verschiedene Forschungsergebnisse zeigen, dass diese Verteilungsform der Analyseergebnisse mit derzeit zur Verfügung stehender Technologie sowie vertretbarem Aufwand, insbesondere bei der Schwermetallanalytik, nicht erzielt werden kann. In der Regel folgen die Verteilungen der Analyseergebnisse hier der logarithmischen Normalverteilung, oder in einigen Fällen sind die empirischen Verteilungen keiner theoretischen Verteilung zuordenbar. Hier ist weitere Forschungsarbeit zu leisten, um ein mathematisches Verfahren zur Bewertung der Messsicherheit dieser Daten zu entwickeln. Ein Beispiel für die Auswertung von logarithmisch normalverteilten Messwerten, haben Dr. Ralf Uerkvitz und Dr. Dietmar Goetz im Jahre 1997 in der Fachzeitschrift Müll und Abfall veröffentlicht.²³³

5.3.2. Beschreibung des Steuerungssystems

Sind die Zielgrößen der minimal erforderlichen Messsicherheit vertraglich vereinbart, so sind, zur Realisierung einer maximal effizienten Qualitätssicherung, brennstoffindividuelle Optimierungen der Rahmenbedingungen für die Qualitätssicherung erforderlich. Produziert ein Aufbereitungsbetrieb (A) beispielsweise eine besonders homogene Brennstoffqualität, so ist bei gleicher Messsicherheit²³⁴ eine geringere Anzahl von Analysen erforderlich, als bei einem Aufbereitungsbetrieb (B), welcher eine besonders heterogene Brennstoffqualität produziert. Maximal effizient ist es, die erforderliche Zielgröße der Messsicherheit mit minimalem Aufwand zu erreichen. Die Kosten der Qualitätssicherung bei Betrieb A sind somit geringer als die Kosten bei Betrieb B. Um die Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen bedarfsgerecht zu realisieren, ist daher eine individuelle Brennstoffanalyse erforderlich.

²³¹i. d. R. verfahrenstechnische Parameter

²³²arithmetisches Mittel

²³³vgl. [Uerkvitz und Goetz, 1997, S.621 ff.]

²³⁴Repräsentativität der Analyseergebnisse für die Grundmenge

Allgemeine Erkenntnisse über die Zusammenhänge der verschiedenen Verfahrensstufen wurden vorausgehend unter Einsatz eines Modells beschrieben. Die gewonnenen Erkenntnisse werden nachfolgend zu einem Optimierungsmodell zusammengeführt. In Abbildung 5.14 sind diese Zusammenhänge visualisiert, welche im Weiteren detailliert beschrieben werden.

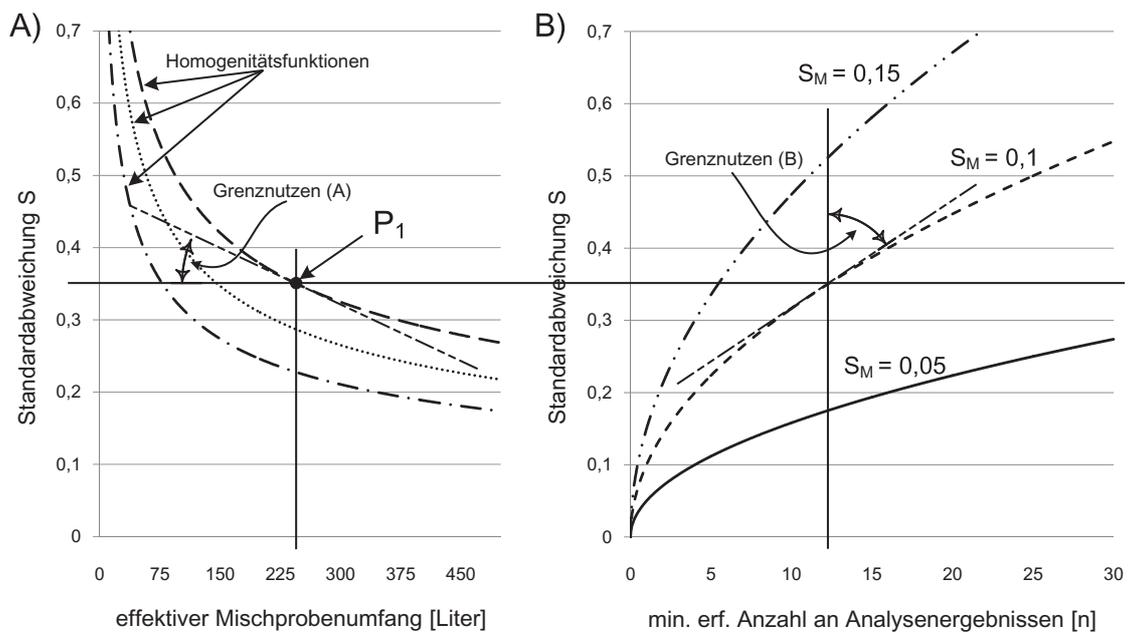


Abbildung 5.14.: Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung

Das Diagramm (B) auf der rechten Seite der Abbildung 5.14 visualisiert die mathematische Abhängigkeit der Standardabweichung von Mittelwerten $[S_M]$ mit der mindestens erforderlichen Anzahl der Analyseergebnisse $[n]$ und der empirischen Standardabweichung der Analyseergebnisse $[S]$. Dieser mathematische Zusammenhang ist in Kapitel 3 durch Gleichung 3.19 ausgedrückt.

Der Grenznutzen in Diagramm (B) ist eine Kennzahl für den Effekt einer marginalen Änderung der Standardabweichung auf die mindestens erforderliche Anzahl an Analyseergebnissen am Punkt n . Der Begriff des Grenznutzen stammt aus der Nutzentheorie und wird im vorliegenden Anwendungsfall als ein Zuwachs des Nutzens definiert, den eine marginale Erhöhung der Anzahl der Analyseergebnisse erwirkt. Er ist als erste Ableitung einer Funktion definiert und wird im Folgenden auch mit MB (Marginal Benefit) bezeichnet.

In dem linken Diagramm (A) der Abbildung 5.14 treten ebenfalls Effekte des abnehmenden Grenznutzens bei den Funktionen auf. Im Weiteren werden die Funktionen aufgrund Ihrer Funktion als Homogenitätsfunktionen bezeichnet. In Abschnitt 5.1.5 wurde auf den Effekt des effektiven Probenumfangs einer Mischprobe auf die Standardabweichung von Analyseergebnissen hingewiesen. Dieser Effekt wird nachfol-

gend detaillierter beschrieben.

Eine Reduktion des Streumaßes²³⁵ mit steigendem effektivem Mischprobenumfang erfolgt nicht proportional, sondern mit abnehmendem Grenznutzen. Der Grenznutzen in Diagramm (A) ist eine Kennzahl für den Effekt, einer marginalen Veränderung des effektiven Mischprobenumfangs auf die Standardabweichung am Punkt X Liter. Dieser Effekt lässt sich unter anderem durch das Gesetz der Großen Zahlen erklären. Bei detaillierter Analyse dieses Zusammenhanges durch das idealisierte Modell, würde sich die Funktion mit steigendem effektivem Mischprobenumfang, asymptotisch dem Nullpunkt der Ordinate annähern. Die Standardabweichung der Analysenergebnisse wäre somit gleich null, wenn der effektive Mischprobenumfang gegen Unendlich strebt. Da es in der Praxis jedoch nicht möglich ist, eine Probe ideal zu homogenisieren, nähert sich die Homogenitätsfunktion bei steigendem effektivem Mischprobenumfang in der Realität einem Grenzwert an, welcher abhängig vom realen Grad der Homogenisierung der Mischprobe ist.

Diagramm (A) zeigt drei Homogenitätsfunktionen, die jeweils einen unterschiedlichen Grad an Probenhomogenität repräsentieren. Der Grad der Probenhomogenität wird maßgeblich durch die Verfahrensschritte einer maximal repräsentativen Probenahme und dem Grad der Homogenisierung im Rahmen der Probenvorbehandlung bestimmt. Es wurde beschrieben, dass der Verlauf der Homogenitätsfunktionen einem abnehmenden Grenznutzen unterliegt. Über den genauen Verlauf der Homogenitätsfunktionen für unterschiedliche Brennstoffe und dessen Merkmale liegen derzeit jedoch keine wissenschaftliche Erkenntnisse vor.

Das in Abbildung 5.14 dargestellte Qualitätssicherungsmodell zeigt beispielhaft die Zusammenhänge für den Parameter Chlor des Brennstoffes von Betrieb 1. Der effektive Probenumfang einer Mischprobe beträgt 240 Liter, welche mit einem Schneckenförderer entnommen werden. Aus der Analyse von 24 Messdaten ist bekannt, dass die Standardabweichung der Analysenwerte 0,35 % beträgt. Der in Abbildung 5.14 beschriftete Punkt (P_1) auf der Homogenitätsfunktion kann so eindeutig bestimmt werden. Zur weiteren Veranschaulichung der Modelltheorie wurden für den Verlauf der Homogenitätsfunktionen als Verteilungsannahmen die Pareto-Verteilungsfunktion gewählt.

Die Kenngröße der erforderlichen Mindestanzahl von Einzelproben ist durch den Quotienten des effektiven Mischprobenumfangs mit dem effektiven Umfang einer Einzelprobe zu berechnen. Somit enthält das vorgestellte Modell alle elementaren Kenngrößen, die für ein Qualitätssicherungssystem erforderlich sind.

- effektiver Probenumfang
- effektiver Mischprobenumfang
- effektiver Umfang der Einzelproben

²³⁵hier: Standardabweichung

- Anzahl der Einzelproben je Mischprobe
- Methoden der Probenahme & Probenvorbehandlung (Homogenisierungsfunktionen)
- Anzahl der Analysenergebnisse
- statistische Sicherheit der Messwerte und der Datenauswertung

Es wird im Folgenden gezeigt, wie die Homogenitätsfunktionen empirisch ermittelt werden können und des Weiteren beschrieben, auf welche Weise die Modelltheorie in der Praxis zur Steigerung der Effizienz bei der Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen ihre Anwendung finden kann.

5.3.3. Praktische Umsetzung

Nachfolgend werden die im Modell gegebenen Regelinstrumente dargestellt. Die Regelinstrumente können grundsätzlich in drei Aktionsgruppen eingeteilt werden:

- **G1** Anpassung des effektiven Mischprobenumfangs
- **G2** Verfahren der Probenhomogenisierung
- **G3** Auswahl der Anzahl von Analysenergebnissen

Anpassung des effektiven Mischprobenumfangs

Es existiert ein Zusammenhang zwischen einer Steigerung des effektiven Probenumfangs einer Mischprobe und der Standardabweichung der Analysenergebnisse. In Abschnitt 5.1.5 wurde gezeigt, dass hohe effektive Probenumfänge zu Homogenisierungseffekten führen, welche die Spannweite der Analysenergebnisse reduzieren. Die Kenngröße der erforderlichen Mindestanzahl von Einzelproben ist durch den Quotienten des effektiven Mischprobenumfangs mit dem effektiven Umfang einer Einzelprobe zu berechnen. Eine Erhöhung des effektiven Mischprobenumfangs führt somit zu einer Erhöhung der Einzelproben je Mischprobe. In der Praxis kann dies beispielsweise durch eine Verringerung der Probenahmeintervalle realisiert werden. Die beschriebenen Zusammenhänge sind in Abbildung 5.15 dargestellt.

Eine Erhöhung des effektiven Mischprobenumfangs führt durch Homogenisierungseffekte zu einer Verminderung der Standardabweichung (P_1 zu P_2). Mit zunehmendem effektivem Mischprobenumfang nimmt der Grenznutzen der Homogenitätsfunktion ab (Grenznutzen A_1 zu Grenznutzen A_2). Der Homogenisierungseffekt durch eine weitere Erhöhung des effektiven Mischprobenumfangs ist somit an Punkt P_2 geringer als an Punkt P_1 und jede weitere Erhöhung des effektiven Mischprobenumfangs führt zu immer geringeren Homogenisierungseffekten. Durch die Erhöhung des effektiven Mischprobenumfangs entstehen Kosten. Die entstehenden Kostenarten sind z. B. Betriebs- und Personalkosten, die durch einen erhöhten Aufwand bei

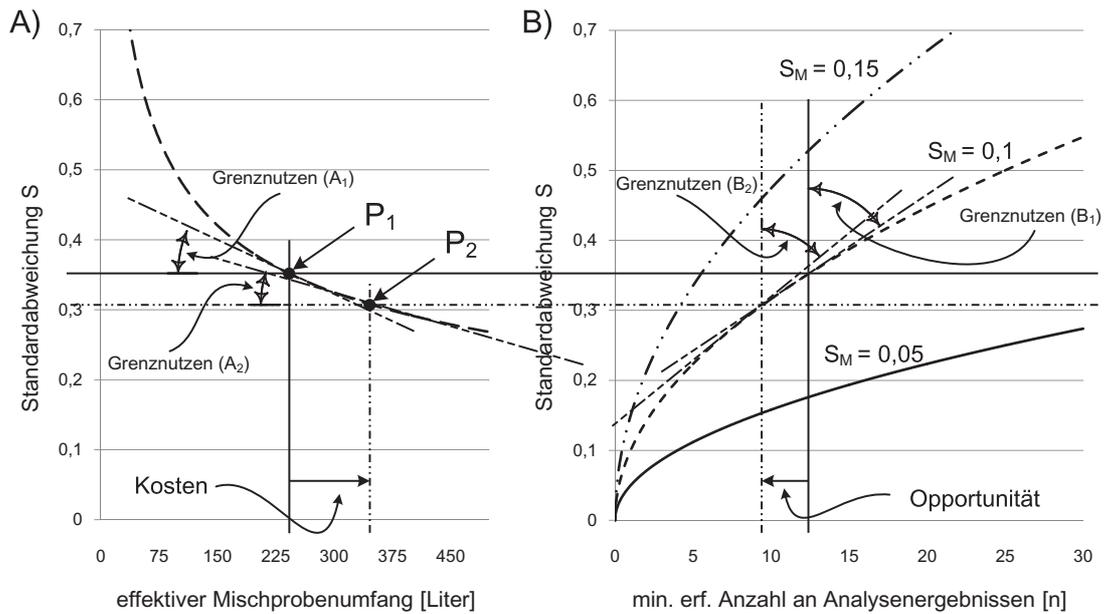


Abbildung 5.15.: Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung (G1)

der Probenahme- und Probenvorbereitung entstehen.

Diesen Kosten steht eine Opportunität (Einsparung), durch die Verminderung der minimal erforderlichen Anzahl an Analyseergebnissen, um eine festgelegte Messsicherheit zu erreichen, entgegen. Aus Abbildung 5.14 ist ersichtlich, dass die Anzahl der mindestens erforderlichen Anzahl an Analyseergebnissen mit steigender Homogenisierung sinkt.

Die Optimierungsregel kann abschließend zu folgendem Ausdruck zusammengefasst werden:

$$\text{Steigerung des eff. Probenumfang.} \Rightarrow MB_{A_1} * Opp. < MB_{B_1} * Einsp. \quad (5.2)$$

- Ko. = Kosten [€/Liter]
- Opp. = Opportunität (Einsparungen) [€/Einheit instrumenteller Analytik]
- MB = Marginal Benefit = Grenznutzen

Der Zustand einer maximal effizienten Qualitätssicherung in den Grenzen einer Homogenitätsfunktion wird erreicht, wenn der effektive Mischprobenumfang so lange erhöht wird, bis die Kosten dieser Erhöhung, die Opportunität, welche durch die Verminderung der erforderlichen Analysenproben besteht, übersteigen.

Verfahren der Probenhomogenisierung

Neben dem Zusammenhang des effektiven Mischprobenumfanges und der Standardabweichung von Analyseergebnissen, existiert ein weiterer Zusammenhang zwischen der Homogenitätsfunktion und der Standardabweichung von Analyseergebnissen. Abbildung 5.16 zeigt hierzu exemplarisch drei Homogenitätsfunktionen.

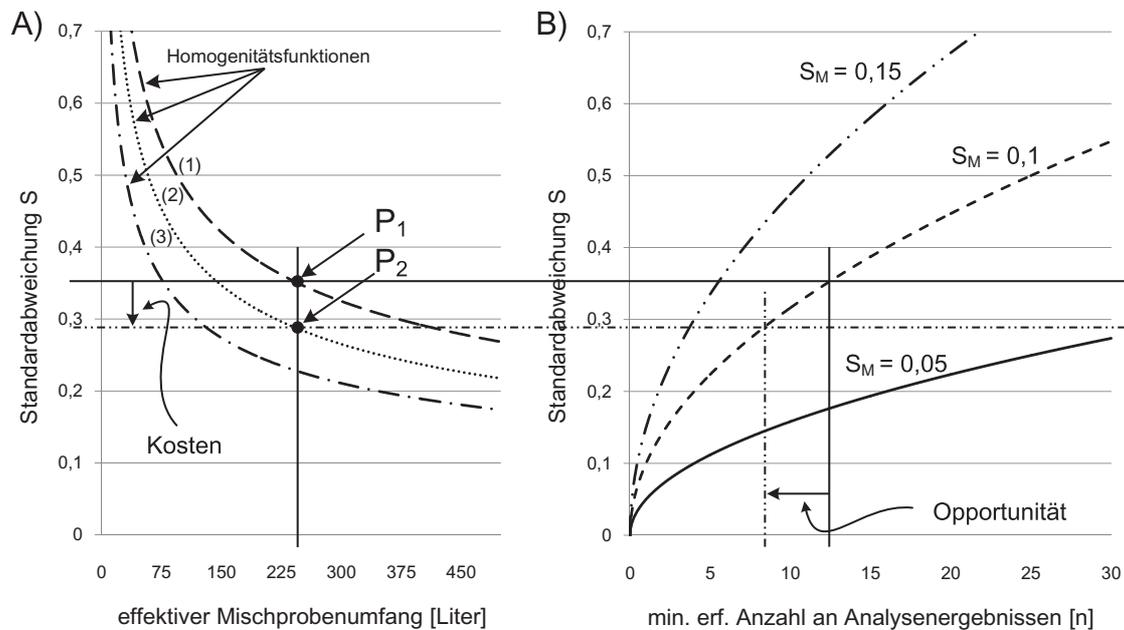


Abbildung 5.16.: Steuerungsmodell für die Parametrisierung der Qualitätssicherung (G2)

Der Grad der Probenhomogenität wird maßgeblich durch die Verfahrensschritte einer maximal repräsentativen Probenahme und dem Grad der Homogenisierung im Rahmen der Probenvorbehandlung bestimmt. Durch die Optimierung dieser Verfahrensschritte wird eine Reduktion der Standardabweichung von Analyseergebnissen erreicht. Die Homogenitätsfunktionen repräsentieren daher verschiedene Verfahren der Probenahme und Probenvorbehandlung. Als wesentliche Steuerungspotenziale wurden die nachfolgend genannten Prozesse identifiziert.

- Repräsentative Probenahme
- Zerkleinerung der Mischprobe im Rahmen der Probenvorbehandlung
- Homogenisierung der Mischprobe
- Auswahl des Verfahrens der Probenverjüngung

Die Effekte der Optimierung der Probenhomogenisierung auf die Qualitätssicherung sind in Abbildung 5.16 visualisiert. Durch eine Steigerung des Grades der Probenhomogenität wird eine neue Probenhomogenitätsfunktion erreicht (P_1 zu P_2). Bei gleichem effektivem Mischprobenumfang reduziert sich durch die Homogenisierungseffekte die Standardabweichung der Analyseergebnisse. Aus Diagramm (B) ist zu

erkennen, dass eine identische Messsicherheit von $S_M = 0,1\%$ der mittleren Stoffkonzentration, mit einer geringeren Anzahl von Analyseergebnissen erreicht werden kann.

Eine Steigerung der Probenhomogenität ist in der Regel mit technischem Aufwand verbunden. Zur Zerkleinerung der Mischprobe auf ein geringeres Maximalkorn im Rahmen der Probenvorbehandlung fallen beispielsweise Investitionskosten und erhöhte Betriebskosten an. Die Optimierungsregel kann zu folgendem Ausdruck zusammengefasst werden:

$$\text{Steigerung der Probenhomogenisierung} \Rightarrow Ko. < Einsp. \quad (5.3)$$

Ko. = Kosten [€]

Opp. = Opportunität [€/Einheit instrumenteller Analytik]

6. Konzeption der praktischen Versuche

6.1. Definition der Hypothesen

Aus dem in Kapitel 5 beschriebenen explorativen Modell der Qualitätssicherung können Hypothesen abgeleitet werden, welche zu validieren sind. Diese Hypothesen sind nachfolgend formuliert.

1. **H1** Die Anwendung unterschiedlicher Probenahmeverfahren führt zu unterschiedlichen Messergebnissen
 - systematische Fehler (zentrale Tendenz)
 - zufällige Fehler (Streuung)

In Abschnitt 5.1.2 wurde gezeigt, dass zu jeder Zeit eine ideal repräsentative Einzelprobe für jeden Probenahmepunkt im Massenstrom existiert. Diese theoretisch optimale Einzelprobe kann in der Realität jedoch nur approximativ richtig entnommen werden. Der Grad der Repräsentativität einer entnommenen Probe ist durch die Auswahl der Probenahmemethode bestimmt.

2. **H2** Die Anwendung unterschiedlicher Qualitätssicherungssysteme führt zu unterschiedlich ausgeprägten Messfehlern
 - Die Parametrisierung der Probenahme nimmt Einfluss auf den Grad der Probenhomogenität und somit auf die Ausprägung der Messfehler
 - Die Parametrisierung der Probenvorbehandlung nimmt Einfluss auf die Ausprägung der Messfehler

Die Anwendung unterschiedlicher Qualitätssicherungssysteme führt zu einer unterschiedlichen Parametrisierung bei den verschiedenen Arbeitsschritten bei der Qualitätssicherung. So schreiben beispielsweise die LAGA und der BGS e. V. unterschiedliche Einzelproben-, Mischproben- und Sammelprobenumfänge vor. Zudem unterscheiden sich die Richtlinien bei dem Verfahrensschritt der Probenvorbehandlung. So legt die Arbeitshilfe des BGS e. V. eine der Probenverjüngung vorgeschaltete Probenzerkleinerung fest. Die Probenzerkleinerung im Rahmen der Probenvorbehandlung ist hingegen in der PN 98 kein Bestandteil. Es ist daher zu erwarten, dass der Grad der Probenhomogenität bei Anwendung der Arbeitshilfe des BGS e. V. höher ausgeprägt ist als

bei Anwendung der PN 98. In Abschnitt 5.2 wurde der Begriff der Homogenitätsfunktionen eingeführt, auf welche die Parametrisierung der jeweiligen Arbeitsschritte Einfluss nimmt.

6.2. Planung der experimentellen Versuche

6.2.1. Allgemein

Die empirische Überprüfung der Hypothesen findet im Rahmen von Experimenten statt. Diese Experimente sind dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere unabhängige Variablen planmäßig variiert werden. Die Auswirkung auf andere abhängige Variablen wird anschließend unter Kontrolle bzw. Ausschluss von Störfaktoren analysiert.²³⁶ Nachfolgend werden die allgemeinen Voraussetzung für die Versuche definiert.

1. Um die Voraussetzungen der Unabhängigkeit und Varianzhomogenität minimal zu gefährden, ist der Zeitraum, in dem die Versuche durchgeführt werden, so gering wie möglich zu planen.
2. Um das Risiko einer abhängigen Probenahme zu minimieren, soll die Brennstoffaufbereitungsanlage in dem Versuchszeitraum eine möglichst gleichförmige Inputzusammenstellung verarbeiten.
3. Die Probenahme aller für die Versuchsreihe erforderlicher Proben soll in einem identischen Zeitraum simultan erfolgen.
4. Bei der Probenahme mit einem Probenahmeverfahren für verschiedene Untersuchungsziele, sind die Einzelproben für die unterschiedlichen Versuchsreihen alternierend zu entnehmen.

6.2.2. Hypothese H1

Zur Überprüfung der Hypothese wird empfohlen, vor der Durchführung von experimentellen Versuchen eine Vorstudie durchzuführen. Innerhalb dieser Vorstudie sollen die potenziellen Probenahmemethoden qualitativ bewertet werden. Die Anforderungen an die Probenahmeverfahren sind aus der Fachliteratur zu entnehmen. Diese Anforderungen können zu einer Checkliste zusammengefasst werden. Das Ziel dieser qualitativen Vorstudie ist es, eine fundierte Auswahl von Probenahmemethoden zu generieren, welche für die weitere quantitative Bewertung geeignet sind. Auf Basis der Vorstudien könne Schwächen identifiziert und Optimierungspotenziale abgeleitet werden.

²³⁶vgl. [Vieth, 2009, S.131]

6.2.3. Hypothese H2

Das Ziel der Untersuchung ist es, den Einfluss einer unterschiedlichen Parametrierung der Verfahrensschritte zu analysieren. Hierzu wurden zwei praxisrelevante Ansätze, nach LAGA und nach BGS e. V., zur detaillierten Analyse ausgewählt. Es wird hypothetisiert, dass nach dem Probenahmeverfahren der LAGA (PN 98) inhomogenere Probenumfänge als bei dem Vorgehen nach BGS e. V. (Arbeitshilfe für HWRF) erzeugt werden. Diese Hypothese besteht zum einen aufgrund der geringeren effektiven Umfänge der Einzelproben und der geringeren Mischprobenumfänge bei der Probenahme nach der LAGA PN 98. Des Weiteren sieht die Arbeitshilfe des BGS e. V. eine Probenzerkleinerung im Rahmen der Probenvorbehandlung vor. Der theoretische Zusammenhang hierzu wurde in Kapitel 5 beschrieben.

Tabelle 6.1.: Konzeption der experimentellen Versuche

Grundmenge	1			1		
Probenahme	Aufbereiter			Aufbereiter		
Ort der Probenahme	a	b	c	d	e	f
Methode	automatisch (Fallstrom)	automatisch (Fallstrom)	automatisch (Fallstrom)	automatisch (Fallstrom)	automatisch (Fallstrom)	automatisch (Fallstrom)
Technische Ausführung	Probenehmer	Probenehmer	Probenehmer	Probenehmer	Probenehmer	Probenehmer
PN-Richtlinie	Arbeitshilfe BGS e. V.	Arbeitshilfe BGS e. V.	Arbeitshilfe BGS e. V.	LAGA	LAGA	LAGA
Volumen EP [Liter]	25	25	25	10	10	10
EP/MP	20	20	20	4	4	4
Volumen MP [Liter]	500	500	500	40	40	40
Volumen SP [Liter]				120	120	120
Anzahl der Analyseergebnisse	30	30	30	30	30	30
Probenvorbehandlung						
Methoden	Arbeitshilfe BGS e. V.	Sortieranalyse (Ralf Ketelhut)	-	LAGA	Sortieranalyse (Ralf Ketelhut)	-
Zerkleinerung (max. Korngröße)	30 [mm]		5/10 [mm]	-		30 [mm]
Probenverjüngung	Riffelteiler		Riffelteiler	Riffelteiler		Riffelteiler
Probenvorbereitung						
	Analysenvorschriften BGS e. V.		Analysenvorschriften BGS e. V.	Analysenvorschriften BGS e. V.		Analysenvorschriften BGS e. V.
Instrumentelle Analyse						
	Analysenvorschriften BGS e. V.		Analysenvorschriften BGS e. V.	Analysenvorschriften BGS e. V.		Analysenvorschriften BGS e. V.

Folgende Einflussfaktoren werden mit der Versuchsplanung nach Tabelle 6.1 untersucht:

1. Vergleich der Probenahme nach PN 98 mit Probenahme nach der Arbeitshilfe (BGS e. V.)
2. Vergleich der Richtlinien PN 98 (LAGA) mit der Arbeitshilfe (BGS e. V.)
3. Vergleich der Sortieranalyse mit den konventionellen Methoden der Probenvorbehandlung, -vorbereitung und der instrumentellen Analyse.

4. Ermittlung des Einflusses der Zerkleinerungstiefe im Rahmen der Probenvorbehandlung auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse.

Vergleich der Probenahme nach PN 98 mit Probenahme nach der Arbeitshilfe

Zum Vergleich der Probenahme werden die Verfahrensschritte der Probenvorbehandlung, -vorbereitung und der instrumentellen Analyse identisch ausgeführt. Die unabhängigen Variablen, welche planmäßig variieren, sind die Parameter der Probenahme. Hier schreibt die LAGA in der PN 98 geringere Probenumfänge vor (a;f).

Vergleich der Richtlinien PN 98 mit der Arbeitshilfe

Neben den unterschiedlichen Vorgaben bei der Probenahme, existieren weitere Unterschiede bei der Probenvorbehandlung. Die PN 98 sieht bei diesem Verfahrensschritt keine Zerkleinerung der Probenumfänge vor der Probenverjüngung vor (a;d).

Vergleich der Sortieranalyse mit den konventionellen Methoden der Probenvorbehandlung, -vorbereitung und der instrumentellen Analyse

Einen generellen Hinweis auf die Effizienz der konventionellen Probenvorbehandlung liefert ein Vergleich mit den Ergebnissen der Sortieranalyse. Im Rahmen der Sortieranalyse wird keine Probenverjüngung vollzogen, sondern die gesamte Mischprobe analysiert. Das Analyseergebnis ist daher nicht von dem Grad der Repräsentativität einer Analysenprobe für den effektiven Mischprobenumfang abhängig. Der Streuungsunterschied zu konventionellen Verfahren liefert einen Hinweis auf die Effizienz und ggf. Optimierungspotenzial der Probenvorbehandlung (a;b) (d;e).

Ermittlung des Einflusses der Zerkleinerungstiefe im Rahmen der Probenvorbehandlung auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Neben den Effekten bei der Probenahme, nimmt die Probenvorbehandlung Einfluss auf die Homogenitätsfunktionen. Zum Nachweis der Intensität dieses Einflusses wurde eine Probenreihe konzeptioniert. Das Ziel dieser Probenreihe ist es, den Einfluss einer Zerkleinerung des Probenmaterials auf ein bestimmtes Maximalkorn, auf die Probenhomogenität zu identifizieren (a;c) (d;f).

6.3. Versuchsablaufplan

6.3.1. Allgemein

In diesem Kapitel wird das Vorgehen bei den experimentellen Versuchen konzeptioniert. Die Prozesse der Versuchsvorbereitung und -auswertung sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

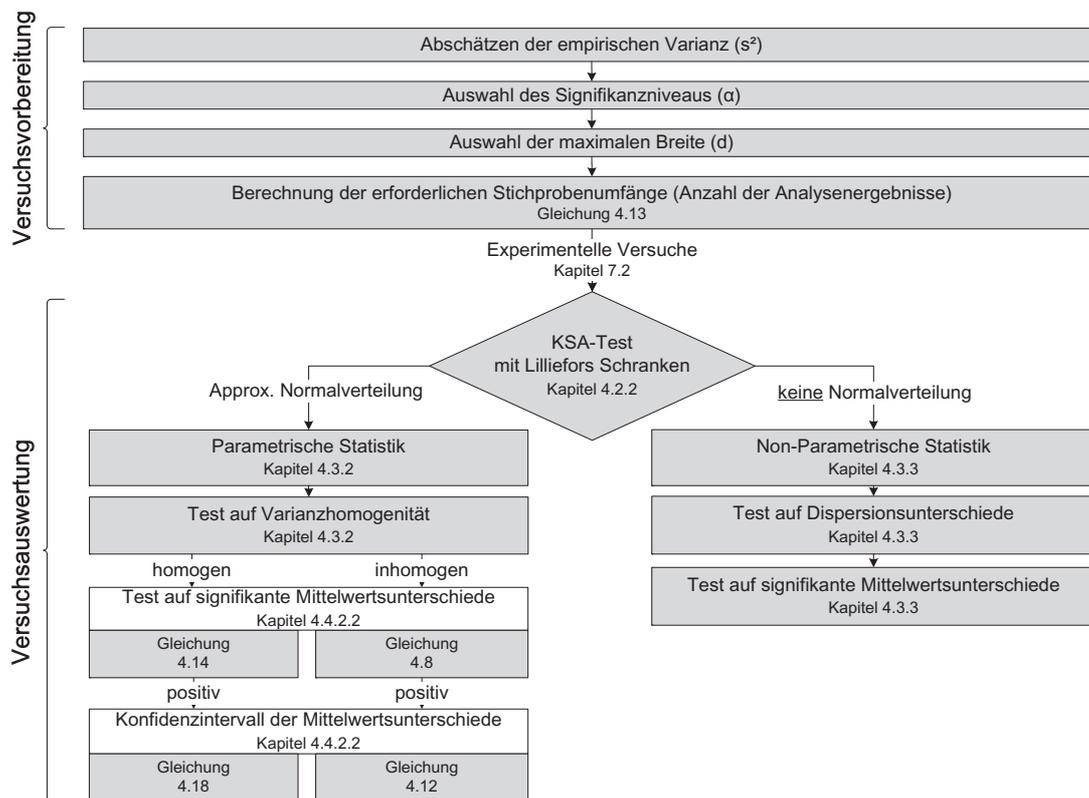


Abbildung 6.1.: Versuchsablaufplan

6.3.2. Versuchsvorbereitung

Abschätzen der empirischen Varianzen

Generell ist die Reproduzierbarkeit eines Verfahrens besser, je dichter sich die Messwerte um einen Erwartungswert konzentrieren. Die primäre Kennzahl für das Streumaß ist die Standardabweichung σ . Je geringer der Zufallsfehler des Verfahrens ist, um so schmäler fällt die Gaußkurve aus und die Kennzahl der Standardabweichung wird geringer.²³⁷ Die erforderliche Anzahl der Messwerte bei einer festgelegten Unsicherheit ist von der Reproduzierbarkeit bzw. Standardabweichung eines Verfahrens abhängig. Da in der Praxis aus Kostengründen nicht die vollständige Grundgesamtheit analysiert werden kann, wird als Näherungswert der Standardabweichung σ , die empirische Standardabweichung s berechnet.²³⁸

²³⁷vgl. [Doerffler, 1961, S.25]

²³⁸vgl. [Doerffler, 1961, S.33]

Die Reproduzierbarkeit von Mittelwerten, bemessen durch die Standardabweichung, wird mittels des Quotienten der empirischen Standardabweichung mit der Wurzel der zugrundeliegenden Messungen nach Formel 3.19 berechnet.

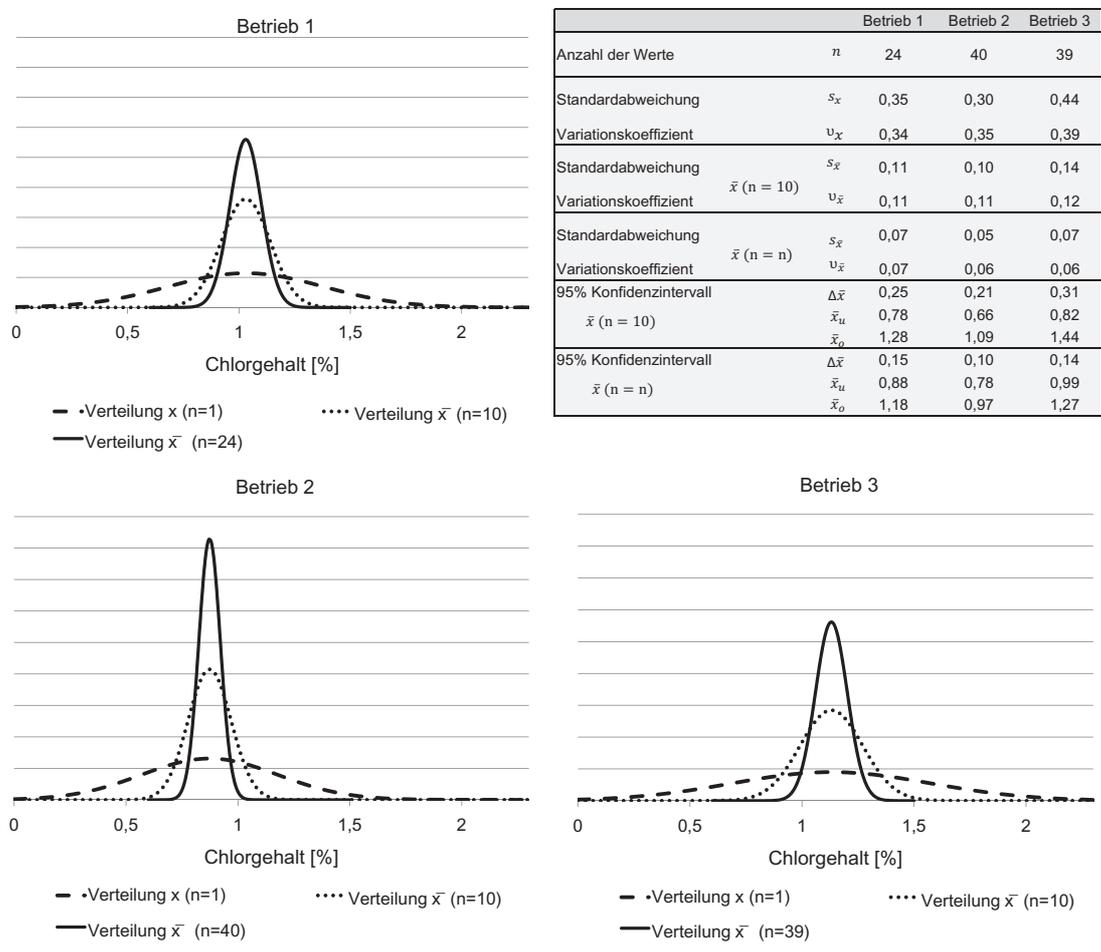


Abbildung 6.2.: Dichteverteilungen und Konfidenzintervalle der Einzel- und Mittelwerte Chlor

Tabelle 6.2 zeigt die Standardabweichungen und die Konfidenzintervalle der Chlor Mittelwerte von drei unterschiedlichen Brennstoffproduktionsbetrieben. Die stochastische Größe der Standardabweichung des Mittelwertes zeigt, dass der Brennstoff des Betriebes 2 den höchsten Homogenitätsgrad aufweist, das Brennstoffgemisch von Betrieb 3 ist hingegen wesentlich heterogener. Zur Analyse des Chlorwertes, ist bei Betrieb 2 somit die geringste Anzahl an Analysenergebnissen erforderlich, um eine definierte Messsicherheit zu erreichen.

Auswahl des Signifikanzniveaus

Konventionelle Werte für das Signifikanzniveau in der empirischen Forschung sind $\alpha = 0,05$ oder $\alpha = 0,01$ ²³⁹ Über die Frage, auf welchem konkreten Signifikanzniveau eine Nullhypothese zugunsten einer Alternativhypothese verworfen werden soll, muss nach inhaltlichen Kriterien entschieden werden. Sind die Folgen einer Fehlentscheidung zugunsten der Alternativhypothese schwerwiegend, so ist $\alpha = 0,01$ oder sogar $\alpha = 0,001$ zu wählen.²⁴⁰

Im konkreten Anwendungsfall wird die Auswirkung einer Fehlentscheidung zugunsten der Alternativhypothese als minimal kritisch bewertet. Es wird daher ein Signifikanzniveau von $\alpha = 0,05$ oder optional $\alpha = 0,1$ für die Auswertung der empirischen Versuche gewählt.

Auswahl der maximalen Breite

Die maximale Breite ist eine vorgegebene Breite, die das Konfidenzintervall zum Niveau $1 - \alpha$ nicht überschreitet. Je geringer die maximale Breite d gewählt wird, desto geringere Mittelwertsdifferenzen lassen sich statistisch signifikant nachweisen.

Für das vorliegende Forschungsprojekt wird die maximale Breite in Anlehnung an die in den Brennstoffverträgen festgeschriebenen Spannen der Merkmalsausprägungen festgelegt.

- Heizwert 0,5 MJ/kg
- Chlorgehalt 0,1 %

Berechnung der erforderlichen Anzahl an Analyseergebnissen

Bei der Betrachtung der Messunsicherheit hat man zwischen Zufallsfehlern und systematischen Fehlern zu differenzieren. Zufallsfehler, welche den Grad der Reproduzierbarkeit bei einer definierten Probenanzahl $[n]$ bestimmen, sind unvermeidlich. Durch die Zufallsfehler streuen die Analyseergebnisse, trotz identischer Versuchsbedingungen, um den Erwartungswert. Die systematischen Fehler beeinflussen die Messungen hingegen nicht zufällig, die Abweichungen vom wahren Wert relativieren sich nicht durch Erhöhung der Werteanzahl. Die systematischen Fehler lassen sich, bei einer Verfälschung des Messwertes um immer den gleichen additiven Betrag, in konstante Fehler und bei Abweichungen, welche sich mit der Meßwertgröße verändern in veränderliche Fehler differenzieren.²⁴¹

Der Zufallsfehler, daher die Reproduzierbarkeit der Werte, muss bekannt sein, wenn man die Ergebnisse vergleichsweise beurteilen möchte.²⁴² Somit ist es zwingend erforderlich, den Zufallsfehler bei der Qualitätssicherung von HWRF genau zu kennen,

²³⁹vgl. [Cowles und Davis, 1983, S.554]

²⁴⁰vgl. [Bortz und Schuster, 2010, S.101]

²⁴¹vgl. [Doerffler, 1961, S.4]

²⁴²vgl. [Doerffler, 1961, S.4]

bevor es möglich ist, mittels einer Relativbestimmung Verfahren miteinander zu vergleichen und nachzuweisen zu können, dass ein Verfahren zu signifikanten Über- oder Minderbefunden führt. Um den Zufallsfehler zu reduzieren müssen, eine bestimmte Anzahl von Analyseergebnissen vorliegen. Die Berechnung der erforderlichen Anzahl an Analyseergebnissen ist von folgenden Parametern abhängig, welche in den vorausgehenden Abschnitten bestimmt wurden^{243 244}:

$$\begin{aligned} \sigma &= \text{Standardabweichung der Analyseergebnisse} \\ \Delta EW &= \text{Differenz der Erwartungswerte (max. Breite)} \\ \alpha &= \text{Signifikanzniveau (i.d.R. } \alpha = 0,05) \end{aligned}$$

Die erforderlichen Stichprobenumfänge für die experimentellen Versuche sind nach Gleichung 3.13 aus Kapitel 3 zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wurden in den vorausgehenden Kapiteln die Brennstoffe aus drei Aufbereitungsbetrieben analysiert. Die Bestimmung der erforderlichen Probenumfänge wird, beispielhaft für diese Brennstoffe, nachfolgend in Tabelle 6.2 für ausgewählte Parameter dargestellt. Da bei der Anwendung unterschiedlicher Qualitätssicherungsverfahren unterschiedlich ausgeprägte Streuungen der Messergebnisse zu erwarten sind, wurde ein Sicherheitszuschlag von 20 % gewählt und die Berechnungsergebnisse ganzzahlig aufgerundet.

Tabelle 6.2.: Erforderliche Probenmenge zur signifikanten Mittelwertsunterscheidung der Grundgesamtheit

$\alpha = 0,05$				$\alpha = 0,1$			
Parameter	Chlor	Hu _{FS}	Asche	Parameter	Chlor	Hu _{FS}	Asche
Einheit	[M-% TS]	[MJ/kg FS]	[M-% TS]	Einheit	[M-% TS]	[MJ/kg FS]	[M-% TS]
max. Breite (d)	0,1	0,5	1,5	max. Breite (d)	0,1	0,5	1,5
Betrieb 1	33	46	29	Betrieb 1	28	39	24
Betrieb 2	29	83	72	Betrieb 2	25	70	60
Betrieb 3	42	54	30	Betrieb 3	36	45	25

Insbesondere für den Parameter Heizwert ist eine hohe Anzahl von Analyseergebnissen erforderlich, um systematische Abweichungen verschiedener Verfahren mit einer maximalen Differenz von 500 kJ/kg, signifikant nachweisen zu können. Um den Aufwand zu reduzieren wird empfohlen, einen Produktionsbetrieb mit einer homogenen heizwertreichen Fraktion als Untersuchungsgegenstand für das Forschungsprojekt auszuwählen. Es ist jedoch zu beachten, dass der gewählte Stoffstrom, einen für heizwertreiche Fraktionen realistischen Grad an Heterogenität aufweist, um die QS-Richtlinien effektiv miteinander vergleichen zu können. Je höher die Inhomogenität des Brennstoffes, desto effektiver wird die Anwendung der Arbeitshilfe des BGS e. V. gegenüber der PN 98. Diese Hypothese wurde in Abschnitt 6.2.3 diskutiert.

²⁴³vgl. [Hartung u. a., 2005, S.511]

²⁴⁴vgl. [Hartung u. a., 2005, S.181]

7. Konklusion und weitere Untersuchungsempfehlungen

Nach den Grundlagen der Qualitätssicherung von heterogenen Stoffsystemen, wurden die Grundsätze der statistischen Datenauswertung für die experimentellen Versuche beschrieben. Auf Basis dieser Erkenntnisse ist ein exploratives Modell für die Qualitätssicherung von heterogenen Brennstoffen entwickelt worden. Im Rahmen der Modellierung ist ein unabhängiger Indikator, welcher die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit von Analyseergebnissen indiziert, entwickelt worden. Im präskriptiven Teil des explorativen Modells wurde ein Steuerungsmodell erarbeitet, welches zur individuellen Parametrisierung eines maximal effizienten Qualitätssicherungssystemes angewandt werden soll. Hierzu wurde gezeigt, dass die erforderlichen effektiven Probenumfänge sowie die Verfahren bei der Probenvorbehandlung nicht statisch festgeschrieben werden sollten, sondern individuell und dynamisch zu ermitteln sind. Individuell bedeutet in diesem Zusammenhang: stoffstrom- und merkmalspezifisch.

Es sind als nächste Schritte:

1. die Anforderungen und Bewertungskriterien von Probenahmemethoden aus der Fachliteratur zu erheben und eine Checkliste zur qualitativen Verfahrensbewertung zu erstellen.
2. weitergehende Analyse der Voraussetzungen der Modelltheorie (Unabhängigkeit, Varianzhomogenität, Zufälligkeit) durchzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden die Voraussetzungen visuell überprüft. Geeigneten statistischen Signifikanztests zum Nachweis der Erfüllung von Voraussetzungen sind zu identifizieren, da die Erfüllung aller Voraussetzungen elementar für die Repräsentativität der Versuchsauswertung ist.
3. die Bayessche Statistik auf ihre Anwendbarkeit bei der Versuchsauswertung zu analysieren. Die Bayessche Statistik wird beispielsweise im Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM) für die Ermittlung von Unsicherheiten beim Messen verwendet.
4. eine Herleitung der Homogenitätsfunktionen unter Anwendung der in Kapitel 2.4.2 vorgestellten Modelle durchzuführen. Des weiteren können die verschiedenen Modelle unter Verwendung der Ergebnisse der experimentellen Versuche geprüft werden.

5. weitere Kennzahlen zur Bewertung der Messicherheit zu Identifizieren und ggf. zu Entwickeln (insbesondere für nicht normalverteilte Analysenergebnisse).

Literaturverzeichnis

- [13. BImSchV 2009] *Dreizehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Großfeuerungs- und Gasturbinenanlagen - 13. BImSchV*. Berlin : Carl Heymanns Verlag GmbH, 2009
- [17. BImSchV 2009] *Siebzehnte Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über die Verbrennung und die Mitverbrennung von Abfällen - 17. BImSchV*. Berlin : Carl Heymanns Verlag GmbH, 2009
- [Anonymous 2007] ANONYMOUS: *Entscheidung der Kommission zur Festlegung von Leitlinien für die Überwachung und Berichterstattung betreffend Treibhausgasemissionen im Sinne der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates*. Bd. L 229. Luxemburg : Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union, 2007
- [Auer und Rottmann 2010] AUER, Benjamin ; ROTTMANN, Horst: *Statistik und Ökonometrie für Wirtschaftswissenschaftler - Eine anwendungsorientierte Einführung*. Bd. 1. Auflage. Wiesbaden : Gabler Verlag, 2010
- [AVV 2006] AVV: *Verordnung über das Europäische Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung - AVV)*. Berlin : Carl Heymanns Verlag GmbH, 2006
- [Bauer und Brunner 1996] BAUER, G ; BRUNNER, G: Berücksichtigung der Unsicherheit bei der Bestimmung der Abfallzusammensetzung aus den Produkten der Abfallbehandlung. In: *Müll und Abfall* Bd. 01/1996. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 1996, S. 19 – 26
- [Behnke und Behnke 2006] BEHNKE, Joachim ; BEHNKE, Nathalie: *Grundlagen der statistischen Datenanalyse*. Bd. 1. Auflage. Wiesbaden : VS Verlag für Sozialwissenschaften; GWV Fachverlag GmbH, 2006
- [BGS e.V. 2007] *Arbeitshilfe - Qualitätssicherung von heizwertreichen Fraktionen*. Münster : Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS), 2007
- [BGS e.V. 2008a] *Güte- und Prüfbestimmungen für Sekundärbrennstoffe, RAL-GZ 724*. Münster : Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS), 2008
- [BGS e.V. 2008b] *Probenahme-, Probenaufbereitungs- und Analysenvorschriften*. Gütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe und Recyclingholz e.V. (BGS), 2008

- [Bianchin und Eisenmann 2010] BIANCHIN, Roland ; EISENMANN, Thomas: *Behördliche Emissionsüberwachung an Verbrennungsanlagen und Alternativen*. Neuruppin : TK Verlag Thome-Kozmiensky, 2010
- [BImSchG 2010] BImSchG: *Gesetz zum Schutz vor schädlichen Umwelteinwirkungen durch Luftverunreinigungen, Geräusche, Erschütterungen und ähnliche Vorgänge (Bundes-Immissionsschutzgesetz - BImSchG)*. Berlin : Carl Heymanns Verlag GmbH, 2010
- [BMLFUW 2008] BMLFUW: *Richtlinie für Ersatzbrennstoff*. Wien : Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, 2008
- [Büning und Trenkler 1998] BÜNING, Herbert ; TRENKLER, Götz: *Nichtparametrische statistische Methoden*. Bd. Zweite, erweiterte und vollständig überarbeitete Auflage. Berlin : Gruyter Verlag, 1998
- [Boehnke 1984] BOEHNKE, Klaus: *F- and H- Test Assumptions Revisited*. 1984. – Available online at <http://epm.sagepub.com/content/44/3/609> visited on March 04th 2011.
- [Bortz und Lienert 2008] BORTZ, Jürgen ; LIENERT, Gustav: *Kurzgefasste Statistik für die klinische Forschung - Leitfaden für die verteilungsfreie Analyse kleiner Stichproben*. Bd. 3., aktualisierte und bearbeitete Auflage. Heidelberg : Springer Medizin Verlag, 2008
- [Bortz u. a. 2008] BORTZ, Jürgen ; LIENERT, Gustav ; BOEHNKE, Klaus: *Verteilungsfreie Methoden in der Biostatistik*. Bd. 3., korrigierte Auflage. Heidelberg : Springer Medizin Verlag, 2008
- [Bortz und Schuster 2010] BORTZ, Jürgen ; SCHUSTER, Christof: *Statistik für Human- und Sozialwissenschaftler*. Bd. 7., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2010
- [Brands 1983] BRANDS, Gilbert: Theorie der Probenahme - Gleichförmige inhomogene Stoffe. In: *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. 314. Berlin : Springer Verlag, 1983, S. 6 – 12
- [Brockhaus 2005] BROCKHAUS: *Die Enzyklopädie in 30 Bänden*. Bd. 21., neu bearbeitete Auflage. Leipzig, Mannheim : Brockhaus F.A., 2005
- [CEN 2011] CEN: *Environmental TCs*. Website. 2011. – Available online at <http://www.cen.eu/cen/Sectors/Sectors/Environment/TCs/Pages/>; visited on January 22th 2011.
- [Cowles und Davis 1983] COWLES, M. ; DAVIS, C.: On the origins of the 0.05 level of significance. In: *American Psychologist* Bd. 37, 1983, S. 553 – 558

- [Danz u. a. 2008] DANZ, Philipp ; MROTZEK, Asja ; MARZI, Thomas: Beprobung großer Siedlungsabfallmengen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zur Bestimmung der Feuchte und des Heizwertes. In: *Müll und Abfall* Bd. 02/2008. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 2008, S. 87 – 94
- [Danzer 1989] DANZER, Klaus: Robuste Statistik in der analytischen Chemie. In: *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. 335. Berlin : Springer Verlag, 1989, S. 869 – 875
- [DIN 2011] DIN: *DIN in der Welt*. Website. 2011. – Available online at <http://www.din.de/>. visited on January 22th 2011.
- [DIN 38402-71:2002] : *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Allgemeine Angaben - Teil 71: Gleichwertigkeit von zwei Analyseverfahren aufgrund des Vergleiches von Analysenergebnissen und deren statistischer Auswertung, Vorgehensweise für qualitative Merkmale mit kontinuierlichem Wertespektrum*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2002
- [DIN 51719:1997] : *Prüfung fester Brennstoffe - Bestimmung des Aschegehaltes*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 1997
- [DIN 51900-2:2003] : *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe, Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes - Teil 2: Verfahren mit isoperibolem oder static-jacket Kalorimeter*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2003
- [DIN CEN/TR 15591:2007 (Technische Regel)] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Bestimmung des Gehaltes an Biomasse nach der 14C-Methode - Deutsche Fassung CEN/TR 15591:2007*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2007
- [DIN CEN/TS 15440:2006 (Vornorm)] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse - Deutsche Fassung CEN/TS 15440:2006*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2007
- [DIN CEN/TS 15442:2006 (Vornorm)] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Verfahren zur Probenahme - Deutsche Fassung CEN/TS 15442:2006*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2007
- [DIN EN 14899:2005] : *Charakterisierung von Abfällen, Probenahme von Abfällen - Rahmen für die Erstellung und Anwendung eines Probenahmeplans*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2005
- [DIN EN 15357:2011] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Terminologie, Definitionen und Beschreibungen - Deutsche Fassung EN 15357:2011*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2009

- [DIN EN 15400:2009] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Bestimmung des Brennwertes - Deutsche Fassung prEN 15400:2009*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2009
- [DIN EN 15403:2009] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Bestimmung des Aschegehaltes - Deutsche Fassung prEN 15403:2009*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2009
- [DIN EN 15407:2009] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H) und Stickstoff (N) - Deutsche Fassung prEN 15407:2009*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2009
- [DIN EN 15410:2010] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Hauptelementen (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti) - Deutsche Fassung prEN 15410:2010*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2010
- [DIN EN 15411:2010] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Spurenelementen (As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V und Zn) - Deutsche Fassung prEN 15411:2010*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2010
- [DIN EN 15443:2009] : *Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben - Deutsche Fassung prEN 15443:2009*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2009
- [DIN EN ISO 9000:2005] : *Qualitätsmanagementsysteme, Grundlagen und Begriffe (ISO 9000:2005) - Dreisprachige Fassung EN ISO 9000:2005*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2005
- [DIN-Fachbericht CEN/TR 15591] : *Feste Sekundärbrennstoffe, Bestimmung des Gehaltes an Biomasse nach der 14C-Methode - Deutsche Fassung CEN/TR 15591:2007*. Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin: Beuth Verlag, 2007
- [Doerffler 1961] DOERFFLER, Klaus: *Beurteilung von Analysenverfahren und -ergebnissen*, Institut für Analytische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie Leuna-Mersenburg (Prof. Dr. R. Geyer), 1961
- [Dörfler und Quitzau 2005] DÖRFLER, Angela ; QUITZAU, Nina: *Induktive Statistik - Eine Einführung mit SPSS für Windows*. Bd. Dritte, überarbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2005
- [Dörner 1998] DÖRNER, D.: *Thought and Design - Research Strategies, Single-case Approach and Methods of Validation*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1998
- [Duden 2007] DUDEN: *Das umfassende Bedeutungswörterbuch der deutschen Gegenwartssprache*. Bd. 6., überarbeitete Auflage. Mannheim, Leipzig, Wien, Zürich : Dudenverlag, 2007

- [efü.www 2011] EFÜ.WWW: *efü.www*. Website. 2011. – Available online at <http://www.efue.de/betreiber.htm>; visited on Mai 30th 2011.
- [Fisher 1936] FISHER, Ronald A.: The coefficient of racial likeness and the future of craniometry. In: *Journal of the Royal Anthropological Institute of Great Britain and Ireland* Bd. 66. London, 1936, S. 57 – 63
- [Flamme und Walter 2010] FLAMME, Sabind ; WALTER, Gotthard: *Entwicklung eines Qualitätssicherungssystems für Ersatzbrennstoffe aus heterogenen Siedlungsabfällen*. unveröffentlicht. 2010
- [Flamme 2001] FLAMME, Sabine: Energetische Verwertung von Sekundärbrennstoffen in industriellen Anlagen - Ableitung von Maßnahmen zur umweltverträglichen Verwertung. In: *Münsteraner Schriften zur Abfallwirtschaft* Bd. Dissertation an der Bergischen Universität Wuppertal. Ibbenbüren : IVD GmbH u. Co. KG, 2001
- [Flamme 2009] FLAMME, Sabine: Qualitätssicherung als Erfolgsgarantie. In: FLAMME, B.; Gellenbeck K. (Hrsg.) ; BIDLINGMAIER, W. (Hrsg.) ; KRANERT, M. (Hrsg.) ; NELLES, M. (Hrsg.) ; STEGMANN, R. (Hrsg.): *Münsteraner Schriften zur Abfallwirtschaft* Bd. 11. Ibbenbüren : IVD GmbH u. Co. KG, 2009, S. 87 – 94
- [Flamme und Bender] FLAMME, Sabine ; BENDER, Jochen: Erfahrungen bei der Qualitätssicherung von Ersatzbrennstoffen. In: GMBH, ASA (Hrsg.): *MBA Technologie - Schaltstelle für Stoffströme und Energieeffizienz - Internationale 8. ASA-Abfalltage*
- [Flamme und Bender 2009] FLAMME, Sabine ; BENDER, Jochen: Wie entstehen genormte Verfahren zur Analytik von Ersatzbrennstoffen. In: *II. EBS-Analytik Workshop - Qualitätssicherung und Inputkontrolle*. Dresden : TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, 2009
- [Flamme und Gallenkemper 2001] FLAMME, Sabine ; GALLENKEMPER, Bernhard: Inhaltsstoffe von Sekundärbrennstoffen, Ableitung der Qualitätssicherung der Bundesgütegemeinschaft Sekundärbrennstoffe e.V. In: *Müll und Abfall* Bd. 12/2001. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 2001, S. 699 – 704
- [Flamme und Terhorst 2008] FLAMME, Sabine ; TERHORST, Wilhelm: Ersatzbrennstoffaufbereitung und Verwertung - Anforderungen, Qualitätssicherung und Verfügbarkeit. In: *VGB Fachtagung - Dampferzeuger-, Industrie und Heizkraftwerke 2008*. Papenburg : VGB, 2008
- [Fließbach 2010] FLIESSBACH, Torsten: *Statistische Physik - Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*. Bd. 5. Auflage. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2010
- [Geelhoed und Glass 2001] GEELHOED, Bas ; GLASS, Hylke-Jan: A New Model for Sampling of Particulate Materials and Determination of the Minimum Sample

- Size. In: *Geostandards Newsletter - The Journal of Geostandards and Geoanalysis* Bd. 25. Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex : International Association of Geoanalysts, 2001, S. 325 – 323
- [Geiger und Kotte 2008] GEIGER, Walter ; KOTTE, Willi: *Handbuch Qualität - Grundlage und Elemente des Qualitätsmanagements: Systeme - Perspektiven*. Bd. 5., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008
- [Gy 1992] GY, Pierre: *Sampling of Heterogeneous and Dynamic Material Systems - Theories of Heterogeneity Sampling and Homogenizing*. Bd. 10. Amsterdam, London, New York, Tokyo : Elsevier Scientific Publishing Company, 1992
- [Gy 1998] GY, Pierre: *Sampling for Analytical Purposes*. Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto : John Wiley and Sons Ltd, 1998
- [Hartung u. a. 2005] HARTUNG, Joachim ; ELPELT, Bärbel ; KLÖSNER, Karl-Heinz: *Statistik - Lehr- und Handbuch der angewandten Statistik*. Bd. 14., unwesentlich veränderte Auflage. München, Wien : Oldenbourg Verlag, 2005
- [Helbrück 2009] HELBRÜCK, Reiner: *Angewandte Statistik mit R - Eine Einführung für Ökonomen und Sozialwissenschaftler*. Bd. 1. Auflage. Wiesbaden : Gabler GWV Fachverlag, 2009
- [Henze 2008] HENZE, Norbert: *Stochastik für Einsteiger - Eine Einführung in die faszinierende Welt des Zufalls*. Bd. 7., überarbeitete und erweiterte Auflage. Wiesbaden : Friedr. Vieweg & Sohn Verlag, 2008
- [Herbst 2002] HERBST, Martin: Ein neues Probenahmemodell für heterogene Stoffsysteme. Dresden : Sächsischer Digitaldruck Zentrum GmbH, 2002
- [Uhlein 1974] ÜHLEIN, Erhard: *Römpps chemisches Wörterbuch in 3 Bänden*. München : Deutscher Taschenbuch Verlag GmbH & Co. KG, 1974
- [Hoffmann 2011] HOFFMANN, Dirk: *Grenzen der Mathematik - Eine Reise durch die Kerngebiete der mathematischen Logik*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2011
- [Hoffmann 2010] HOFFMANN, Gaston: Wann ist das Messergebnis ausgewählter Brennstoffe repräsentativ. In: *III. EBS-Analytik Workshop - Repräsentativität - Qualitätskontrolle - Analytikdienstleistungen*. Dresden : TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, 2010
- [Jakubke und Karcher 1998a] JAKUBKE, Hans-Dieter ; KARCHER, Ruth: *Lexikon der Chemie - in drei Bänden*. Bd. Erster Band A bis Gese. Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 1998
- [Jakubke und Karcher 1998b] JAKUBKE, Hans-Dieter ; KARCHER, Ruth: *Lexikon der Chemie - in drei Bänden*. Bd. Zweiter Band Gest bis Pere. Heidelberg, Berlin : Spektrum Akademischer Verlag, 1998

- [Janssen und Laatz 2007] JANSSEN, Jürgen ; LAATZ, Wilfried: *Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows - Eine anwendungsorientierte Einführung in das Basissystem und das Modul Exakte Tests*. Bd. Sechste, neu bearbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2007
- [JCGM 2008] JCGM: *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. Bd. First edition September. JCGM, 2008
- [Karer 2007] KARER, Albert: *Optimale Prozessorganisation im IT-Management - Ein Prozessreferenzmodell für die Praxis*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2007
- [Kessler 2006] KESSLER, R.: *Prozessanalytik - Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*. Weinheim : John Wiley and Sons Ltd, 2006
- [Ketelhut 2006] KETELHUT, Ralf: Abfälle sauber definieren - Teil I: Physikalische Parameter. In: *Müll und Abfall* Bd. 01/2006. Berlin : Springer Verlag, 2006, S. 35 – 43
- [Ketelhut 2007] KETELHUT, Ralf: *Qualitätssicherung für Ersatzbrennstoffe in Schleswig-Holstein*. 2007
- [Ketelhut 2008] KETELHUT, Ralf: Chloranalytik in heizwertreichen Abfällen - nicht mehr (als) nötig. In: *Müll und Abfall* Bd. 01/2008. Berlin : Springer Verlag, 2008, S. 25 – 32
- [Ketelhut 2009] KETELHUT, Ralf: Messung allein genügt nicht - Qualitätssicherung bei der Herstellung von Ersatzbrennstoffen. In: *Entsorga Magazin* Bd. 11-12/2009. Frankfurt am Main : Deutscher Fachverlag, 2009, S. 13 – 16
- [Ketelhut 2010] KETELHUT, Ralf: *Sortieranalyse zur Qualitätssicherung von Abfällen*. Website. 2010. – Available online at <http://www2.auf.uni-rostock.de/uiw/asw/Dialog/Vortr%C3%A4ge%2010/Ketelhut.pdf> visited on January 30th 2011.
- [Kifle 2010] KIFLE, Temesgen: *Statistics for Business and Economics - Hypothesis Testing - Two Sample Tests and Analysis of Variance (ANOVA)*. Bd. unveröffentlicht. Brisbane : The University of Queensland, 2010
- [Küster und Thiel 2008] KÜSTER, Friedrich ; THIEL, Alfred: *Rechentafeln für die chemische Analytik*. Bd. 106. Auflage bearbeitet von Alfred Ruland. Berlin, New York : Walter de Gruyter, 2008
- [Kuczynski 1960] KUCZYNSKI, Thomas: Bemerkung zum Gesetz der großen Zahlen in der Wirtschafts- und Sozialstatistik. In: *Statistical Papers* Bd. 17. Heidelberg : Springer Verlag, 1960, S. 131 – 135
- [Kurkartz u. a. 2010] KURKARTZ, Udo ; RÄDIKER, Stefan ; EBERT, Thomas ; SCHEHL, Julia: *Statistik - Eine verständliche Einführung*. Bd. 1. Auflage. Wiesbaden : VS Verlag für Sozialwissenschaften, 2010

- [LAGA 2001] LAGA: *Richtlinie für das Vorgehen bei physikalischen, chemischen und biologischen Untersuchungen im Zusammenhang mit der Verwertung/Beseitigung von Abfällen - LAGA PN 98*. Kiel : Ländergemeinschaft Abfall, 2001
- [LAGA 2008] LAGA: *LAGA-Methodensammlung Abfalluntersuchung*. Dresden : Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, 2008
- [LfUG 1998] LFUG: *Richtlinie zur Einheitlichen Abfallanalytik Sachsen*. Dresden : Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, 1998
- [Licher und Ludewig 2010] LICHER, Horst ; LUDEWIG, Jochen: *Software Engineering - Grundlage, Menschen, Prozesse, Techniken*. Bd. 1. Auflage. Heidelberg : Dpunkt Verlag, 2010
- [Lienert und Schulz 1969] LIENERT, Gustav ; SCHULZ, H.: Ein nicht-parametrischer Zweistichproben-F-Test auf Randomisierungsbasis. In: *Methods of Information in Medicine* Bd. 8, Medical Informatics Association (IMIA), 1969, S. 215 – 219
- [Martens 2011] MARTENS, Hans: *Recyclingtechnik - Fachbuch für Lehre und Praxis*. Bd. Band 1. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 2011
- [Marzi u. a. 2009] MARZI, Thomas ; ROTTER, Susanne ; LEHMANN, Annekatriin ; BILITEWSKI, Bernd ; HOFFMANN, Gastron ; SCHINGNITZ, Daniel ; MÖHLE, Edda: *Entwicklung eines Schnelltests zur Produktoptimierung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen*. Website. 2009. – Available online at http://www.veu.de/index.php?article_id=28&clang=0 visited on January 22th 2011.
- [Peters 1999] PETERS, U.: *Dissertation an der Technischen Universität München*. Bd. 5., vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage: *Messung der relevanten Leitgrößen zur Beobachtung der Fermentation am Beispiel Bier*. München : Herbert Utz Verlag GmbH, 1999
- [Pitman 1937] PITMAN, James G.: Significance tests which may be applied to samples from any population. In: *Journal of the Royal Statistical Society* Bd. 4. London : Blackwell Publishing, 1937, S. 119 – 130
- [Prochaska u. a. 2004] PROCHASKA, Michael ; RABER, Georg ; LORBER, Karl: *Endbericht - Heizwertreiche Abfallfraktionen aus der mechanischen Abfallbehandlung (MA) und der mechanisch-biologischen Abfallbehandlung (MBA)*. Website. 2004. – Available online at www.umwelt.net.at/filemanager/download visited on February 02th 2011.
- [Rasemann 1999a] RASEMANN, Winfried: Qualitätssicherung von Stoffsystemen durch Probenahme und Datenanalyse - Probleme, Erfahrungen, Tendenzen. In: RASEMANN, Winfried (Hrsg.): *Qualitätssicherung von Stoffsystemen im Abfall-*

- und Umweltbereich, Probenahme und Datenanalyse*. Clausthal-Zellerfeld : Trans Tech Publications, Verlag für technisch-wissenschaftliche Literatur, 1999
- [Rasemann 1999b] RASEMANN, Winfried: Qualitätssicherung von Stoffsystemen durch Probenahme und Datenanalyse - Probleme, Erfahrungen, Tendenzen. In: *Qualitätssicherung von Stoffsystemen im Abfall- und Umweltbereich*. Germany : Trans Tech Publications, 1999, S. 9 – 21
- [Rasemann 2005a] RASEMANN, Winfried: *Handbuch der Probenahme und Qualitätssicherung bei der Untersuchung und Bewertung von Stoffsystemen - Band 1*. Germany : druckspecht offset & service gmbh, 2005
- [Rasemann 2005b] RASEMANN, Winfried: *Handbuch der Probenahme und Qualitätssicherung bei der Untersuchung und Bewertung von Stoffsystemen - Band 2*. Germany : druckspecht offset & service gmbh, 2005
- [Rasemann und Herbst 1999] RASEMANN, Winfried ; HERBST, Martin: Ein Probenahmemodell für heterogene Stoffsysteme. In: RASEMANN, Winfried (Hrsg.): *Tagungsband zur 5. Tagung des Arbeitskreises Probenahme - Probenahme und Qualitätssicherung bei anorganischen Stoffsystemen, Recyclingprodukten und militärischen Altlasten*. Freiberg, 1999
- [Richtlinie 2000-76-EG 2000] *Richtlinie 2000 / 76 / EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 04. Dezember 2000 über die Verbrennung von Abfällen*. Bd. L 332. Luxemburg : Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union, 2000
- [Rotter u. a. 2003] ROTTER, Susanne ; KOST, Thomas ; BILITEWSKI, Bernd ; KOCK, Olaf ; SEEGER, Hendrick ; URBAN, Arndt: Abfallanalysen - Anwendung, Probleme und neue Wege für die Praxis. In: *Müll und Abfall* Bd. 09/2003. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 2003, S. 438 – 454
- [Sachs 2006] SACHS, Lothar: *Angewandte Statistik - Methodensammlung mit R*. Bd. 12. vollständig neu bearbeitete Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2006
- [Sansoni 1986] SANSONI, Bruno: Fortgeschrittener chemischer Analysendienst für Elemente, Radionuklide und Phasen, das Jülicher Baukastensystem für Analysenschritte. In: *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. 323. Berlin : Springer Verlag, 1986, S. 573 – 600
- [Sansoni u. a. 1981] SANSONI, Bruno ; IYLER, R. ; KURTH, R.: Concentration of Analytical Data as Part of Data Processing in Trace Element Analysis. In: *Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie* Bd. 306. Berlin : Springer Verlag, 1981, S. 212 – 232
- [Schingnitz u. a. 2007] SCHINGNITZ, Daniel ; SCHNAPKE, Anje ; HOFFMANN, Gaston ; DORNACK, Christina ; BILITEWSKI, Bernd: Einfluss der Probenzerkleinerung auf die Analytik von Chlor in Ersatzbrennstoffen. In: *Müll und Abfall* Bd. 10/2007. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 2007, S. 495 – 498

- [Schu 2006] SCHU, Reinhard: EBS-Beschaffung, Anlagenauslegung und Qualitätssicherung - Unterschiede kommunaler und nichtkommunaler Herkunft der Abfälle. In: *VDI Seminar Ersatzbrennstoffe für Industrieanlagen*. Berlin, 2006. – Available online at http://www.ecoenergy.de/go_public/freigegeben/EBS-Beschaffung_VDI_Dez.%202006.pdf visited on February 02th 2011.
- [Schulze 2009] SCHULZE, Dietmar: *Pulver und Schüttgüter - Fließigenschaften und Handhabung*. Bd. 2., bearbeitete Auflage. Heidelberg : Springer Verlag, 2009
- [Siegel 2001] SIEGEL, Sydney: *Statistische Datenanalyse mit SPSS für Windows - Eine anwendungsorientierte Einführung in das Basissystem und das Modul Exakte Tests*. Bd. 5. Auflage. Klotz, 2001
- [Stachowiak 1974] STACHOWIAK, Herbert: *Allgemeine Modelltheorie*. Wien : Springer Verlag, 1974
- [Stachowiak 1980] STACHOWIAK, Herbert: Der Modellbegriff in der Erkenntnistheorie, Frenzer Steiner Verlag, 1980, S. 53 – 68
- [Steinhoff 2010] STEINHOFF, Ann-Kathrin: *Qualitätssicherung im Heizwert Glücksstadt*. unveröffentlicht. 2010
- [TA-Luft 2002] TA-LUFT: *Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft - Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz*. Berlin : Carl Heymanns Verlag GmbH, 2002
- [Teschl und Teschl 2007] TESCHL, Gerald ; TESCHL, Susanne: *Mathematik für Informatiker - Band 2: Analysis und Statistik*. Bd. 2. Auflage. Heidelberg : Springer Verlag, 2007
- [Toutenburg und Heumann 2008] TOUTENBURG, Helge ; HEUMANN, Christian: *Induktive Statistik - Eine Einführung mit R und SPSS*. Bd. 4. überarbeitete und erweiterte Auflage. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 2008
- [Uerkvitz und Goetz 1997] UERKVITZ, R ; GOETZ, D: Schätzung von Stoffkonzentrationen in Produkten der Abfallbehandlung bei asymmetrischer Streuung von Analysewerten. In: *Müll und Abfall* Bd. 10/1997. Berlin : Erich Schmidt Verlag, 1997, S. 621 – 631
- [Vaccaro u. a. 2008] VACCARO, S. ; LOCORO, G. ; CONTINI, S. ; ROEBBEN, G. ; EMTEBORG, G. ; CICERI, G. ; GIOVE, A. ; LACOBELLIS, S. ; FLAMME, S. ; MAIER, J. ; GAWLIK, M.: *Quovadis Project - Organization of Validation Exercises*. Luxemburg : Office for Official Publications of the European Communities, 2008
- [Vieth 2009] VIETH, Matthias: *Geld zurück Garantie - Eine empirische Wirkungsanalyse aus Konsumentensicht*. Wiesbaden : Gabler Fachverlag GmbH, 2009 (Dissertation an der Universität Münster)

- [Waldmann u. a. 2008] WALDMANN, B. ; HAIDER, F. ; HORN, S. ; WARNECKE, R.: Korrosionsmonitoring in Müllverbrennungsanlagen. In: LORBER, Karl E. (Hrsg.) ; KREINDL, Gernot (Hrsg.) ; MENAPACE, Hannes (Hrsg.) ; MÜLLER, Peter (Hrsg.) ; SAGER, Daniela (Hrsg.) ; WRUSS, Klaus (Hrsg.): *Tagungsband zur 9. DepoTech Konferenz - Abfallwirtschaft, Abfalltechnik, Deponietechnik und Altlasten*. Essen : VGE Verlag GmbH, 2008, S. 349 – 354
- [Walker und Lev 1953] WALKER, Helen M. ; LEV, Joseph: *Statistical inference*. Holt, 1953
- [Weigand 2006] WEIGAND, Christoph: *Statistik mit und ohne Zufall - Eine anwendungsorientierte Einführung*. Heidelberg : Physika Verlag, 2006
- [Welz und Sperling 1999] WELZ, Bernhard ; SPERLING, Michael: *Atomabsorptionsspektrometrie*. Bd. Vierte, neubearbeitete Auflage. Weinheim, Berlin, New York, Chichester, Toronto, Brisbane, Singapore : Springer Verlag, 1999
- [Wengenroth 2008] WENGENROTH, Jochen: *Wahrscheinlichkeitstheorie*. Berlin, New York : Walter de Gruyter Verlag, 2008
- [Wermuth und Streit 2007] WERMUTH, Nanny ; STREIT, Reinhold: *Einführung in statistische Analysen - Fragen beantworten mit Hilfe von Daten*. Heidelberg : Springer Verlag, 2007
- [Winterstein 2010] WINTERSTEIN, Michael: Präzisionsanforderungen contra Messsicherheit? In: *III. EBS-Analytik Workshop - Repräsentativität - Qualitätskontrollen - Analytikdienstleistungen*. Dresden : TU Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, 2010
- [Wollschläger 2010] WOLLSCHLÄGER, Daniel: *Grundlagen der Datenanalyse mit R - Eine anwendungsorientierte Einführung*. Heidelberg, Dordrecht, London, New York : Springer Verlag, 2010

A. Empirische Verteilung und Histogramme von Analyseergebnissen

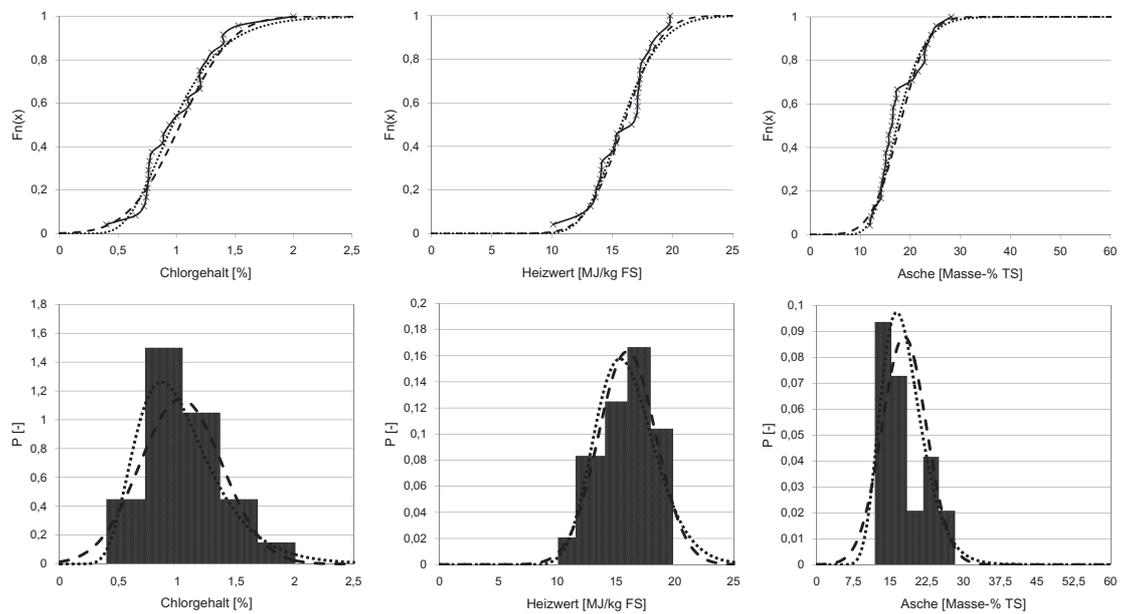


Abbildung A.1.: Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 1)

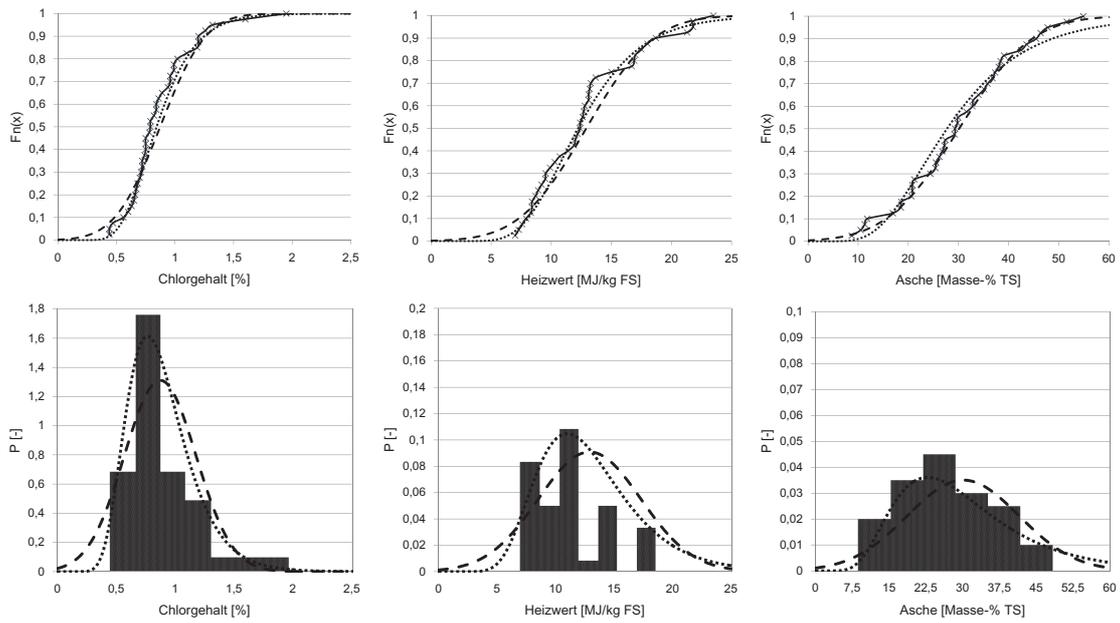


Abbildung A.2.: Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 2)

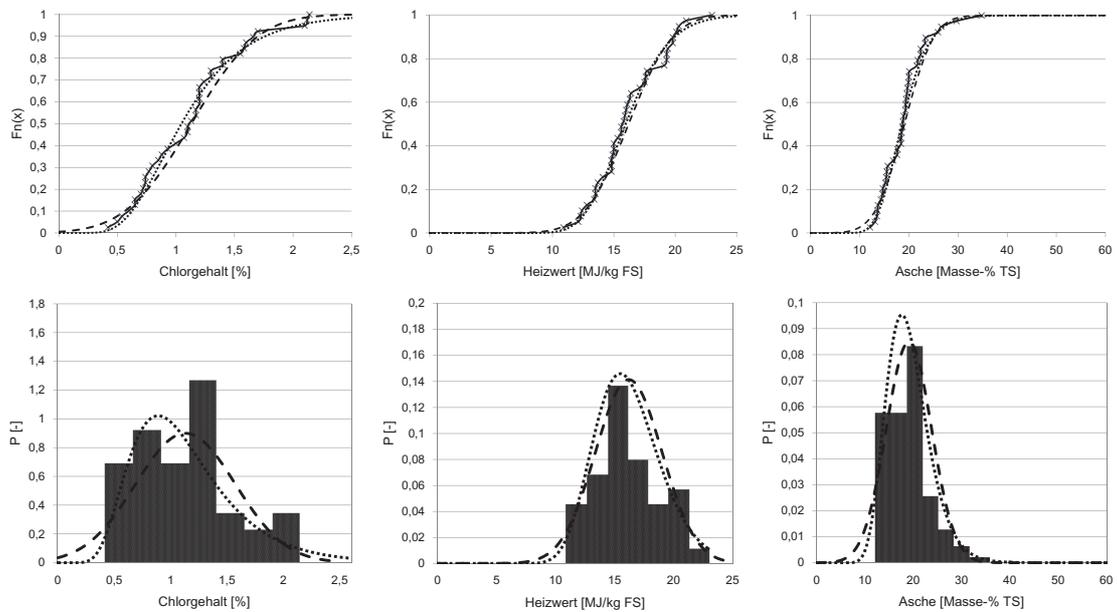


Abbildung A.3.: Empirische Verteilung und Histogramme (Betrieb 3)

B. Dichtefunktionen der Praxisdaten

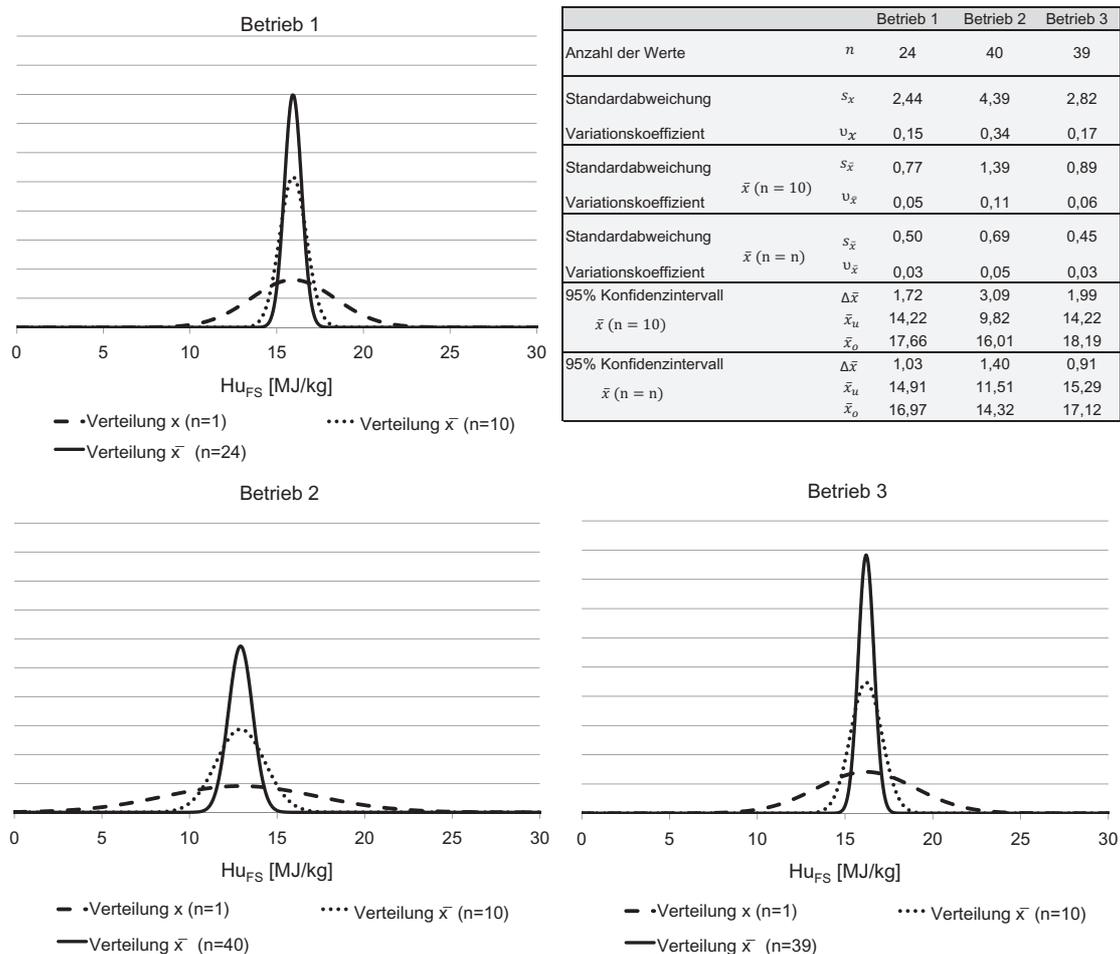


Abbildung B.1.: Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Heizwert

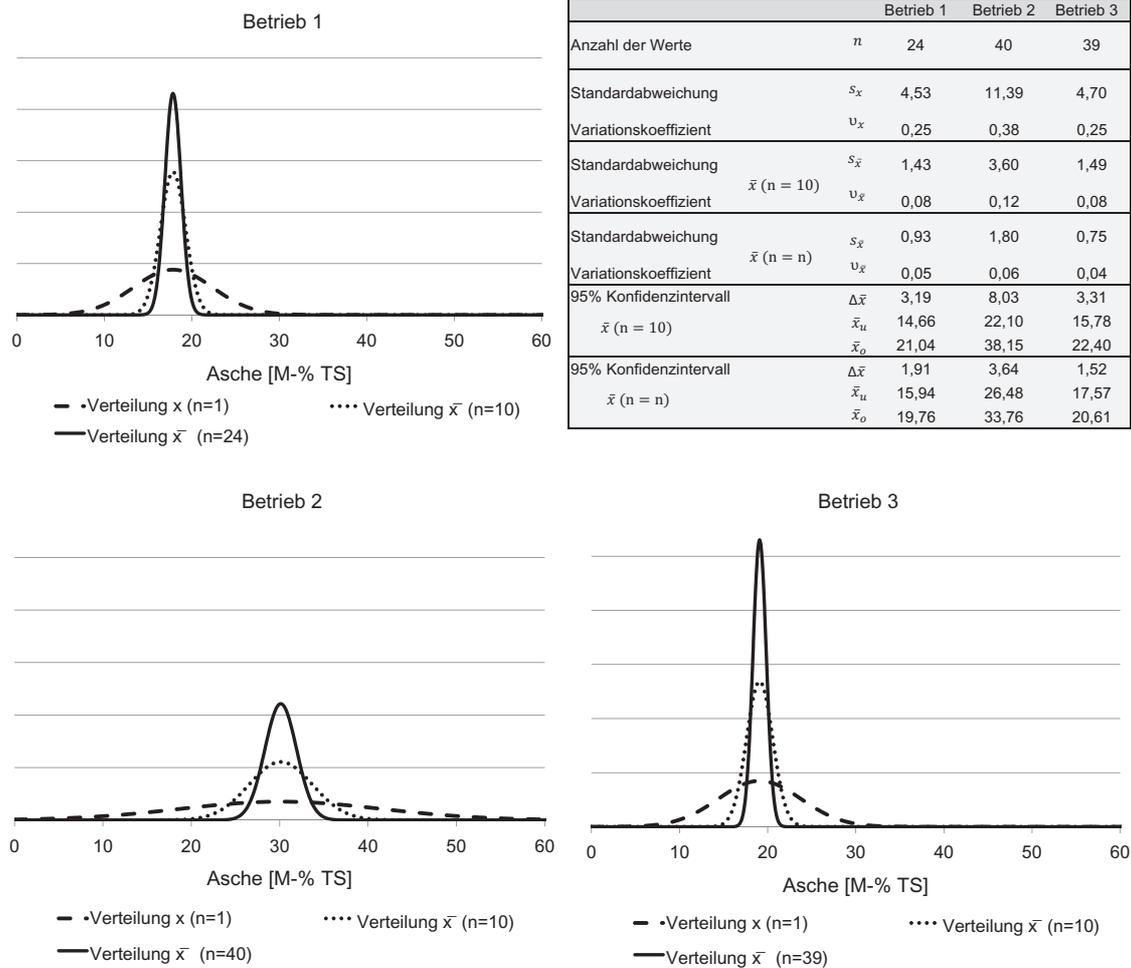


Abbildung B.2.: Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Asche

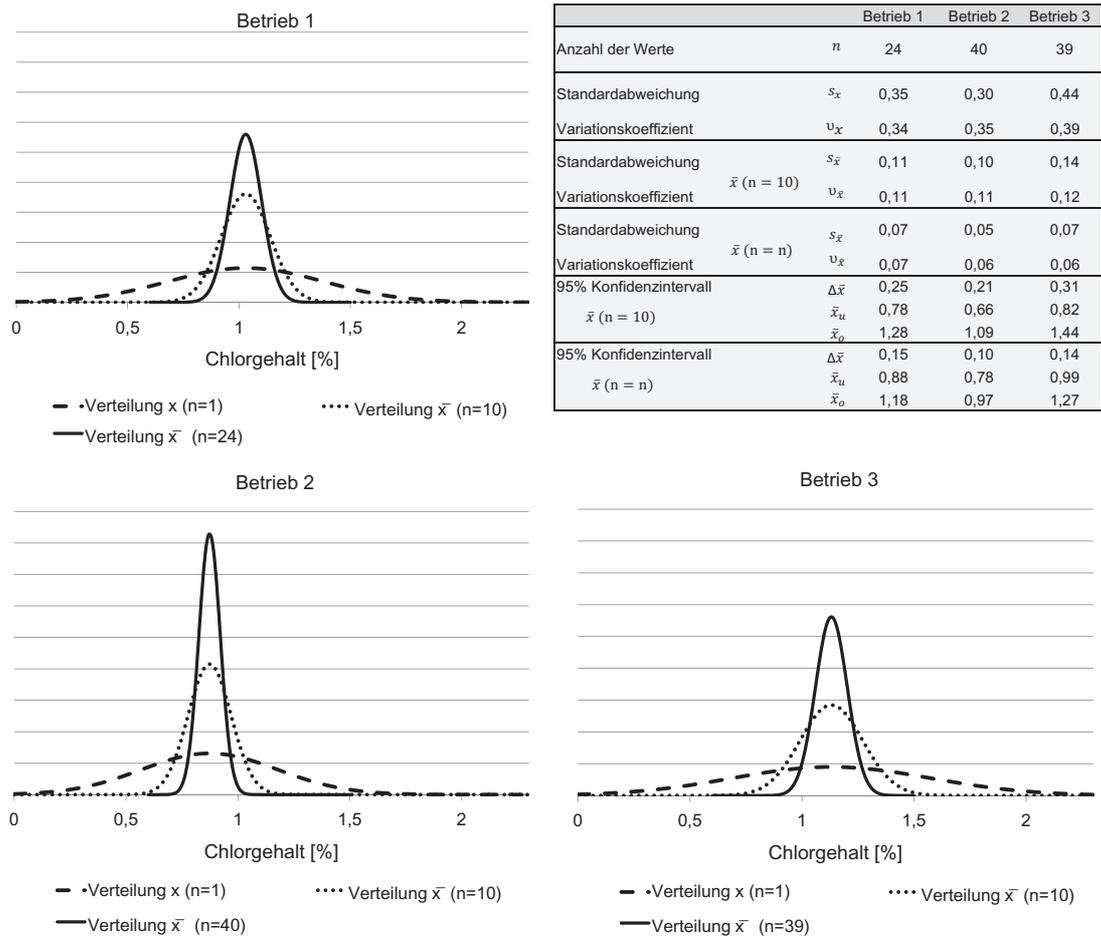


Abbildung B.3.: Dichteverteilungen der Einzel- und Mittelwerte Chlor