

Konzept verallgemeinerungsfähiger Module für die Sachbilanz von Produktionsprozessen

**vorgelegt von
Dipl.-Ing. Stefan Roth, Berlin**

**Von der Fakultät III - Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -**

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuß:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. W. Hegemann

Berichter: Prof. Dr.-Ing. G. Fleischer

Berichter: Prof. Dr.-Ing. A. Wittkowsky

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 5. Dezember 2001

Berlin 2001

D 83

Herrn Professor Dr.-Ing. Günter Fleischer danke ich für seine Unterstützung und die großzügig eingeräumten Entfaltungsmöglichkeiten als wissenschaftlicher Mitarbeiter an seinem Lehrstuhl.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Professor Dr.-Ing. Hegelmann als Vorsitzenden des Promotionsausschusses und bei Professor Dr.-Ing. Alexander Wittkowsky, der sich mit meiner Arbeit intensiv auseinander gesetzt hat und wichtige Anmerkungen einbrachte.

Danke auch Dr. Robert Ackermann für die anregenden Diskussionen, Frau Dr. Scholz für terminologische Unterstützung, Majdi Zalloum, der den Programmcode bereichert hat und meinen anderen Kollegen Regina, Mark, Jutta, Eckhard und Julia, die mit mir auf der Suche nach dissertationswürdigen Kernen waren.

Danke Klaus-Peter Martinek für die Daten und die netten Abende in Riedelhütte und Berlin.

Meinen Eltern Gitta und Franz-Rudolf und meinen Freunden in Berlin - danke für eure Geduld und für die Ablenkung wenn's nötig war.

Abschließend seien dem BMBF und der DLR gedankt, die als Förderer des Projekts „*Stoffkreislaufschließung bei abtragenden Verfahren in Prozesslösungen*“ aufgetreten und so am Entstehen der Arbeit mitgewirkt haben.

| Inhaltsverzeichnis | Seite |
|--|--------------|
| 1 Einleitung | 3 |
| 2 Methodische Grundlagen | 5 |
| 2.1 Methodische Elemente der Ökobilanz | 5 |
| 2.2 Aspekte der Systemmodellierung | 6 |
| 2.2.1 Modellbegriff | 6 |
| 2.2.2 Modellbildung als Vorgang der Problemlösung | 7 |
| 2.2.3 Modelllebensphasen | 8 |
| 2.2.4 Modellierungs- und Simulationshilfsmittel | 10 |
| 2.3 Systemtechnisches Modellkonzept | 13 |
| 2.3.1 Systembegriff..... | 13 |
| 2.3.2 Attribute | 14 |
| 2.3.3 Funktionen und Relationen | 15 |
| 2.3.4 Klassifizierung der Attribute eines Systems | 15 |
| 2.3.5 Kopplungen | 16 |
| 2.4 Gleichungsorientierte Modellkonzepte | 17 |
| 2.4.1 Bilanz- und Verteilungsmodelle..... | 17 |
| 2.4.2 Zielgrößen der Verteilungsmodelle | 17 |
| 2.4.3 Mathematische Darstellung | 18 |
| 2.5 Analytische Verteilungsmodelle | 21 |
| 2.5.1 Phänomenologische Modellrestriktionen..... | 21 |
| 2.5.2 Konsistenzbedingungen..... | 22 |
| 2.5.3 Herleitung des Freiheitsgrads für analytische Verteilungsmodelle | 23 |
| 2.5.4 Informationsanbindung analytischer Verteilungsmodelle | 30 |
| 3 Ableitung gleichungsorientierter Sachbilanzmodule | 33 |
| 3.1 Substanzklassen | 33 |
| 3.2 Phänomenologische Kenngrößen eines Prozessmodells | 34 |
| 3.3 Verallgemeinerung durch Abstraktion..... | 35 |
| 3.3.1 Phänomenologische Abstraktion..... | 35 |
| 3.3.2 Substanzielle Abstraktion..... | 35 |
| 3.4 Modularisierung | 36 |
| 3.4.1 Strukturinduzierte Abhängigkeiten | 36 |
| 3.4.2 Implizite Modellgleichungen | 37 |
| 4 Anwendungsbeispiel: Säurepolieren von Bleikristall | 40 |
| 4.1 Produkt- und Verfahrensbeschreibung | 41 |
| 4.1.1 Substratspezifika | 41 |
| 4.1.2 Prozess- und Anlagenbeschreibung | 42 |
| 4.1.3 Innerbetriebliche Regenerations- und Aufbereitungsprozesse | 43 |
| 4.2 Heterogener Modellansatz..... | 44 |
| 4.2.1 Funktionelle Einheit | 48 |
| 4.2.2 Sonstige nutzen- und leistungsbezogene Zielgrößen des Modells..... | 49 |
| 4.3 Beispielhafte Ableitung gleichungsorientierter Sachbilanzmodule | 51 |
| 4.3.1 Mischen ohne chemischen Stoffumsatz..... | 52 |
| 4.3.2 Mischen mit chemischem Stoffumsatz..... | 55 |
| 4.3.3 Entmischen mit Phasenübergang | 58 |
| 4.3.4 Mischen mit chemischem Stoffumsatz und Phasenübergang | 62 |
| 4.3.5 Mischen und chemischer Stoffumsatz mit Phasenübergang..... | 67 |
| 4.3.6 Chemischer Stoffumsatz mit Phasenübergang | 71 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 5 | Diskussion der Ergebnisse | 75 |
| 5.1 | Flexibilität und Anwendungsbreite gleichungsorientierter Sachbilanzmodule | 75 |
| 5.2 | Modellgüte | 76 |
| 5.2.1 | Fehlerarten und Fehlerquellen | 76 |
| 5.2.2 | Modellkonsistenz..... | 77 |
| 5.2.3 | Modelladäquanz..... | 78 |
| 5.3 | Fehlerabschätzung | 79 |
| 5.3.1 | Modellkorrektur | 80 |
| 5.3.2 | Abgrenzung des Systemausschnitts zur Validierung..... | 80 |
| 5.3.3 | Freiheitsgrad des Systemausschnitts zur Validierung | 81 |
| 5.3.4 | Ergebnis der Modellvalidierung | 82 |
| 6 | Zusammenfassung | 85 |
| 7 | Symbolverzeichnis..... | 87 |
| 8 | Alphabetisches Literaturverzeichnis..... | 88 |
| 9 | Anhang – Dokumentation gleichungsorientierter Sachbilanzmodule | 91 |
| 9.1 | Basisch Waschen | 91 |
| 9.2 | Basisch Spülen | 92 |
| 9.3 | Altsäureaufbereitung..... | 93 |
| 9.4 | Polieren | 94 |
| 9.5 | Abluftwäsche | 97 |
| 9.6 | Neutralisation..... | 98 |

1 Einleitung

Kleine und mittelständische Unternehmen erwarten von der Einführung neuer Prozess- und Anlagentechnik in erster Linie eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit bestehender Verfahren. Unter dem Aspekt eines nachhaltigen Wirtschaftens sollten aber auch die vom Produktionssystem direkt und indirekt verursachten Umweltbelastungen verringert werden. Produktionsintegrierter Umweltschutz (PIUS) [6] verfolgt das Ziel, Unternehmen und Umwelt zu entlasten. Am *Fachgebiet Abfallvermeidung* der *TU Berlin* wurde mit der *Ökologischen Betriebsoptimierung (ÖBO)* [2,3] ein Instrument entwickelt, mit dem Verfahrensalternativen ganzheitlich beurteilt und optimiert werden können. Das Instrument verwendet methodische Elemente der *Ökobilanz*. *Ökologische Betriebsoptimierungen* sind jedoch mehr als *Ökobilanzen* für Produktionsverfahren, da zur Vorbereitung strategischer Entscheidungen auf Managementebene neben ökologischen auch ökonomische und technische Betrachtungen unverzichtbar sind.

Die *Ökobilanz (Life Cycle Assessment, LCA)* ist eine Methode, mit der transparente Bewertungsgrundlagen für den Vergleich technischer Systeme wie Erzeugnisse, Dienstleistungen oder Verfahren (*Produkte*) hinsichtlich deren Umweltauswirkungen geschaffen werden. Um dem ganzheitlichen, lebenswegorientierten Ansatz der Methode gerecht zu werden, müssen sämtliche an der Nutzen- und Leistungserfüllung des *Produkts* direkt und indirekt beteiligten Prozesse erfasst werden. In allen Anwendungsbereichen der *Ökobilanz* werden daher in der Regel komplexe Stoff- und Energieflusssysteme betrachtet und bilanziert (*Sachbilanz*). Zur *Sachbilanz* werden üblicherweise repräsentative, auf empirischem oder stochastischem Weg ermittelte Datensätze (*allgemeine Sachbilanzmodule*) [1] kombiniert. Im einfachsten Fall beziehen sich die Inputs und Outputs eines *allgemeinen Sachbilanzmoduls* auf nur eine unabhängige Bilanzgröße (*Funktionelle Einheit*), die das Modul kennzeichnet (*Black Box Modell*) [47,48]. *Ökobilanzen*, die mit der Zielstellung einer Systemoptimierung durchgeführt werden, liefern auf diesem Abstraktionsniveau keinen echten Wissenszuwachs. *Allgemeine Sachbilanzmodule* bieten wenig gestalterischen Freiraum und treffen den Untersuchungsgegenstand selten genau. Belastbare, modellbasierte Expertisen setzen jedoch plausible und konsistente *Sachbilanzen* voraus. Dies gilt nicht zuletzt wenn es darum geht, Teilergebnisse gegenüber Zweiten und Dritten zu vertreten. *Sachbilanzen*, die auf spezielle Untersuchungsgegenstände zugeschnitten sind (*spezielle Sachbilanzmodule*), können zu diesem Zweck auch auf analytischem Weg hergeleitet werden [1,18,49]. Analytische

Modellkonzepte gründen auf chemischen und/oder physikalischen Bilanzprinzipien und zeichnen sich durch ein höheres Maß an Flexibilität und Abbildungsgenauigkeit aus. Die Implementierung solcher Modelle erfolgt durch die explizite Verknüpfung empirischer und stochastischer Daten über mathematische Gleichungen. Die Praxis zeigt, dass die Entscheidung für analytische, gleichungsorientierte Modellkonzepte mit einem hohen zeitlichen Aufwand verbunden ist. Dieser Aufwand ist lohnend, wenn Möglichkeiten einer flexiblen Nachnutzung analytischer Modelle oder Teilmodelle in Form *gleichungsorientierter Sachbilanzmodule* gegeben ist.

Tatsächlich jedoch unterscheiden sich unabhängig voneinander erzeugte Modelle in vielerlei Hinsicht. Dies betrifft ganz offensichtlich ihre Struktur und die auf der Ebene einzelner Prozesse identifizierten, chemisch/physikalischen Phänomene. Neben den strukturinduzierten und phänomenologischen Merkmalen ist zu berücksichtigen, dass sich eine von verschiedenen Personen betriebene Modellentwicklung auch durch alternative Konzepte auszeichnet - ein Aspekt, dem ein abweichendes Modellverständnis der Individuen zugrunde liegt. Spezielle Merkmale tragen deshalb auch die Implementierungen der Modelle selbst - also die den Modellen zugrunde liegenden Gleichungssysteme. Die großen gestalterischen Freiräume, die gleichungsorientierte Modellkonzepte naturgemäß bieten, leisten diesem Sachverhalt Vorschub. Die Erhöhung der Vergleichbarkeit und Transparenz unabhängig voneinander entstandener gleichungsorientierter Sachbilanzen und der daraus abgeleiteten Sachbilanzmodule setzen zunächst Formalismen voraus, die über die Spezifikation einer Methode hinausgehen. Benötigt werden übergreifende Modell- und Informationskonzepte, Strategien der Verallgemeinerung und Modularisierung aber auch formal-/administrative und numerische Algorithmen zur Darstellung und Verarbeitung der Modelldaten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit analytischen, gleichungsorientierten Stoff- und Energieflussmodellen (*Verteilungsmodelle*) [17] zur Durchführung von *Sachbilanzen* und sucht für solche nach einem methodischen Darstellungs- und Verallgemeinerungsprinzip. Das wissenschaftliche Erkenntnisinteresse formuliert sich aus der Vielschichtigkeit der gebotenen Aufgabenstellung. Die Modellbildung selbst ist Gegenstand der Untersuchung. Einen Schwerpunkt bildet die Entwicklung eines geeigneten Metamodells für analytische Sachbilanzen. Hier erfordert der im Vergleich zu einer Produktökobilanz starke Fokus auf innerbetriebliche Stoffkreisläufe (*closed loops*) besondere Aufmerksamkeit. Ziel dieser Arbeit ist die Definition formaler Gestaltungsregeln für *analytische Verteilungsmodelle* und *gleichungsorientierte Sachbilanzmodule* hoher Flexibilität und Anwendungsbreite.

2 Methodische Grundlagen

2.1 Methodische Elemente der Ökobilanz

Die *Ökobilanz* stellt eine Methode dar, mit der transparente und nachvollziehbare Bewertungsgrundlagen für den Vergleich konkurrierender technischer Systeme hinsichtlich deren Auswirkungen auf die Umwelt geschaffen werden. Die methodische Vorgehensweise zur Erstellung einer *Ökobilanz* ist in der Norm *ISO 14040 ff* international standardisiert [7]. Sie gliedert sich in vier Arbeitsabschnitte, die sich gegenseitig bedingen und beeinflussen (Abbildung 2-1):

- *Zieldefinition*
- *Sachbilanz*
- *Wirkungsabschätzung*
- *Interpretation der Ergebnisse*

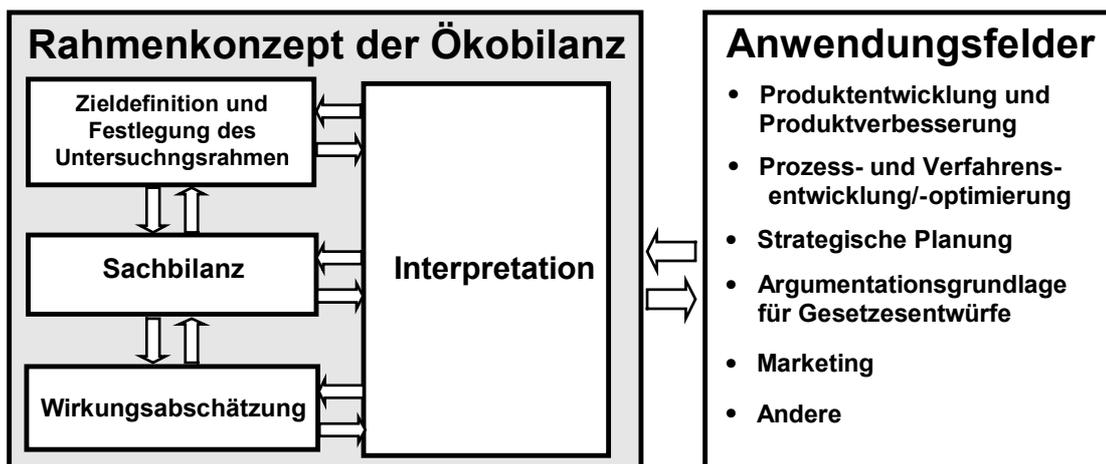


Abbildung 2-1: Rahmenkonzept und Anwendungsfelder der Ökobilanz [7]

Ein Vergleich unterschiedlicher technischer Systeme setzt voraus, dass ihr Nutzen identisch ist. In der Phase der *Zieldefinition* wird ein spezifischer Nutzen oder eine Summe von Nutzungszielen für die zu vergleichenden Systeme bestimmt. Der Nutzen eines Produktsystems wird durch die *Funktionelle Einheit* definiert. Sie stellt die Bezugsgröße für alle zu vergleichenden Systeme dar. Die *Funktionelle Einheit* ist produktbezogen und beinhaltet die Angabe einer Leistungseinheit (Masse, Fläche, Anzahl) und gegebenenfalls eines Bezugszeitraumes (Jahr, Monat, Tag). Alle Stoff- und Energieflüsse werden somit in Bezug auf die *Funktionelle Einheit* erhoben bzw. berechnet. Im Anschluss können die konkurrierenden Systeme abgegrenzt werden. Hierzu werden alle Prozesse identifiziert, die zur Erfüllung der Nutzungsziele beitragen.

In der *Sachbilanz* werden ausgehend von dem Bilanzobjekt die vor- und nachgelagerten Herstellungs-, Bereitstellungs- und Entsorgungsprozesse erfasst und die prozessbezogenen Stoff- und Energieflüsse quantifiziert. Dabei gelangen meist *allgemeine Sachbilanzmodule* zur Anwendung, die auf stochastischem und empirischem Datenmaterial beruhen.

Die *Sachbilanz* liefert die Datengrundlage für die ökologische *Wirkungsabschätzung* und für die abschließende *Interpretation der Ergebnisse*. Im Zuge der *Wirkungsabschätzung* werden die für das Gesamtsystem ausgewiesenen Stoff- und Energieflüsse in die für eine ökologische Beurteilung relevanten *Ressourcen* und *Emissionen (Elementarflüsse)* aufgeschlüsselt (Abbildung 2-2). Nach der Aggregation erfolgt eine gewichtete Zuordnung der *Elementarflüsse* zu den Wirkungskategorien. Zur Interpretation der Ergebnisse aus der Wirkungsabschätzung erfolgt eine Aufbereitung der Daten in Vorbereitung einer bspw. verbal-argumentativen Beurteilung der Szenarien.



Abbildung 2-2: Die *Sachbilanz* liefert die Datengrundlage für eine ökologische Beurteilung

2.2 Aspekte der Systemmodellierung

2.2.1 Modellbegriff

Modelle sind Abbilder der Realität. Zwischen Modell und Modelloriginal besteht Analogie. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, dass selbst die Realität als Vorbild eines Modells individuell erfahren und mitgeteilt wird (*mentale Modelle*). Sie kann daher nie unabhängig von subjektiven Beschreibungs- und Handlungsmustern gegeben sein. Ein Umkehrschluss dieser Aussage lässt die Erkenntnis zu, dass Realität systematische, mustergültige Merkmale besitzen muss, die sie strukturieren (z.B. in *Objekte*,

Eigenschaften, Relationen) und die sie im Prinzip, wenn auch nicht unbedingt vollständig, beschreiben. Ein Informationsverlust durch Verkürzungen wird als *Abstraktion* bezeichnet.

2.2.2 Modellbildung als Vorgang der Problemlösung

Das Vorgehen bei der Modellbildung entspricht dem menschlichen Problemlösungsablauf [33]. Unter dem Begriff Modellierung wird immer ein kreativer Prozess, der von subjektiven, persönlichen Sichtweisen beeinflusst wird, verstanden. Kontinuierlich werden Informationen ausgewertet und kombiniert (Abbildung 2-3). Der Vorgang der Modellierung beinhaltet die Formulierung der Problemstellung ebenso wie Momente der Erkenntnis und in Folge Prozesse der Abstraktion, Korrektur und Anpassung.

Allgemeine und spezielle Wissens Elemente spannen einen Wissensraum auf, in dem das Problem abgebildet und die Lösung konstruiert wird (Abbildung 2-3). Das *statische Wissen* besteht aus allgemeinen Fakten, Objekteigenschaften und Beziehungen einer Domäne, die uneingeschränkt gültig sind. Die Domäne umfasst in diesem Zusammenhang alle wissenschaftlich-/technischen Disziplinen und Erkenntnisse, die für die ergebnisorientierte Behandlung des Untersuchungsgegenstands zur Anwendung gelangen.

Das *problemspezifische Wissen* ist situationsabhängig und konstituiert sich im Verlauf der Problemlösung neu. Es enthält strukturelle und funktionale Aspekte und alle hieraus ableitbaren Zielvorgaben und Aufgabenspezifikationen. Beispiele sind Auswahlkriterien und Rahmenbedingungen aber auch Zwischenergebnisse und Wertungen. Allgemeines und problemspezifisches Wissen schränken den Lösungsraum des Modells ein.

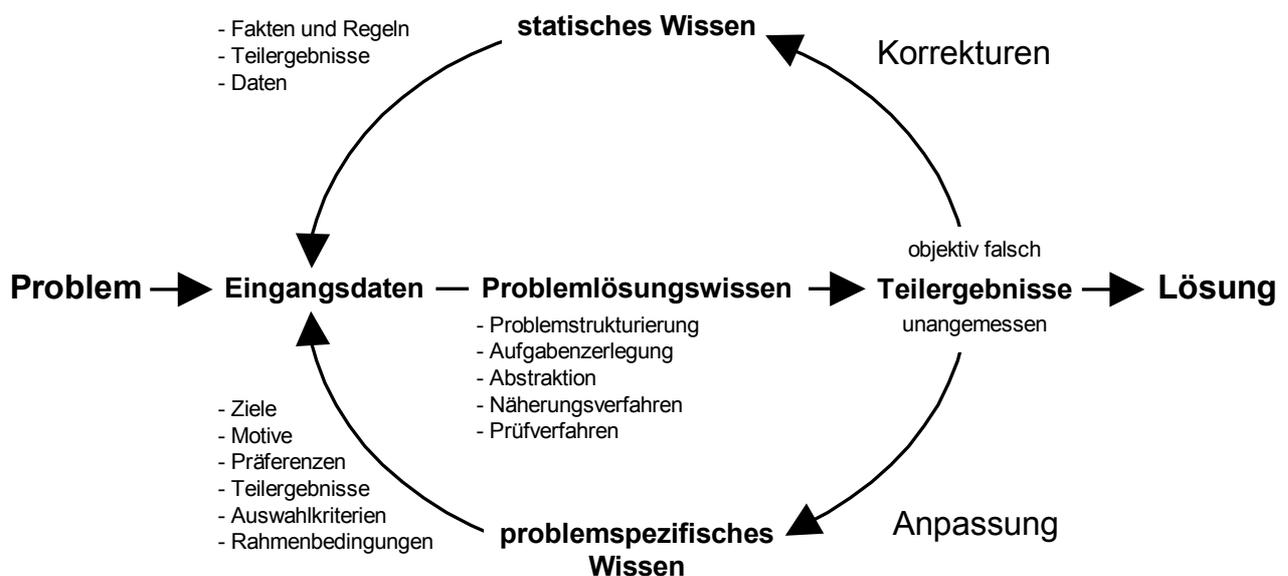


Abbildung 2-3: Ein iteratives Vorgehensmodell der Problemlösung

Das *Problemlösungswissen* ist eng mit dem *statischen* und *problemspezifischen Wissen* verwoben. Es legt die Art und Weise fest, mit der ein Problem gelöst wird, indem es den Fortlauf der Entscheidungsfindung steuert. Durch Abstraktion, Problemstrukturierung und Aufgabenerlegung werden die Modellvorstellungen kontinuierlich untersetzt. Dabei kommt es darauf an, die Plausibilität der Modellantwort zu prüfen um das Modell gegebenenfalls anzupassen oder zu korrigieren.

Modellfehler machen eine Anpassung oder Korrektur des Modells notwendig. Im Vergleich zur *Korrektur* eines Modells, die für gewöhnlich wohl motiviert mit der Zielsetzung einer objektiven Fehlerminimierung geschieht, ist *Anpassung* immer dann im Spiel, wenn Eingriffe mit der Absicht erfolgen, den Bezug des Modells zu einer veränderten Realität wiederherzustellen.

2.2.3 Modelllebensphasen

Verschiedene Phasen der Modellbildung, Verallgemeinerung, Modularisierung und Nachnutzung gliedern den Lebenszyklus eines Modells (Abbildung 2-4):

Phase der Problemdefinition

Zunächst muss die Frage beantwortet werden, welche Informationen das zu modellierende System liefern soll. Ausgehend von der Aufgabenstellung wird das Problem eingegrenzt, um die für das Untersuchungsobjekt relevante Umwelt zu identifizieren (⇒ mentales Modell).

Phase der Systemstrukturierung

Durch die Identifikation einzeln bilanzierbarer Systemelemente (Prozesse) können Problembereiche des zu modellierenden Systems als Teilmodelle abgebildet werden. Die Systemstruktur erhält man, indem man die Systemelemente untereinander durch gerichtete Relationen verknüpft. Auf diese Weise entsteht ein qualitatives Erklärungsmodell in Form eines Flussdiagramms. Anhand des Erklärungsmodells können weitere Zielgrößen des Modells festgelegt werden.

Phase der Datenerhebung

Beobachtungen, Messungen der realen Umwelt und Literaturdaten liefern Informationsgrundlagen für die Modellierung.

Phase der Modellimplementierung

Zur Quantifizierung der Systemeigenschaften werden die gewonnenen Modellvorstellungen in ein mathematisches Gleichungssystem überführt.

Phase der Modellabstimmung

Es muss überprüft werden, ob die Wirklichkeit hinreichend genau durch das Modell abgebildet wird. Zunächst muss das dem Modell zu Grunde liegende Gleichungssystem auf logische und systematische Fehler hin untersucht und gegebenenfalls korrigiert werden. Dies geschieht durch die Prüfung des Modells auf Plausibilität und durch Feststellung der internen Gültigkeit des Modells (*Modellkonsistenz*). Dazu werden Sensitivitätsanalysen und Tests mit signifikanten Parameterkombinationen auf das Modell angewendet. Stehen die Systemantworten im Widerspruch zum erwarteten Verhalten, so ist dies möglicherweise ein Indiz für einen Modellfehler.

Modelle, die einem real existierenden Untersuchungsgegenstand nachempfunden sind und auf einem soliden Datengerüst basieren, können validiert werden. Ziel ist es, einerseits die Abweichungen zwischen erhobenen und berechneten Daten zu minimieren und andererseits plausible Annahmen für unbelegte Prozessgrößen, die im Betrieb nicht erhoben werden können, zu treffen. Mit Unschärfe behaftete oder unbekannte Modellparameter werden mit Werten belegt. Durch die Variation der Parameter und den Abgleich der Systemantwort mit den erhobenen Daten wird das Modell justiert.

Anwendungsphase

Durch unterschiedliche Parameterbelegung des Modells werden Szenarien entwickelt und miteinander verglichen. Durch Sensitivitätsanalysen werden Parameter mit hoher Ergebnisrelevanz identifiziert. Ziel ist es, eine optimale Parameterbelegung für das Modell zu ermitteln.

Verallgemeinerung

Die Verallgemeinerung des Modells trägt dazu bei, die statischen und problemspezifischen Wissens Elemente allgemein verfügbar zu machen. Die auf den speziellen Untersuchungsgegenstand bezogene Anwendungsnähe des Modells geht dabei weitgehend verloren.

Anpassungsmodellierung

Die Nachnutzung verallgemeinerter (Teil-)Modelle in einem neuen Zusammenhang erfolgt durch Anpassungsmodellierungen. Dabei werden Teilmodelle neu verknüpft, funktionale Abhängigkeiten an veränderte Randbedingungen angepasst und Parameter neu belegt. Die Anpassungsmodellierung beinhaltet wiederum eine Phase der Modellabstimmung. Anschließend kann das Modell erneut angewendet werden. Häufig fließen im Zuge der Anpassung des Modells auf neue Untersuchungsgegenstände zusätzliche Informationen in

das Modell ein. Durch eine erneute Verallgemeinerung des Modells werden diese Wissens Elemente verfügbar gemacht.

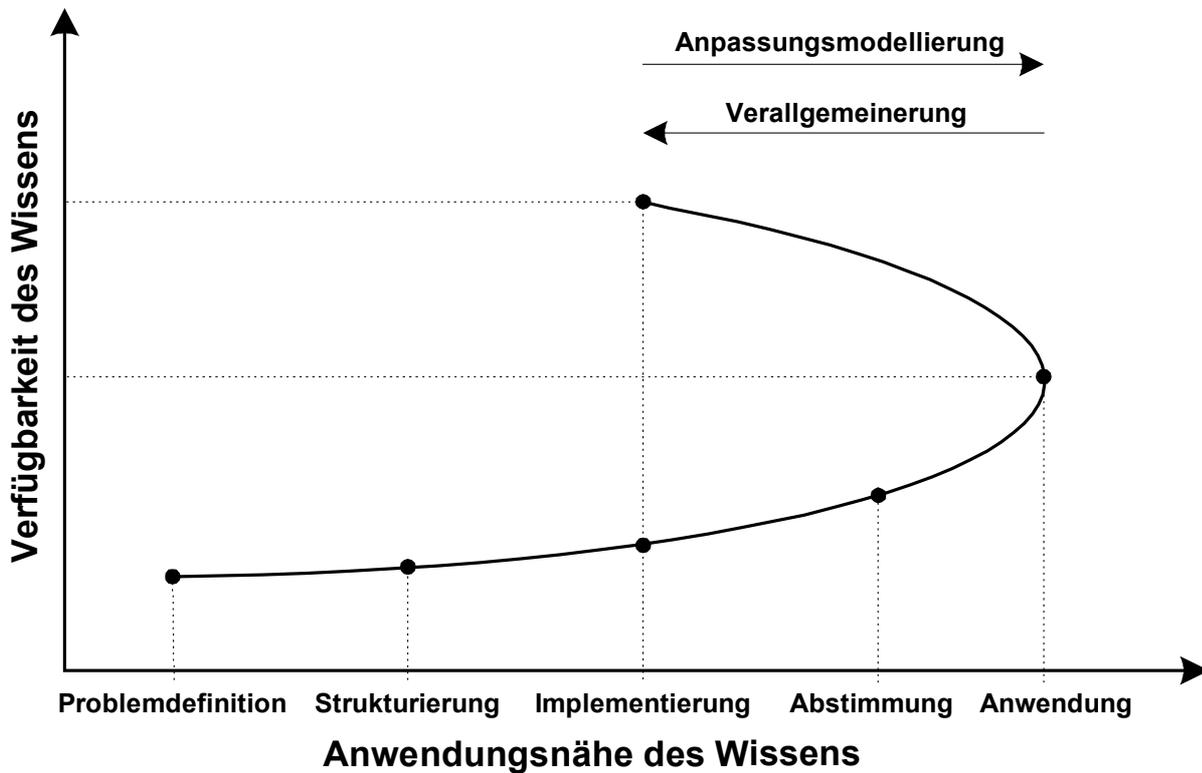


Abbildung 2-4: Verfügbarkeit und Anwendungsnähe des Wissens in den Modelllebensphasen

2.2.4 Modellierungs- und Simulationshilfsmittel

Auf der operativen Ebene der Problemlösung und Wissensrepräsentation spannen rechentechnische Hilfsmittel (Computer und Software) einen Ordnungsrahmen für allgemeine Gestaltungsempfehlungen auf. Modellierungs- und Simulationshilfsmittel bedienen sich unterschiedlicher Formelsprachen. Diesbezüglich können *blockorientierte* und *gleichungsorientierte* Konzepte unterschieden werden.

- In *blockorientierten Modellierungs- und Simulationshilfsmitteln* werden die Eigenschaften und Funktionen spezieller Prozess- und Anlagentypen durch Standardmodelle angenähert. Die Standardmodelle sind in Programmbibliotheken als Programmblöcke abgelegt. Auf einfache mathematische Gleichungen wird unmittelbar verzichtet. Modelle und Module weisen in der Regel feste Strukturen und Funktionalitäten auf, wobei die Möglichkeiten der Anpassung beschränkt sind. Die einzelnen Blöcke etwa lassen sich nur durch Veränderung des ihnen zu Grunde liegenden Programmcodes modifizieren. Ihre Kombination über definierte Schnittstellen gestaltet sich dagegen unkomplizierter.

- *Gleichungsorientierte Modellierungs- und Simulationshilfsmittel* dazu geeignet, subjektive Modellvorstellungen zu objektivieren und in konsistente mathematische Gleichungssysteme zu überführen. Mathematische Gleichungen sind ein exaktes, verbreitetes und akzeptiertes Ausdrucksmittel. Auch die Abbildung von Stoff- und Energieflusssystemen als diskrete Anzahl verknüpfter Prozesse gelingt durch mathematische Gleichungen. In den resultierenden Gleichungssystemen finden sowohl die Strukturen als auch Funktionen der Systeme ihre Entsprechung. Die Erstellung der Modellgleichungen auf Basis verfahrenstechnischen Grundwissens erfordert kein spezielles Expertenwissen in Bezug auf Simulationstechnik. Aufgrund ihrer Flexibilität und hohen Abbildungsgenauigkeit werden gleichungsorientierte Modellierungs- und Simulationshilfsmittel bevorzugt in der Forschung und Entwicklung eingesetzt [29].

Lösungsverfahren

In der Praxis enthalten die Gleichungssysteme insbesondere bei rückgekoppelten Systemstrukturen mitunter zahlreiche Selbstbezüge. Simulationshilfsmittel leisten beim Lösen solcher Gleichungssysteme operative Hilfestellung. Lösungsverfahren können wie folgt unterschieden werden:

- *Sequentiell-modulare Lösungsverfahren* kommen in blockorientierten und in *Petri-Netz*-basierten Anwendungen [44] zum Tragen. Hierbei wird ein Modell durch sequentielles Abarbeiten der einzelnen Programmblöcke berechnet. Die optimale Reihenfolge der Berechnung wird von den Programmen selbständig ermittelt [17,28,52]. Liegen Rückkopplungen vor, ist es erforderlich, einzelne Programmblöcke wiederholt aufzurufen, bis ein bestimmtes Abbruchkriterium erreicht ist. Dies kann bei Modellen mit komplex vernetzter Struktur und geschachtelten Rekursionen zu längeren Rechenzeiten führen [51].
- *Simultane Lösungsverfahren* sind unter bestimmten Umständen in der Lage, große Gleichungssysteme spontan und effizient zu lösen. Die Verfahren finden in *gleichungsorientierten Modellkonzepten* verbreitete Anwendung. Stoffrekursionen können damit iterativ gelöst werden, wobei lineare Näherungsverfahren und Matrixoperationen kombiniert zum Einsatz gelangen [16,28,36].

Das Modellierungs- und Simulationshilfsmittel GalvTool

Am Fachgebiet Abfallvermeidung der TU Berlin wurde ein gleichungsorientiertes Modellierungs- und Simulationskonzept prototypisch realisiert [40]. *GalvTool* ist zentraler Bestandteil einer Toolbox, die operative Hilfestellung bei der Durchführung *Ökologischer*

Betriebsoptimierungen leistet. Die Toolbox besteht aus vier Modulen. Zusammen bietet sie die Möglichkeit, analytische Modelle bspw. komplexer Produktionssysteme (*Kernsysteme*) und stochastischer Modelle (*Mantelsysteme*) zu erzeugen und zu kombinieren, um sie zu gegebenem Zeitpunkt einer vergleichenden ökologischen und ökonomischen Auswertung zuzuführen.

Die chemisch/physikalische Modellebene *GalvTool* wurde konzipiert, um Strategien zur Stoffkreislaufschließung bei nass-/chemischen, oberflächenaktiven Verfahren zu beurteilen. Auch das Modell eines Produktionsabschnitts zum *Säurepolieren von Bleikristall*, das als Anwendungsbeispiel dient und in Kapitel 4 genauer beschrieben ist, wurde mit Hilfe von *GalvTool* realisiert. Das dem Programm zu Grunde liegende, gleichungsorientierte Modellkonzept deckt sich in den wesentlichen Punkten mit dem Konzept *analytischer Verteilungsmodelle* in dieser Arbeit.

Der Vorgang der Modellbildung findet in *GalvTool* schrittweise und intuitiv statt. Der Benutzer erzeugt zunächst nur qualitative Informationen zu Prozessen, Inputs, Outputs und deren Zusammensetzungen. Dieses qualitative Modellschema legt die Struktur, die Anzahl der *Zielgrößen* des Modells und damit seinen vorläufigen Detaillierungsgrad fest. Sobald *Zielgrößen* mit Daten belegt sind, besteht die Möglichkeit, diese mathematisch miteinander zu verknüpfen.

Die Lösung des Gleichungssystems, das durchaus komplex und rückgekoppelt sein kann, erfolgt simultan innerhalb des Tabellenkalkulationsprogramm *MS Excel*. *Excel* stellt leistungsfähige, numerischen Berechnungsmethoden zur Verfügung, so auch iterative Näherungsverfahren, mit denen die rekursiven Gleichungssysteme gelöst werden können. *GalvTool* unterstützt diesen Prozess aktiv, indem es die Gleichungssysteme analysiert, die Rekursionsvariablen ermittelt und die Berechnungsgrundlage mit Startwerten initialisiert.

Alle Zielgrößen können einzeln dokumentiert werden, wobei die dem Modell zu Grunde liegenden Gleichungen für sich genommen bereits allgemein verständliche Erklärungskomponenten darstellen. Das dokumentierte Modellschema, die Daten und die Modellgleichungen werden gemeinsam in einer relationalen Datenbank verwaltet. Dies eröffnet insgesamt die Möglichkeit, solche Modelle oder Teilmodelle einem größeren Personenkreis zugänglich zu machen.

2.3 Systemtechnisches Modellkonzept

Der Vergleich ganz unterschiedlicher Stoff- und Energieflussmodelle zeigt, dass es wiederkehrende Eigenschaften in diesen gibt, die, wie z.B. die Wechselwirkung bzw. Rückkopplung, allgemeingültig sind. Die dabei auftretenden Eigenschaften sind insbesondere bei stark vernetzten Systemen nicht nur quantitativ sondern vielmehr qualitativer Art. Da ein System immer mehr als die Summe seiner Elemente ist, lassen sich bei zunehmender Komplexität der Wechselwirkungen oft unerwartete Phänomene beobachten.

Komplexe Sachverhalte werden mit Hilfe des systemtechnischen Vorgehens unter Verwendung meist mathematischer Hilfsmittel bearbeitbar. Die Methoden der Systemtechnik gründen auf systemtheoretischen Konzepten, die bei der Modellbildung eine zielkonforme Strukturierung der gesammelten Wissens Elemente ermöglichen.

2.3.1 Systembegriff

Die Systemtheorie liefert eine allgemeine Systemdefinition [37]:

- Ein System besteht aus Elementen, die durch Relationen miteinander in Wechselwirkung stehen.
- Ein Element hat Attribute (Eigenschaften und Funktionen).
- Elemente und Systeme haben Inputs und Outputs.
- Ein Element kann auch ein System sein.

In der Systemtheorie wird zwischen dem *strukturalen*, dem funktionalen und dem hierarchischen Systemkonzept unterschieden. Im *strukturalen* Konzept der Systemtheorie (Abbildung 2-5a) wird ein System als eine Ganzheit miteinander verknüpfter Elemente gesehen. Im Vordergrund dieser Betrachtungsweise steht die Vielfalt möglicher Beziehungsgeflechte, die innerhalb einer gegebenen Menge von Elementen bestehen können. Das *funktionale* Konzept (Abbildung 2-5b) beschränkt sich auf die inneren Zusammenhänge zwischen den äußeren Systemeigenschaften. Bei dieser Betrachtungsweise steht das Verhalten des Systems bei sich ändernden Umgebungsbedingungen, nicht aber dessen innerer (materieller) Aufbau im Vordergrund.

Das *hierarchische* Konzept (Abbildung 2-5c) trägt dem Umstand Rechnung, dass die Elemente eines Systems wiederum als Systeme, das System selbst aber seinerseits als Element eines umfassenden Systems angesehen werden können. Ein System mit seiner

beschränkten Anzahl von Prozessen, Relationen und seiner differenzierten Struktur hat immer geringere Komplexität als die Systemumwelt. Die Systemumwelt stellt alles das dar, was nicht Teil des Systems ist. Sie ist maximal komplex, da man sich hier unendlich viele Relationen vorstellen kann (die vielleicht gar nicht existieren). Zwischen der Systemumwelt und dem System besteht damit ein Komplexitätsgefälle. Das System selbst kann Subsysteme enthalten. Für diese Subsysteme bildet dann das System die relevante Umwelt, wobei die Komplexität des Subsystems gewöhnlich höher ist als die des Systems.

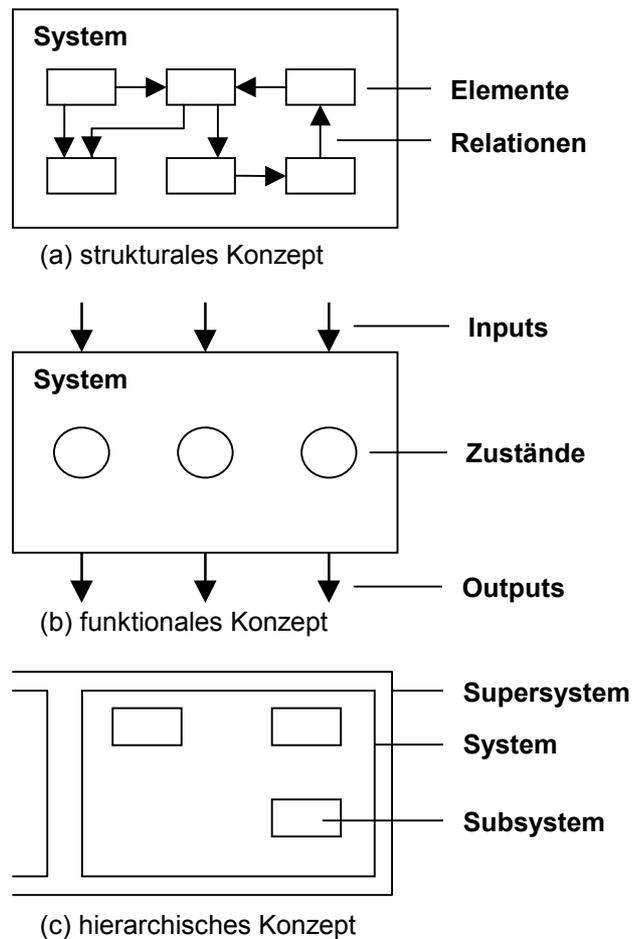


Abbildung 2-5: Verschiedene Systemkonzepte [37]

2.3.2 Attribute

Ein Attribut A ist ein Merkmal oder eine Eigenschaft, die sich einem System zunächst ohne Berücksichtigung seines inneren Aufbaus zusprechen lässt. Eine solche Eigenschaft weist mindestens eine, in der Regel aber mehrerer mögliche Ausprägungen auf. Ganz allgemein ist ein Attribut eine nicht leere Menge von Eigenschaftsausprägungen [37]. Die Ausprägungen der Eigenschaften können diskrete aber auch kontinuierliche Größen darstellen. Aus einer Verknüpfung von Systemeigenschaften gehen neue Eigenschaften hervor.

2.3.3 Funktionen und Relationen

Im Unterschied zu Funktionen, die Verknüpfungen zwischen Attributen eines Systemelements darstellen, sind Relationen als Verknüpfung von je einem Attribut verschiedener Systemelemente definiert (Abbildung 2-6). Mathematisch können Relationen als Identitätsbeziehungen (z.B. $A_{12} = A_{21}$) dargestellt werden.

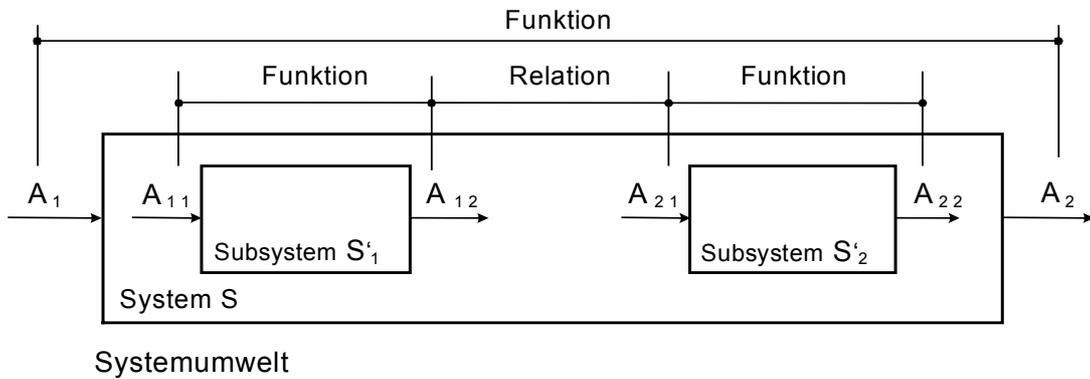


Abbildung 2-6: Funktionen und Relationen als Verknüpfungen zwischen Systemattributen [37]

Der Begriff Relation ist auch als Überbegriff nützlich, wenn die Wechselwirkungen zwischen den betrachteten Systemelementen noch weiter spezifiziert werden können. Zunächst wird jedoch keine Einteilung der Wechselwirkungen vorgenommen, so dass eine Relation R ganz allgemein als Übertragung von Information dargestellt werden kann.

Relationen zwischen Systemelementen können transitiv oder symmetrisch sein (Abbildung 2-7). Bei transitiven Relationen gilt für die Elemente S'_1, S'_2 und S'_3 des Systems S : Steht S'_1 in Beziehung zu S'_2 und S'_2 in Beziehung zu S'_3 , dann steht auch S'_1 in Beziehung zu S'_3 . Bei symmetrischen Relationen gilt für die Systemelemente S'_1 und $S'_2 \in S$: steht S'_1 in Beziehung zu S'_2 , dann steht auch S'_2 in Beziehung zu S'_1 .

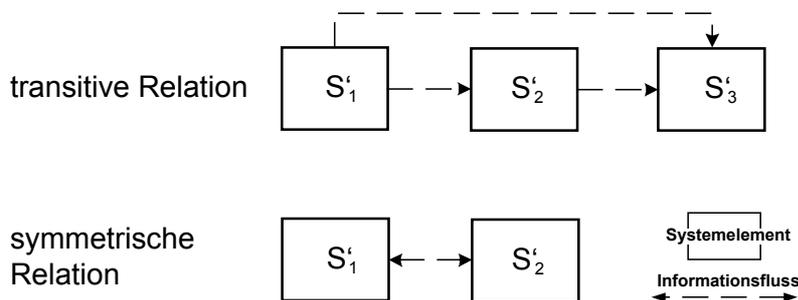


Abbildung 2-7: Unterscheidung symmetrischer und transitiver Relationen [37]

2.3.4 Klassifizierung der Attribute eines Systems

Es seien $\alpha_{x1} \subset \alpha_1, \alpha_{y1} \subset \alpha_1$ und $\alpha_{z1} \subset \alpha_1$ paarweise disjunkte Teilmengen der Attributmenge α_1 des Systemelements S'_1 mit $\alpha_{x1} \cap \alpha_{y1} = \emptyset, \alpha_{x1} \cap \alpha_{z1} = \emptyset, \alpha_{z1} \cap \alpha_{y1} = \emptyset$. Formal können drei Klassen von Attributen unterschieden werden [37]:

- Ein Attribut $A_{x1} \in \alpha_{x1}$, das in der Relation $S'_0 R S'_1$ im Nachglied auftritt wird als *Input*,
- ein Attribut $A_{y1} \in \alpha_{y1}$, das in der Relation $S'_1 R S'_2$ im Vorglied auftritt als *Output* und
- ein Attribut $A_{z1} \in \alpha_{z1}$, das in keiner derartigen Relation auftritt als *Zustand* von S'_1 bezeichnet.

Walter [50] unterscheidet bei den Elementeigenschaften zwischen Zustandseigenschaften und Verhaltenseigenschaften. Verhaltenseigenschaften beschreiben das Verhalten eines Elements bei sich ändernden Zustandseigenschaften wogegen insbesondere bei stationärer Betrachtungsweise das Ergebnis sich ändernder Zustandseigenschaften ein neuer Systemzustand ist. Hieraus erklärt sich ein für diese Arbeit besonderes Interesse an den Zustandseigenschaften von Systemen.

2.3.5 Kopplungen

Die Kopplung ist ein Klasse von Relationen. Eine Kopplung liegt dann vor, wenn der Output eines Systemelements gleichzeitig der Input eines zweiten Systemelements ist (Abbildung 2-8). Neben den Kopplungen existieren auch räumliche und zeitliche Relationen, die zur Beschreibung von Systemen wichtig sein können.

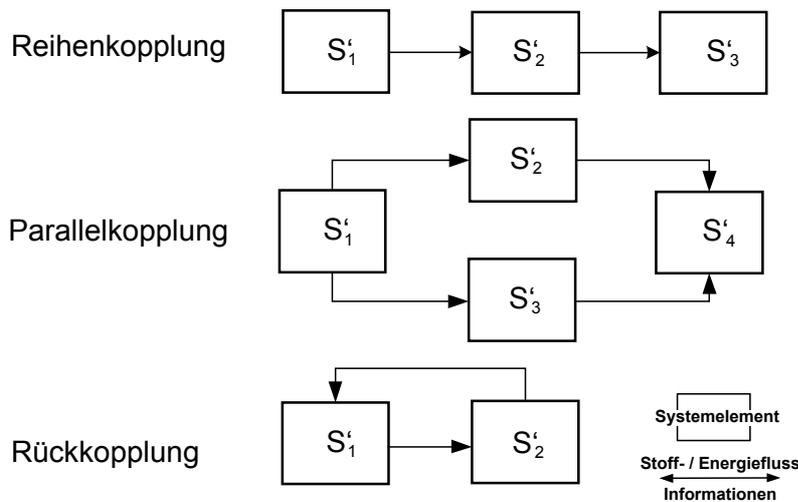


Abbildung 2-8: Gegenüberstellung unterschiedlicher Kopplungstypen nach Ropohl [37]

Es seien A_{1y} der Output eines Systems S'_1 und A_{2x} der Input eines Systems S'_2 . Dann heißt die Relation zwischen A_{1y} und A_{2x} *Kopplung*. Die miteinander verknüpften Inputs und Outputs stellen Flussgrößen dar, wobei eine Einteilung in Stoff-, Energieflüsse und Informationen sinnvoll ist. In Abbildung 2-8 werden verschiedene Arten von Kopplungen unterschieden.

2.4 Gleichungsorientierte Modellkonzepte

Nachfolgend werden gleichungsorientierte Modellkonzepte, die auch in der *Sachbilanz* Anwendung finden, vorgestellt und abgegrenzt.

2.4.1 Bilanz- und Verteilungsmodelle

Allein mit dem Wissen um die prinzipiellen chemisch/physikalischen Wirkzusammenhänge können idealisierte Stoff- und Energieflussmodelle realisiert werden, die auf der simultanen Anwendung der Erhaltungssätze für Masse, Energie und Impuls beruhen (*Bilanzmodelle*) [17,47]. Ein Nachteil von *Bilanzmodellen* besteht darin, dass sie in der Praxis nicht den zur Aufdeckung von Schwachstellen und Optimierungspotentialen erforderlichen Wissenszuwachs liefern, gilt es doch, die Performance und Problematik eines realen Sachsystems abzubilden. Zudem sind die Parameter, Stoffkonstanten und mathematischen Gleichungen zur Beschreibung chemisch/physikalischer Phänomene auf Prozessebene in ihrer nichtlinearen Form meist unbekannt. Bei einer stationären Betrachtungsweise und unter Berücksichtigung der konkreten Zielstellung einer Modellierung können funktionale Aspekte häufig vernachlässigt oder hinreichend genau mit *Verteilungsmodellen* abgebildet werden. Allen Verteilungsmodellen ist zu eigen, dass in ihnen ein chemisch/physikalisches Bilanzprinzip nicht oder nur teilweise zum Tragen kommt.

2.4.2 Zielgrößen der Verteilungsmodelle

Die zu bestimmenden Größen eines Stoff- und Energieflussmodells und somit *Zielgrößen* des Modells sind seine Inputs und Outputs. Die *Zielgrößen* eines Verteilungsmodells können auf ganz unterschiedliche Weise bestimmt werden. Diesbezüglich wird zunächst eine Einteilung in stochastische, lineare und analytische Verteilungsmodelle vorgenommen [47]:

1. Die Bestimmung der Zielgrößen des Modells erfolgt durch Messung nicht miteinander korrelierender Inputs und Outputs (\Rightarrow *Black Box, stochastische Verteilungsmodelle*).
2. Zwischen den zu bestimmenden Zielgrößen des Modells bestehen streng lineare Abhängigkeiten, wobei die Verteilungskoeffizienten für gewöhnlich Ergebnisse einer analytischen Betrachtung sind (\Rightarrow *lineare Verteilungsmodelle*).
3. Die Berechnung der Zielgrößen erfolgt durch die Betrachtung thermodynamischer Grenzfälle, z.B. durch Gleichgewichtsbetrachtungen (\Rightarrow *analytische Verteilungsmodelle*).

2.4.3 Mathematische Darstellung

Stochastische Verteilungsmodelle enthalten keine funktionalen Abhängigkeiten im eigentlichen Sinn. Funktionale Abhängigkeiten zwischen den Zielgrößen linearer und analytischer Verteilungsmodelle basieren auf integralen Bilanzgleichungen. In analytische Modelle fließen außerdem dimensionslose Kenngrößen wie Stoffumsatz, Ausbeute, Wirkungsgrad und sonstige Parameter ein, die eine Anlage oder einen Prozess genauer spezifizieren. Eine gleichungsorientierte Darstellung verdeutlicht den Unterschied.

Black Box Modelle

Black Box Modelle beruhen meistens auf Prozessdatensätzen, die stochastischer Natur sind (*stochastische Verteilungsmodelle*). Wenn die Inputs $m_{1,i,zu}$ und $m_{1j,ab}$ Outputs des Prozesses P_1 mit $i = 1, \dots, n$ und $j = 1, \dots, m$ als Spaltenvektor \vec{m}_1 der Dimension $(n+m)$ dargestellt werden, lautet das Gleichungssystem des Black Box Modells:

$$\vec{m}_1 - x \vec{\beta} = 0$$

Gleichung 2-1

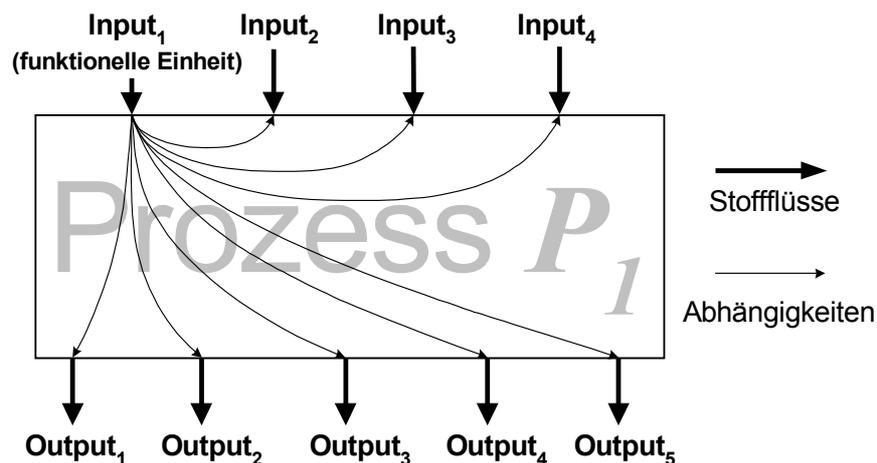


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung eines black box Prozessmodell

Der Vektor $\vec{\beta}$ hat die Dimension $(n+m)$ und enthält die normierten Prozessdaten, die auf die *Funktionelle Einheit* bezogen sind. Die *Funktionelle Einheit* stellt die einzige unabhängige Variable des Modells dar (Abbildung 2-9). Es handelt sich dabei zumeist um das Prozessprodukt oder ein Vorprodukt des Prozesses. Die Länge des Vektors \vec{m}_1 korreliert linear mit der Menge x des Bilanzobjekts (*Funktionelle Einheit*). Linear bedeutet in dem Zusammenhang, dass sich mit der Änderung der Menge des Bilanzobjekts um den Faktor x alle Inputs und Outputs des Prozesses ebenfalls um den Faktor x ändern.

Lineare Verteilungsmodelle

Auf analytischem Weg hergeleitete Prozessbilanzen können in lineare Gleichungssysteme überführt werden. Dazu müssen Verteilungskoeffizienten F zwischen den Inputs und

Outputs bestimmt werden (Abbildung 2-10) [1,14,24,43]. Stoffdaten, Parameter und Kenngrößen des bilanzierten Prozesses, die sich aus der speziellen Einbindung des Bilanzraums in eine Systemstruktur konstituieren, sind nach einer Linearisierung in den Verteilungskoeffizienten konzentriert. Das Gleichungssystem kann allgemein in Matrixform dargestellt werden (Gleichung 2-2).

$$A^I \bar{m}_1 + \bar{\beta} = 0 \quad \text{mit} \qquad \qquad \qquad \text{Gleichung 2-2}$$

$$A^I = \begin{Bmatrix} a_{1,1} & \dots & a_{1,(n+m)} \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & a_{i,j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{(n+m),1} & \dots & a_{(n+m),(n+m)} \end{Bmatrix}, a_{i,j} \in R, \bar{m}_1 = \begin{Bmatrix} m_{1,1,zu} \\ \dots \\ m_{1,i,zu} \\ \dots \\ m_{1,j,ab} \\ \dots \\ m_{1,m,ab} \end{Bmatrix} \quad \text{und} \quad \bar{\beta} = \begin{Bmatrix} b_1 \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ \dots \\ b_{(n+m)} \end{Bmatrix}, \bar{\beta} \in R$$

Wieder enthält der Spaltenvektor \bar{m}_1 die $(n+m)$ extensiven Zielgrößen des Modells. Die in der Regel schwach besetzte Koeffizientenmatrix A^I ist quadratisch und hat die Dimension $(n+m) \times (n+m)$. Sie enthält die Faktoren, über die eine lineare Verknüpfung der abhängigen und unabhängigen Zielgrößen $m_{1,i,zu}$ und $m_{1,j,ab}$ realisiert ist. Der Vektor $\bar{\beta}$ der Dimension $(n+m)$ enthält alle unabhängigen Zielgrößen, die nicht durch Verteilungsfunktionen bestimmt sind und somit Parameter des Modells darstellen.

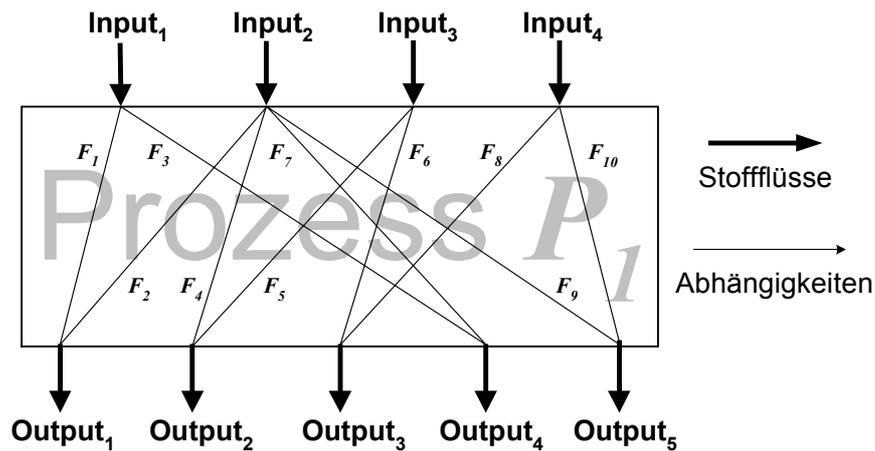


Abbildung 2-10: Prozessmodell als lineare Verknüpfungen der Inputs und Outputs [14]

Bilineare Gleichungssysteme

In *analytischen Verteilungsmodellen* werden Gleichgewichtszustände berechnet. Die Gleichgewichtszustände sind durch intensive Zielgrößen des Modells (z.B. Dichten, Konzentrationen), die sich nicht massenproportional verhalten, charakterisiert. Werden die

Zusammensetzungen der Inputs und Outputs berücksichtigt, so erhöht sich die Anzahl abhängiger und unabhängiger Prozessvariablen. Gleichzeitig existieren verschiedene lineare Konsistenzbedingungen, die in das Gleichungssystem einfließen. Das resultierende Gleichungssystem kann wieder allgemein als Produkt der Matrix C^l mit dem Spaltenvektor \bar{m}_1 der die extensiven Variablen enthält, dargestellt werden:

$C^l \bar{m}_1 = 0$ mit Gleichung 2-3

$$C^l = \begin{Bmatrix} c_{1,1,K} & \dots & c_{1,i,K} & \dots & c_{1,m,K} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ c_{1,1,1} & \dots & c_{1,i,1} & \dots & c_{1,m,1} \end{Bmatrix} \text{ und } \bar{m}_1 = \begin{Bmatrix} m_{1,1,zu} \\ \dots \\ m_{1,i,zu} \\ \dots \\ m_{1,j,ab} \\ \dots \\ m_{1,m,ab} \end{Bmatrix}$$

Die Matrix C^l hat die Dimension $k \times (n+m)$ und enthält die intensiven Variablen $c_{1,i,k}$ und $c_{1,j,k}$ (Konzentrationen der Komponenten) des Gleichungssystems. Die Matrix C^l kann in der Regel nicht als Koeffizientenmatrix dargestellt werden. Die Konsistenzbedingungen verlangen, dass die Summen ihrer Spaltenelemente jeweils eins betragen. Meistens sind die Elemente der Matrix C^l daher zumindest linear voneinander abhängig. Insgesamt kann ein stöchiometrisch bestimmter Prozess im einfachsten Fall als bilineares, ansonsten als nichtlineares Gleichungssystem dargestellt werden [35,41].

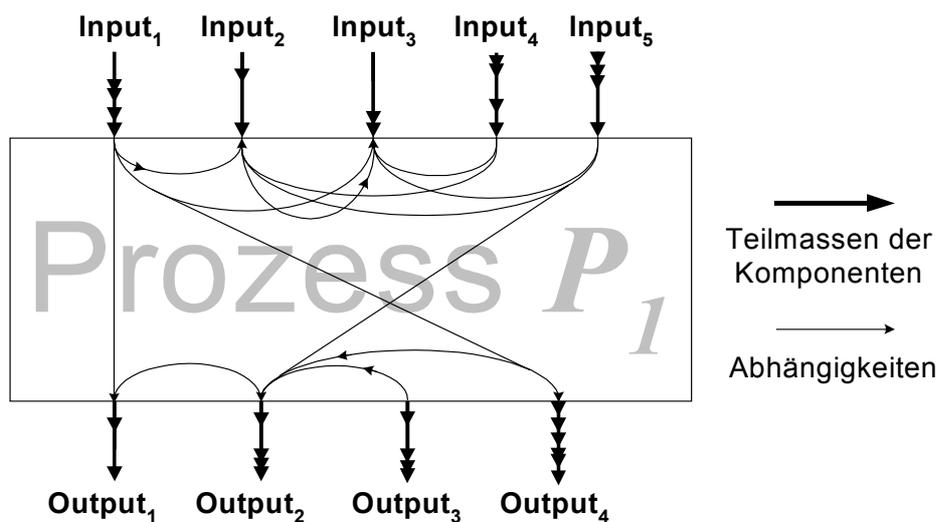


Abbildung 2-11: Prozessmodellierung durch Abbildung der chemisch/physikalischen Wirkzusammenhänge zwischen den Inputs und Outputs

2.5 Analytische Verteilungsmodelle

2.5.1 Phänomenologische Modellrestriktionen

Das den *analytischen Verteilungsmodellen* zu Grunde liegende Systemverständnis kann deutlich untersetzt werden. Dazu werden eine Reihe von Einschränkungen getroffen, die eine pauschale Beschneidung phänomenologischer Systemmerkmale bewirken [17,47]:

- Die analytischen Verteilungsmodellen zu Grunde liegenden Systeme sind offen, kontinuierlich durchströmt und werden durch stationäre Gleichgewichtszustände charakterisiert.
- Innerhalb der Systeme wird keine Masse und keine Energie akkumuliert.
- Die Zustandsgrößen des betrachteten Systems sind nicht vom Ort abhängig (System mit konzentrierten Parametern).
- In dem System findet nur stoffgebundener Energieaustausch statt.
- Es wird angenommen, dass das System groß genug ist, so dass seine geometrische Beschreibung für die Bilanzierung nicht benötigt wird.

Durch diese Einschränkungen werden eine wohl motivierte Verringerung des natürlichen Freiheitsgrads thermodynamischer Systeme erreicht und Art und Umfang zulässiger Fragestellungen an das Systemmodell kategorisch beschnitten. Beispielsweise lassen die Restriktionen keine integrierten Stoff- und Energiebilanzen zu, was einer Entkopplung stofflicher und energetischer Phänomene gleichkommt. Temperatur, Staudruck oder Partialdruck der Stoffflüsse bzw. deren Bestandteile sind wegen des rein stoffgebundenen Energietransfers, der stationären Betrachtungsweise und wegen der Vernachlässigung geometrischer Faktoren von Gleichgewichtsbetrachtungen ausgenommen. Dies muss jedoch nicht bedeuten, dass in Verteilungsmodellen thermodynamische Zustandsgrößen oder konstruktive Parameter gänzlich unberücksichtigt bleiben. Beispielsweise kann die Masse verdunsteten Wassers aus einem Bad in erster Näherung berechnet werden, wenn neben physikalischen Stoffgrößen weitere Prozessbedingungen wie Umgebungsdruck, Umgebungstemperatur, Badtemperatur und Badoberfläche bekannt sind. Solche Parameter stellen jedoch in dem in dieser Arbeit gewählten Ansatz keine Bilanzgrößen im eigentlichen Sinne dar. Sie können auf diesem Abstraktionsniveau nicht berechnet werden und zählen daher auch nicht zu den Zielgrößen analytischer Verteilungsmodelle. Die hieraus resultierende Unschärfe kommt in charakteristischen, dimensionslosen Kenngrößen wie

dem *Stoffumsatz*, der *Ausbeute*, dem *Wirkungsgrad* oder der *Verdunstungsrate* zum Ausdruck [17].

2.5.2 Konsistenzbedingungen

Aufgabe im Zuge der Bilanzierung ist es, Stoffumsatz und Stoffverteilung innerhalb des betrachteten Systems derart abzubilden, dass die Massenbilanz und die Komponentenbilanzen auf der Ebene einzelner Prozesse und auf Systemebene ausgeglichen sind. Zu diesem Zweck können in analytischen Verteilungsmodellen integrale Massenbilanzgleichungen und Komponentenbilanzgleichungen aufgestellt werden, die gleichzeitig wesentliche Konsistenzbedingungen des Modells darstellen.

Massenbilanzgleichung

Die Massenbilanz- und Komponentenbilanzgleichungen können aus mengentheoretischen Betrachtungen abgeleitet werden. Sei α_l die Menge aller Attribute A (Eigenschaften, Merkmale) des zu bilanzierenden Prozesses P_l . Die Teilmenge $m_{l,i,zu}$ mit $m_{l,i,zu} \subset \alpha_l$ umfasst die n Inputs, die Menge $m_{l,j,ab}$ mit $m_{l,j,ab} \subset \alpha_l$ die m Outputs des betrachteten Bilanzraums. Inputs und Outputs sind extensive Flussgrößen und werden im folgenden in der physikalischen Einheit kg ausgewiesen. Unter Berücksichtigung des Massenerhaltungssatzes und bei Vernachlässigung des Akkumulationsterms gilt die triviale Massenbilanzgleichung:

$$\sum_{i=1}^n m_{l,i,zu} = \sum_{j=1}^m m_{l,j,ab} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

Komponentenbilanzgleichungen

Auf Systemebene werden verschiedene Informationen erzeugt und zwischen Prozessen ausgetauscht. In analytischen Verteilungsmodellen ermöglicht die Betrachtung der *Komponenten* einzelner Stoffflüsse eine prozessübergreifende Beschreibung kausaler Wirkzusammenhänge. Werden den einzelnen Inputs und Outputs des Bilanzraums P_l Zustandsattribute zugewiesen, die bspw. ihre Zusammensetzungen beschreiben, dann können neben der Massenbilanzgleichung allgemeine Komponentenbilanzgleichungen aufgestellt werden.

Die Komponenten der einzelnen Stoffflüsse werden als Elemente der $n+m$ Untermengen der Inputs und Outputs $\alpha_{l,i,K}$ und $\alpha_{l,j,K}$ dargestellt, wobei auch hier $\alpha_{l,i,K}, \alpha_{l,j,K} \subset \alpha_l$ gilt. Ihre Elemente, die Attribute $A_{l,i,k}$ und $A_{l,j,k}$ mit $k=1, \dots, K$ sind bestimmten *Substanzklassen*

wie bspw. H_2O , H_2SO_4 oder SiO_2 zugeordnet. Werden die Teilmassen der Input- und Outputkomponenten relativ zu den Inputs $m_{l,i,zu}$ und Outputs $m_{l,j,ab}$ über die Konzentrationen $c_{l,i,k}$ und $c_{l,j,k}$ ermittelt, kann die Massenbilanzgleichung durch Einsetzen der Komponentenbilanzgleichung (Gleichung 2-5) in Gleichung 2-4 als *bilineare* Gleichung (Gleichung 2-6) dargestellt werden:

$$m_{l,i,zu} = \sum_k c_{l,i,k} m_{l,i,zu} \quad \text{bzw.} \quad m_{l,j,ab} = \sum_k c_{l,j,k} m_{l,j,ab} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

$$\sum_{i=1}^n \sum_k c_{l,i,k} m_{l,i,zu} = \sum_{j=1}^m \sum_k c_{l,j,k} m_{l,j,ab} \quad \text{mit} \quad \text{Gleichung 2-6}$$

$$\sum_k c_{l,i,k} = 1 \quad \text{bzw.} \quad \sum_k c_{l,j,k} = 1 \quad \text{für } i = 1, \dots, n; \quad j = 1, \dots, m;$$

Findet innerhalb des betrachteten Bilanzraums reine Vermischung und keine chemische Reaktion statt, gelten die trivialen Komponentenerhaltungssätze:

$$\sum_{i=1}^n m_{l,i,zu} c_{l,i,k} = \sum_{j=1}^m m_{l,j,ab} c_{l,j,k} \quad \text{mit } k=1, \dots, K; \quad \text{Gleichung 2-7}$$

2.5.3 Herleitung des Freiheitsgrads für analytische Verteilungsmodelle

Der Freiheitsgrad eines Systems weist die Anzahl unabhängiger Variablen (Parameter) aus, die benötigt werden, um den Zustand des Systems eindeutig festzulegen. Er liefert keine Aussage darüber, welche Variablen konkret zu wählen sind. Der Freiheitsgrad kann formal für einzelne Prozesse oder auch für ein System aus vernetzten Prozessen hergeleitet werden. Für Systeme, die durch die Abgrenzung einzelner Prozesse und durch die Festlegung der Systemstruktur zumindest qualitativ determiniert sind, liefert der Freiheitsgrad wichtige Informationen, die den Fortlauf der Datenerhebung und Modellbildung steuern [17,47]. Ganz allgemein wird der Freiheitsgrad F eines Systems wie folgt dargestellt.

$$F = V - G \quad \text{Gleichung 2-8}$$

Dabei ist V die Anzahl der linear unabhängigen Variablen und G die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen des Systems. Bei einem Freiheitsgrad $F < 0$ ist die Anzahl der linear unabhängigen Gleichungen größer als die Anzahl der Variablen. Das Gleichungssystem ist überbestimmt und liefert keine Lösung. Für $F > 0$ ist das Gleichungssystem unterbestimmt und liefert beliebig viele Lösungen. Mit $F = 0$ liegen alle Angaben und Beziehungen vor, die zur eindeutigen Lösung des Gleichungssystems hinreichend und notwendig sind.

2.5.3.1 Die Gibbssche Phasenregel

Eine physikalische Definition des Freiheitsgrads liefert die Gibbssche Phasenregel. Unter einer Phase wird ein homogener Systembereich verstanden, innerhalb dessen keine sprunghaften Änderungen der physikalischen Größen Druck und Temperatur auftreten. Der Zustand einer Phase ist eindeutig festgelegt, wenn ihr Druck, ihre Temperatur und die Konzentrationen ihrer K Komponenten bekannt sind. Die Gibbssche Phasenregel liefert den Freiheitsgrad eines geschlossenen, thermodynamischen Mehrphasensystems mit P Phasen im Gleichgewicht und damit die Anzahl der Zustandsgrößen, die ohne Auftreten eines Phasenübergangs unabhängig von einander variiert werden können. Der Gleichgewichtszustand ist gekennzeichnet durch folgende Gleichgewichtsbedingungen:

$$T_1 = T_p = \dots = T_P = \text{const.} \quad \Rightarrow P - 1 \text{ Gleichungen}$$

$$p_1 = p_p = \dots = p_P = \text{const.} \quad \Rightarrow P - 1 \text{ Gleichungen}$$

$$\mu_{1k} = \mu_{ik} = \dots = \mu_{Pk} = \text{const.} \quad \Rightarrow K(P - 1) \text{ Gleichungen}$$

Die chemischen Potentiale μ_{ik} stellen den Zusammenhang zwischen den intensiven Variablen Druck, Temperatur und den Konzentrationen der K Komponenten in den Phase her [54]. Die Anzahl der Gleichgewichtsbedingungen beträgt insgesamt:

$$G = K + 2(P - 1) \quad \text{Gleichung 2-9}$$

Da mit Gleichung 2-6 die Summe der Konzentrationen aller Komponenten einer Phase p gleich eins ist, können nur $K - 1$ Konzentrationen unabhängig voneinander variiert werden. Zusammen mit den zwei Zustandsgrößen Druck und Temperatur beträgt die Anzahl linear unabhängiger Zustandsgrößen $K + 1$. Der Gleichgewichtszustand des Mehrphasensystems mit P Phasen wird durch

$$V = P(K + 1) \quad \text{Gleichung 2-10}$$

Zustandsgrößen festgelegt. Der Freiheitsgrad des Systems, d.h. die Anzahl der Größen, die frei variiert werden können, lässt sich aus der Differenz der Variablen und der Anzahl Gleichgewichtsbedingungen berechnen:

$$F = V - G = K - P + 2 \quad (\text{Gibbssche Phasenregel}) \quad \text{Gleichung 2-11}$$

Der Freiheitsgrad eines geschlossenen, thermodynamischen Systems mit einer Phase ($P=1$), die aus einer Komponente besteht ($K=1$) (z.B. Wasser in flüssigem Aggregatzustand) beträgt zwei, was bedeutet, dass Temperatur und Druck unabhängig von einander variiert werden können. Enthält die Phase zwei Komponenten im Gleichgewicht

und $K=2$ (z.B. Säure-Wasser-Gemisch), dann beträgt der Freiheitsgrad drei, da zusätzlich eine Konzentrationangabe benötigt wird, um das System festzulegen. Liegen zwei Phasen mit je einer Komponente im Gleichgewicht vor (z.B. Eis in Wasser bei 0 °C), dann ist der Freiheitsgrad des Systems eins mit $P=2$ und $K=1$. Der Gleichgewichtszustand ist dann nur durch den Umgebungsdruck charakterisiert. Die *Gibbssche Phasenregel* zur Charakterisierung mehrphasiger Stoffsysteme beschränkt sich dagegen auf die Betrachtung thermodynamischer Gleichgewichtszustände, in denen Stoff- und Energieaustausch mit der Systemumgebung unberücksichtigt bleibt. Im Vergleich dazu treten zumindest in dem Modellkonzept *analytischer Verteilungsmodelle* intensive und extensive *Zielgrößen* auf, die es zu bestimmen gilt. Im Folgenden wird zwischen dem prozessbezogenen und dem systembezogenen Freiheitsgrad unterschieden. Bei der Herleitung des prozessbezogenen Freiheitsgrads werden Strukturmerkmale, die auf systemarer Ebene existieren, nicht berücksichtigt.

2.5.3.2 Prozessbezogener Freiheitsgrad

Die Berechnung des prozessbezogenen Freiheitsgrads für den Gleichgewichtszustand eines Prozesses P_I mit n Inputs, m Outputs und P Phasen kann auf formale Weise erfolgen. Voraussetzung ist, dass der betrachtete Prozess bereits qualitativ determiniert ist, so dass zumindest die Art und Anzahl der Inputs und Outputs bekannt sind. Diese Angaben können vorläufiger Natur sein und im Verlauf der Modellbildung präzisiert werden. In *analytischen Verteilungsmodellen* ist ein Stofffluss dann determiniert, wenn seine Teilmassenflüsse bekannt sind. Besteht ein Stofffluss mit der Masse $m_{i,zu}$ aus K_i Komponenten, dann sind folglich K_i Angaben notwendig, um ihn eindeutig festzulegen. Praktisch bestehen zwei Möglichkeiten zum Vorgehen:

- Es werden K_i extensive Variablen (Teilmassen der Komponenten) bestimmt und zur Gesamtmasse $m_{i,zu}$ aufaddiert.
- Es sind $K_i - 1$ intensive Variablen (Konzentrationen der Komponenten) und eine extensive Variable (Gesamtmasse $m_{i,zu}$) anzugeben, wobei die Konzentration einer Komponente über die Komponentenbilanzgleichung ermittelt wird.

Jeder der n Inputs $m_{i,zu}$ des Prozesses setzt sich aus K_i Komponenten zusammen. Entsprechend besteht jeder Output $m_{j,ab}$ aus K_j Komponenten. Für den Fall, dass die Anzahl der Phasen mit der Anzahl der Inputs und Outputs übereinstimmt ($P=n+m$), beträgt

die Anzahl der zu bestimmenden abhängigen und unabhängigen Variablen (Zielgrößen) V_0 des Prozesses:

$$V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^m K_j \tag{Gleichung 2-12}$$

Die Anzahl P der Phasen eines Prozesses stimmt nicht immer mit der Anzahl der Stoffflüsse überein. Treten bei einzelnen Stoffflüssen Verzweigungen auf, so ist die Verteilung der Masse auf die Verzweigungen zusätzlich frei veränderlich. Damit erhöht sich die Anzahl zu bestimmender Größen für jede einfache Verzweigung um 1. Bei insgesamt z Verzweigungsstellen mit Verzweigungen auf je v_z Stoffflüsse gilt:

$$V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) \tag{Gleichung 2-13}$$

Ein Stofffluss kann theoretisch auch aus zwei und mehr Phasen bestehen. Als Beispiel seien Schlämme genannt, deren feuchte Phase einen großen Anteil an ihrer Gesamtmasse ausmachen kann. Das Phasenverhältnis wiederum ist frei veränderlich, so dass die Anzahl der zu bestimmenden Größen des Modells zunimmt. Bei insgesamt p Stoffflüssen, die sich jeweils aus v_p Phasen zusammensetzen, gilt:

$$V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1) \tag{Gleichung 2-14}$$

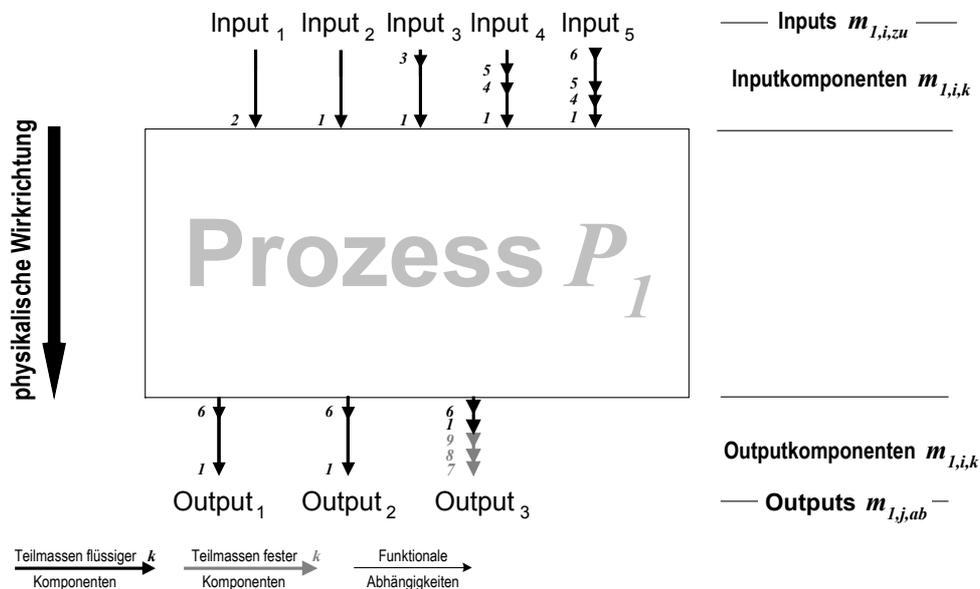


Abbildung 2-12: Qualitatives Modellschema Prozess P_1

Abbildung 2-12 zeigt ein Modellschema, das als qualitatives Erklärungsmodell geeignet ist. Aus der Darstellung kann die Anzahl der Komponenten einzelner Stoffe entnommen werden (vgl. Tabelle 2-1). Sie zeigt den Prozess P_1 mit $n=5$ Inputs, $m=3$ Outputs und

$P = 7$ Phasen und $K = 9$ Substanzklassen. Ein Stoff verteilt sich auf zwei Outputs und es gilt $z = 1$ bzw. $v_{z=1} = 2$. Der Output 3 besteht dagegen aus zwei Phasen (fest / flüssig), so dass $p = 1$ und $v_{p=1} = 2$ betragen. Gleichung 2-14 weist für dieses Modell $V_0 = 27$ abhängige und unabhängige Zielgrößen aus.

$$V_0 = 7 + \sum_{i=1}^5 K_i + \sum_{j=1}^{7-5} K_j + \sum_{z=1} (v_z - 1) + \sum_{p=1} (v_p - 1) = 7 + 11 + 7 + 1 + 1 = 27$$

Tabelle 2-1: Herleitung der Kenngrößen des Prozessmodells P_l

| | Stoffflüsse ($n+m$) = 8 | Phasen $P = 7$ | Verzweigungen ($v_z=2$) $z = 1$ | mehrphasige Stoffe $p = 1$ | Substanzklassen $K = 9$ | Komponenten der Stoffflüsse | | | | | | | | |
|----------------|------------------------------|-------------------|--------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-----------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n = 5$ | | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Inputs | | | | | | | | | | | | | | |
| Input 1 | | 1 | | | | | X | | | | | | | |
| Input 2 | | 2 | | | | X | | | | | | | | |
| Input 3 | | 3 | | | | X | | X | | | | | | |
| Input 4 | | 4 | | | | X | | X | X | | | | | |
| Input 5 | | 5 | | | | X | | | X | X | X | | | |
| Outputs | $m = 3$ | | | | | | | | | | | | | |
| Output 1 | | 6 | X | | | X | | | | | X | | | |
| Output 2 | | 6 | X | | | X | | | | | X | | | |
| Output 3 | | 6, 7 | | | $v_p = 2$ | X | | | | | X | X | X | X |

Von Interesse ist jetzt die Anzahl der Modellgleichungen, die benötigt werden, um den Gleichgewichtszustand des Prozesses P_l zu bestimmen. In Betracht kommen allgemeine Konsistenzbedingungen und Gleichungen, in denen besondere chemisch/physikalische Phänomene Berücksichtigung finden. Die Konsistenzbedingungen sind voneinander linear unabhängig. Ihre Anwendung erzwingt die Einhaltung wesentlicher Plausibilitätskriterien. Sie sind trivial und bereits aus Kapitel 2.5.2 bekannt:

$$\sum_{i=1}^n m_{l,i,zu} = \sum_{j=1}^m m_{l,j,ab} \quad \Rightarrow 1 \text{ Massenbilanzgleichung} \quad \text{Gleichung 2-4}$$

$$\sum_k c_{l,i,k} m_{l,i,zu} = m_{l,i,zu} \text{ bzw. } \sum_k c_{l,j,k} m_{l,j,ab} = m_{l,j,ab} \quad \text{Gleichung 2-15}$$

für alle $i=1, \dots, n$; $j = 1, \dots, P-n$; $\Rightarrow P$ Komponentenbilanzgleichungen

Die Anzahl G_0 der trivialen, linear unabhängigen Konsistenzbedingungen beträgt demnach:

$$G_0 = I + P. \quad \text{Gleichung 2-16}$$

Wenn V_0 bekannt ist, dann kann die verbleibende Anzahl V unbestimmter Zielgrößen nach berechnet werden. Es handelt sich dabei sowohl um abhängige Variablen (Gleichungen) als auch um unabhängige Variablen (Parameter) des Modells:

$$V = V_0 - G_0 = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1) - I \quad \text{Gleichung 2-17}$$

Um schließlich die Anzahl G der Modellgleichungen und F der Parameter zu ermitteln, wird der Informationsfluss auf Prozessebene in die Betrachtung einbezogen. Gesetzt den Fall,

alle Informationen werden in physikalischer Wirkrichtung (in Stoffflussrichtung) verarbeitet, dann müßten alle Outputs des Prozesses über seine Inputs bestimmt sein [17,47]. Unter den gegebenen Voraussetzungen stimmt der Freiheitsgrad eines Prozessmodells mit der Anzahl seiner linear unabhängigen Inputvariablen überein. Dies ist anschaulich und nachvollziehbar, da die Zustände der austretenden Stoffflüsse durch die Zustände der eintretenden Stoffflüsse vollständig bestimmt sind, so dass der Prozess keinen höheren Freiheitsgrad haben kann, als seine Inputs. G würde dann genau der Anzahl linear unabhängigen Outputvariablen entsprechen. Zwei Besonderheiten sind zu berücksichtigen:

1. Stoffverzweigungen sind nicht durch die Inputs eines Prozesses festgelegt. Auch stellt eine Verzweigung kein Phänomen dar, das durch eine auf Prozessebene realisierte chemisch/physikalische Grundoperation beschrieben werden kann.
2. Phasenverhältnisse stellen ebenfalls keine phänomenologischen Zielgrößen dar, die mit dem beschriebenen Modellansatz berechnet werden könnten. Sie kommen durch dimensionslose Kennzahlen zum Ausdruck (z.B. *Restfeuchte*, *Sättigung*), die indirekt über empirische Daten ermittelt werden können.

Unter Berücksichtigung der soeben getroffenen Annahmen kann der Freiheitsgrad F eines Prozesses also folgendermaßen berechnet werden:

$$F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1) \tag{Gleichung 2-18}$$

Die maximale Anzahl G der linear unabhängigen Zielgrößen des Modells, die über Gleichungen berechnet werden und eine geschlossene Lösung des Gleichungssystems liefern, wird nach Gleichung 2-8 berechnet :

$$G = V - F = \sum_{j=1}^{P-n} K_j \tag{Gleichung 2-19}$$

In Tabelle 2-2 sind alle prozessbezogenen Kenngrößen, die in diesem Kapitel hergeleitet wurden, für das Prozessmodells P_1 aus Abbildung 2-12 aufgeführt. Es ist zu berücksichtigen, dass chemische und physikalische Phänomene nicht in die Berechnung der Kenngrößen einfließen.

Tabelle 2-2: Kenngrößen des Prozessmodells P_1

| Prozess P_1 | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|--|---------------|-----------------|--|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 =$ $P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G = V - F$ |
| 5 | 3 | 7 | 1 | 1 | $7 + 11 + 7 + 1 + 1 = 27$ | 8 | 19 | $11 + 1 + 1 = 13$ | 6 |

Die Überführung des qualitativen Erklärungsmodells in ein Gleichungssystem, also das Quantifizieren der intensiven und extensiven Zielgrößen, geschieht ungeachtet der konkreten Informationslage mit dem Ziel, den „natürlichen“ Freiheitsgrad des Modells nicht zu verletzen. Diese Situation tritt ein, wenn mehr als G Gleichungen aufgestellt werden. Ist der Freiheitsgrad größer als ausgewiesen, ist das Modell unterbestimmt und liefert bei frei wählbarer Parametrisierung beliebig viele Lösungen.

2.5.3.3 Systembezogener Freiheitsgrad

Der systembezogene Freiheitsgrad kann für einen beliebigen Systemausschnitt, der zwei oder mehr gekoppelte Prozesse enthält, ermittelt werden [17]. Bei seiner Herleitung werden die Relationen zwischen den betrachteten Prozessen berücksichtigt. Zur Verdeutlichung wurde der Prozess P_I aus Abbildung 2-12 in die zwei Bilanzräume P'_0 und P'_1 unterteilt (System S_I , Abbildung 2-13).

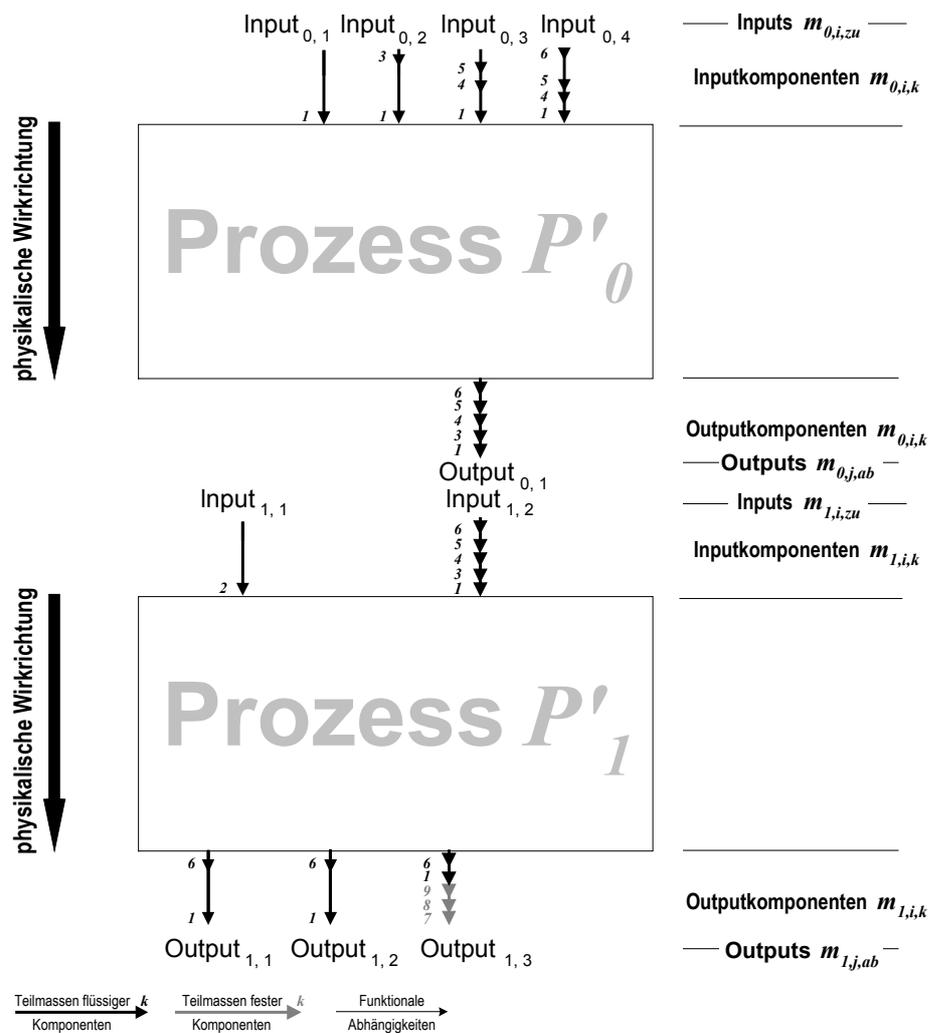


Abbildung 2-13: Modellschema des Systemausschnitts S_I nach einer Unterteilung des Prozesses P_I (Abbildung 2-12) in zwei Bilanzräume (P'_0 und P'_1)

Der systembezogene Freiheitsgrad resultiert aus der Summe der prozessbezogenen Freiheitsgrade. Hiervon ist die Anzahl der linear unabhängigen Zielgrößen abzuziehen, die Attribute in einer Relationsbeziehung zu anderen Prozessen des Systemausschnitts sind.

Die formale Herleitung des systembezogenen Freiheitsgrads ist in Tabelle 2-3 dargestellt. Verglichen mit dem Prozess P_1 ($G = 6$) werden zur eindeutigen Bestimmung des Systems S_1 insgesamt $G = 10$ nicht triviale Gleichungen benötigt. Der systembezogenen Freiheitsgrad F hat sich gegenüber der prozessbezogenen Betrachtung nicht verändert. Wohl aber die Anzahl der Konsistenzbedingungen G_0 . Dies ist einfach nachzuvollziehen. Das System S_1 hat im Vergleich zu P_1 einen Bilanzraum und eine Phase mehr (*Output* $_{0,1}$ bzw. *Input* $_{1,1}$), die zu bestimmen sind. Daher können eine Massen- und eine Komponentenbilanzgleichung zusätzlich aufgestellt werden.

Tabelle 2-3: Kenngrößen des Systemausschnitts S_1

| System S_1 | | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|--------|--------|---|---------------|-----------------|--|-------------|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G = V - F$ |
| Prozess P'_0 | | | | | | | | | | |
| | 4 | 1 | 5 | 0 | 0 | $5 + 10 + 5 = 20$ | 6 | 14 | 10 | 4 |
| Prozess P'_1 | | | | | | | | | | |
| | 2 | 3 | 4 | 1 | 1 | $4 + 6 + 7 + 1 + 1 = 19$ | 5 | 14 | 8 | 6 |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | \sum | \sum | $8 + 11 + 12 + 1 + 1 = 33$ | $\sum -r$ | 23 | $11 + 1 + 1 = 13$ | 10 |
| 1 | 5 | 3 | 8 | 1 | 1 | | 10 | | | |

$r =$ Anzahl der Relationen des Systemausschnitts

2.5.4 Informationsanbindung analytischer Verteilungsmodelle

Der Freiheitsgrad eines Prozesses oder eines Systemausschnitts stellt eine fallspezifische charakteristische Kenngröße dar. Ihm liegt ein idealisiertes Modellverständnis zugrunde, was seine formale Herleitung begünstigt. Ein problemorientierter Zusammenhang kann aus dem Freiheitsgrad jedoch nicht abgeleitet werden. Zur genaueren Beschreibung eines Modells werden zusätzliche Kriterien benötigt. In dem Zusammenhang sei das Augenmerk auf die Informationsanbindung eines Prozesses oder Systemausschnitts gerichtet.

Abbildung 2-14 zeigt das qualitative Modellschema für den Prozess P_1 (vgl. Abbildung 2-12). In das Schema sind alle funktionalen Abhängigkeiten eingetragen, die im Zuge der Implementierung des Modells zwischen seinen *extensiven* und *intensiven Zielgrößen* etabliert wurden. Aus der Darstellung wird ersichtlich, welche der Inputs und Outputs des

Modells abhängige bzw. unabhängige Größen sind. Da in Abbildung 2-14 alle fünf Inputs des Modells unabhängig sind und nur zwei Outputs berechnet werden, kann von einer Verarbeitung der Informationen in physikalischer Wirkrichtung gesprochen werden.

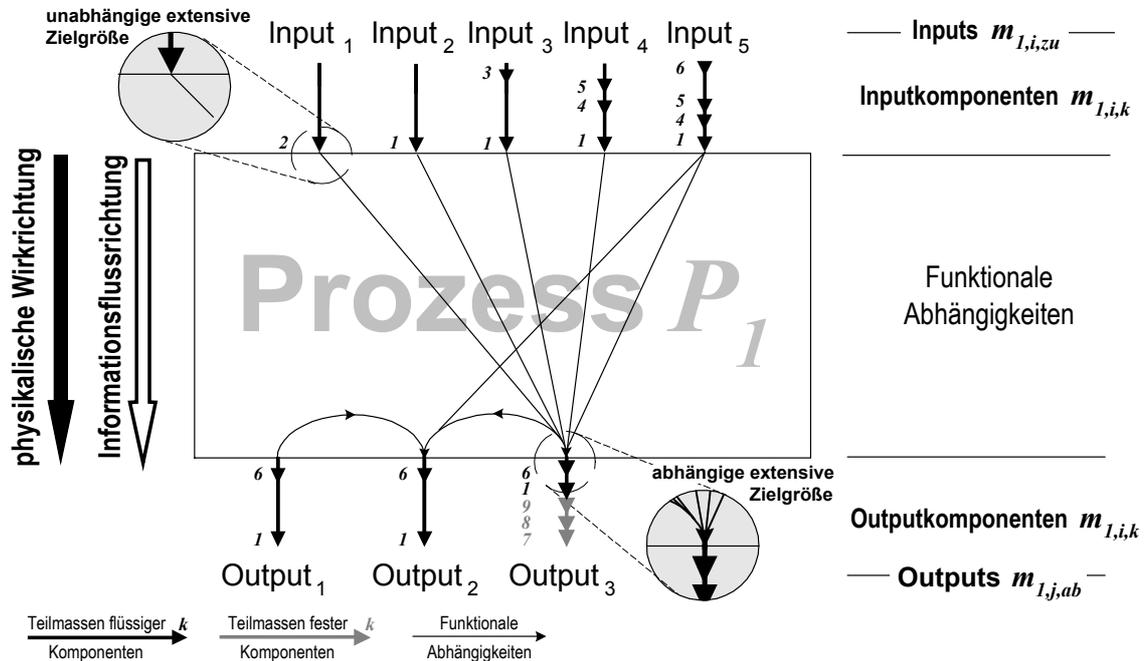


Abbildung 2-14: Qualitatives Modellschema Prozess P_1

Nicht immer erfolgt die Informationsverarbeitung in chemisch/physikalischer Wirkrichtung. So kann der Prozess P_1 in Abbildung 2-14 auch nach anderen Kriterien bilanziert werden. Beispielsweise wäre eine bedarfsorientierte Massenbilanz, die den Verbrauch eines Stoffes (Input) ermittelt, denkbar.

In einer prozessbezogenen, bedarfsorientierten Betrachtung (Prozess P_1 in Abbildung 2-15), wird in einem peripheren, dem Bilanzraum vor- oder nachgelagerten Prozess (Prozess P_2 in Abbildung 2-15) eine Nachfrage generiert. Dabei fließt die Information zwischen den betrachteten Prozessen dem Stofffluss entgegen gerichtet. Drei Aspekte sollen anhand dieses Beispiels herausgestellt werden:

1. Die Informationsanbindungen zwischen den Prozessen stellt ein charakteristisches Merkmal *analytischer Verteilungsmodelle* dar.
2. Sie kann auf der Ebene einzelner Prozesse inputseitig, outputseitig oder gemischt realisiert sein. Die konkrete Vorgehensweise leitet sich im Einzelfall aus der Datengrundlage und aus dem Erkenntnisinteresse ab.
3. Bei einer Kombinationen verschiedener Modelle ist ein problembezogener Kontext zu beachten.

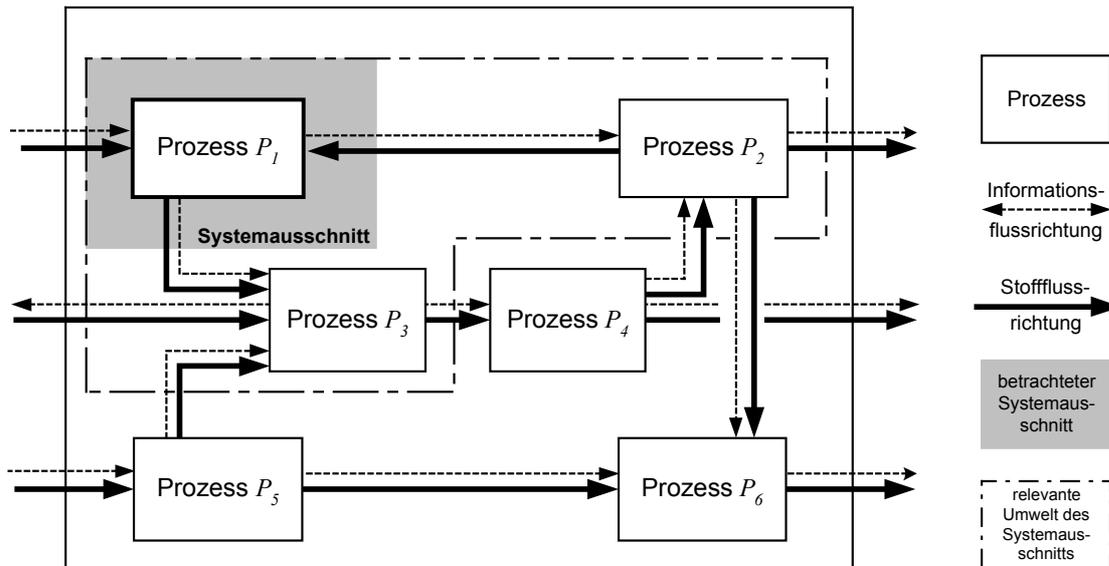


Abbildung 2-15: Systemausschnitt und seine kernsystemare Umwelt vor der Modularisierung

Grundlegende Restriktionen sind dennoch möglich. Alle *intensiven* Zustandsgrößen eines Prozesses können aus dem chemisch/physikalischen Modellverständnis heraus nur in physikalischer Wirkrichtung in Stoffflussrichtung verarbeitet werden. Schließlich wird die Beschaffenheit eines Stoffes allein durch eine auf Prozessebene realisierte Grundoperation verändert. Die Zustandsgrößen eines *analytischen Verteilungsmodells* sind somit Attribute, die immer in *transitiven* Relationen auftreten (Kapitel 2.3.3). Treten sie inputseitig auf, stellen sie in jedem Fall unabhängige Zielgrößen des Bilanzraums dar.

Anders verhält es sich mit *extensiven Zielgrößen*. Die Menge eines Inputs kann im Gegensatz zu seiner Zusammensetzung wahlweise vorgegeben oder, falls erforderlich, berechnet werden. Stellt ein Input eine abhängige extensive Zielgröße dar, so liegt unter Berücksichtigung der oben getroffenen Restriktionen eine symmetrische Relation vor (Kapitel 2.3.3). Anhand der Relationstypen wird die Informationsanbindung eines Systemausschnitts vor einer Modularisierung klassifiziert.

3 Ableitung gleichungsorientierter Sachbilanzmodule

Eine sehr allgemeine aber treffende Definition für Module liefert die Mathematik. Demnach spiegelt sich in einem Modul ein in verschiedenen Zusammenhängen zugrundeliegendes Verständnis wider [10].

Gleichungsorientierte Sachbilanzmodule werden aus *analytischen Verteilungsmodellen* abgeleitet. Sie entstehen durch Trennung eines Modellausschnitts von seiner Systemumwelt. Der Ausschnitt kann mehr als einen Prozess enthalten, wobei alle Relationen, die zwischen diesen Prozessen bestehen, erhalten bleiben. Die Flexibilität *gleichungsorientierter Sachbilanzmodule* hängt nun im wesentlichen davon ab, in wie weit es gelingt, das in verschiedenen Zusammenhängen zu Grunde liegende Modellverständnis zu verallgemeinern. Allerdings werden im Zuge der Modularisierung bestehende Relationen zwischen vor- und nachgelagerten *allgemeinen Sachbilanzmodulen* oder *gleichungsorientierten Prozessmodellen* aufgetrennt. Strukturinduzierte Abhängigkeiten werden aufgelöst. Zunächst aber stellt sich die Frage, welche verallgemeinerungsfähigen Merkmale, die nicht strukturbedingt sind, *analytischen Verteilungsmodellen* anhaften?

3.1 Substanzklassen

Substanzklassen sind chemische Elemente oder Verbindungen (z.B. H_2O , H_2SO_4). Sie stellen im Unterschied zu den *Komponenten* $m_{1,i,k}$ bzw. $m_{1,j,k}$ eines Stoffflusses keine Zielgrößen im eigentlichen Sinne dar. *Substanzklassen* sind Merkmale, die eine phänomenologische Abgrenzung *analytischer Verteilungsmodelle* in Bezug auf stoffliche und chemisch/physikalische Aspekte ohne Rücksicht auf ihre spezielle Topologie (Systemstruktur) zulassen. Werden die *Substanzklassen* als Elemente A_k einer systemaren, globalen Menge α_K von Substanzen mit $k = 1, \dots, K$ begriffen, dann steht mit ihnen eine prozessübergreifende Symbolik zur Beschreibung von Modelleigenschaften und funktionaler Abhängigkeiten zur Verfügung (Abbildung 3-1).

Es sollen folgende Untermengen der Menge α_K unterschieden werden: *Substanzklassen*, die in einen Bilanzraum P_l eintreten, sind in der Menge $\alpha_{1,K_{zu}} \notin \alpha_l$ zusammengefaßt (mit $\alpha_l =$ Menge der Zielgrößen des Bilanzraums). Entsprechend enthält die Menge $\alpha_{1,K_{ab}} \notin \alpha_l$ alle Substanzklassen, die in den Outputs des Bilanzraums auftreten (Gleichung 7-1 und 7-2). Die Menge $\alpha_{K_l} \notin \alpha_l$ enthält alle Substanzklassen, die in den Prozess P_l ein- bzw. aus dem Prozess austreten.

$$\alpha_{1,K_{zu}} \subseteq \alpha_K = \bigcup_i \alpha_{1,i,K_i} = (\alpha_{1,1,K_1} \cup \dots \cup \alpha_{1,i,K_i} \cup \dots \cup \alpha_{1,n,K_n}) \quad \text{Gleichung 3-1}$$

$$\alpha_{1,K_{ab}} \subseteq \alpha_K = \bigcup_j \alpha_{1,j,K_j} = (\alpha_{1,1,K_1} \cup \dots \cup \alpha_{1,j,K_j} \cup \dots \cup \alpha_{1,m,K_m}) \quad \text{Gleichung 3-2}$$

$$\alpha_{K_1} \subset \alpha_K = (\alpha_{1,K_{zu}} \cup \alpha_{1,K_{ab}}) \quad \text{Gleichung 3-3}$$

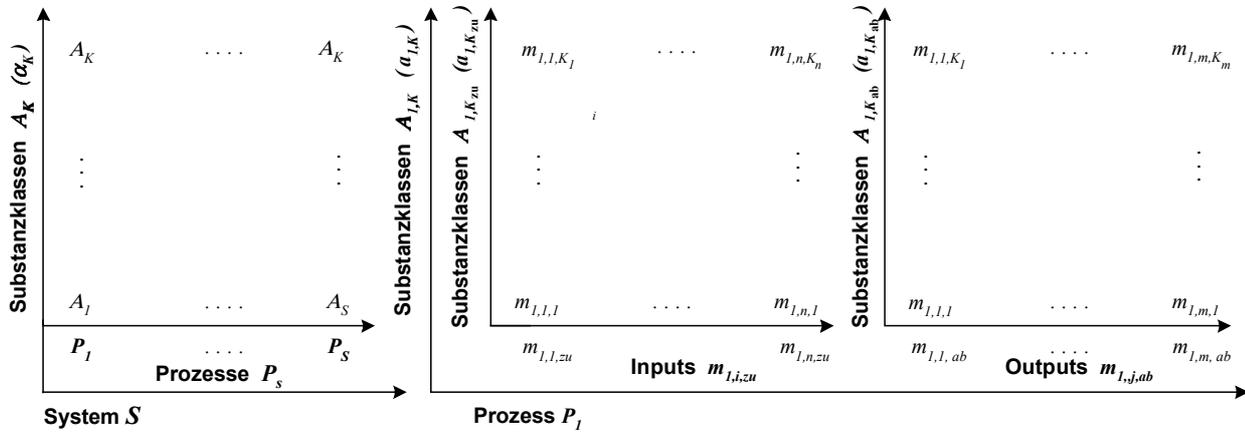


Abbildung 3-1: Die Teilmassen m_{1,i,K_i} und m_{1,j,K_j} der Inputs und Outputs des Prozesses P_1 , dargestellt als Elemente der universalen Menge α_K und ihrer Teilmengen $\alpha_{1,K}$, $\alpha_{1,K_{zu}}$ und $\alpha_{1,K_{ab}}$

Laufen innerhalb des betrachteten Bilanzraums keine chemischen Reaktionen ab und findet keine Stoffumwandlung statt, so liegen am Output und am Input des Bilanzraums die gleichen Substanzklassen an. Es gilt dann zusätzlich der Zusammenhang:

$$\alpha_{1,K_{zu}} \cap \alpha_{K_1} = \alpha_{1,K_{ab}} \cap \alpha_{K_1} = \alpha_{K_1} \quad \text{Gleichung 3-4}$$

Für Prozesse mit chemischer Stoffumwandlung gilt entsprechend:

$$\alpha_{1,i,K_{zu}} \cap \alpha_{K_1} \neq \alpha_{1,j,K_{ab}} \cap \alpha_{K_1} \quad \text{Gleichung 3-5}$$

3.2 Phänomenologische Kenngrößen eines Prozessmodells

Die prozessbezogenen *Substanzklassen* können zu *phänomenologischen Kenngrößen* eines Prozessmodells verdichtet werden, die nicht mit Werten belegt sind. Eine Übersicht zeigt Tabelle 3-1. Aufgeführt sind die Kenngrößen K , α_K , K_{zu} und K_{ab} . Es handelt sich dabei um die Anzahl unterschiedlicher *Substanzklassen* (Elemente der Menge α_K des Modells), die insgesamt (K), inputseitig (K_{zu}) und outputseitig (K_{ab}) auftreten. Hieraus lassen sich weitere Kenngrößen ableiten. K_{\cap} stellt die Mächtigkeit der Schnittmenge aus $\alpha_{K_{zu}}$ und $\alpha_{K_{ab}}$ dar. Aus der Differenz $K_{ab} - K_{\cap}$ kann die Anzahl der *Quellterme* des Prozessmodells berechnet werden. Bei einem *Quellterm* handelt es sich um eine Substanz, die i.d.R. Produkt einer chemischen Reaktion ist [54].

Tabelle 3-1: Phänomenologische Kenngrößen eines Prozessmodells

| | | | | | |
|-----|------------|------------------------------|------------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K_{zu}} $ | $K_{ab} = \alpha_{K_{ab}} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K_{zu}} \cap \alpha_{K_{ab}} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
|-----|------------|------------------------------|------------------------------|---|---------------------|

3.3 Verallgemeinerung durch Abstraktion

Eine Möglichkeit der Verallgemeinerung besteht darin, Modelle stärker zu abstrahieren, indem spezielle Merkmale und Eigenschaften des zugrunde liegenden Sachsystems (spezieller Untersuchungsgegenstand) ausgeblendet werden. Zwei Strategien werden dabei unterschieden.

3.3.1 Phänomenologische Abstraktion

Die phänomenologische Komplexität eines Prozessmodells bedingt die Komplexität der funktionalen Zusammenhänge auf Prozessebene und nimmt zu mit der Anzahl der phänomenologischen Größen, die zu bestimmen sind (*phänomenologische Zielgrößen*) [29]. Eine Möglichkeit der Verallgemeinerung besteht darin, die Menge der phänomenologischen Zielgrößen des Modells sinnvoll zu beschneiden. Bereits bei der Herleitung des Freiheitsgrads *analytischer Verteilungsmodelle* in Kapitel 2.5.1 wurden die stoffgebundenen, *intensiven* Zustandsgrößen *Druck* und *Temperatur* aus der Menge der *phänomenologischen Zielgrößen* ausgeschlossen. Eine weitergehende Abstraktion gelingt in vielen Fällen, wenn bestimmte Substanzen, die bspw. nur in geringen Mengen auftreten, von einer expliziten Betrachtung ausgeschlossen werden. Auf diese Weise kann die Übertragbarkeit des Modells oder bestimmter Teilmodelle auf ähnlich geartete Untersuchungsgegenstände erhöht werden. Die phänomenologische Abstraktion eines Modells oder Teilmodells sollte jedoch unter zwei Gesichtspunkten stattfinden:

- Es muss abgeschätzt werden, inwieweit die Beschneidung der Zielgrößen eines Modells ergebnisrelevant in Bezug auf das Modellierungsziel sind.
- Eine Beschneidung der Zielgrößen darf nicht auf Kosten der prozessübergreifenden Plausibilität des Gesamtmodells geschehen. Die Auswahl der Zielgrößen sollte daher auch in Hinblick auf ihre grundsätzliche Eignung als Validierungsvariablen getroffen werden. Validierungsvariablen werden zur prozessübergreifenden Abstimmung und Korrektur des Gesamtmodells benötigt und sind daher indirekt ergebnisrelevant.

3.3.2 Substanzielle Abstraktion

Die Tiefe der Modelldetaillierung wird auch unter anderem durch die Anzahl der Hierarchieebenen des Modells bestimmt. Mit der Anzahl der eingeführten Hierarchieebenen nimmt die *substantielle Komplexität* des Systemmodells zu [37]. In *analytischen Verteilungsmodellen* wird das geeignete Maß an substanzieller Komplexität im Einzelfall durch die vom Modellierungsziel abhängige, örtliche Auflösung der Systemzustände bestimmt. Im Umkehrschluss besteht die Möglichkeit, Systemzustände durch gezielte

Abgrenzung der Bilanzräume zu abstrahieren oder gegebenenfalls stärker zu untersetzen. Zwei Vorgehensweisen werden unterschieden:

1. Durch das Zusammenlegen von Bilanzräumen werden alle Relationen zwischen den betroffenen Prozessen eliminiert. Inputs mit gleichem Ursprung und Outputs mit gleichem Ziel werden aggregiert. Dieses Vorgehen führt zu einer Verringerung extensiver Zielgrößen und insgesamt zu einer Uniformität des Modells, die eine Verallgemeinerung darstellt.
2. Einige Grundoperationen können weiter untersetzt werden, indem Teilfunktionen in neu zu definierende, dem ursprünglichem Bilanzraum vor- oder nachgelagerte Bilanzräume ausgegliedert werden. Die Anzahl der Zielgrößen des Systemausschnitts werden dabei erhöht.

3.4 Modularisierung

Explizite funktionale Abhängigkeiten sind Eigenschaften analytischer gleichungsorientierter Verteilungsmodelle, welche die Flexibilität und Abbildungsgenauigkeit des Modellkonzepts bewirken.

3.4.1 Strukturinduzierte Abhängigkeiten

Inputs, Outputs und Komponenten der Stoffflüsse sind die Variablen des Gleichungssystems eines Modells. *Strukturinduzierte Abhängigkeiten* existieren, weil einige Variablen zugleich Attribute in Relationsbeziehungen sind. In diesen Relationsbeziehungen (Identitätsbeziehungen, Kapitel 2.3.3) sind die Variablen ausdrücklich mit Zielgrößen anderer Bilanzräume verknüpft. Hieraus ergeben sich zwei Zielkonflikte:

1. Werden im Zuge der Modularisierung Relationen zu vor- und nachgelagerten Prozessen aufgetrennt, dann werden die Identitätsbeziehungen hinfällig und *strukturinduzierte Abhängigkeiten* verlieren ihre Gültigkeit.
2. Bleiben die Relationen zu vor- und nachgelagerten Prozessen bestehen, dann behalten auch *strukturinduzierte Abhängigkeiten* ihre Gültigkeit und eine Strukturauflösung findet nicht statt.

Keine der beiden Vorgehensweisen stellt in Hinblick auf die Flexibilität eines Moduls eine befriedigende Lösung dar. Das Auftrennen und die damit verbundene Entkopplung des Modellausschnitts macht in der Phase der Anpassungsmodellierung zum Teil aufwendige Korrekturen des Gleichungssystems notwendig. Der praktische Nutzen solcher Module ist

zweifelhaft. Die Bewahrung der Relationen dagegen setzt zur Strukturanpassung die Existenz passfähiger Module mit klar definierten Schnittstellen voraus. Auch hierdurch wird die Flexibilität und Anwendungsbreite des Moduls geschmälert.

3.4.2 Implizite Modellgleichungen

In *impliziten Modellgleichungen* sind *implizite Variablen* verknüpft. Die *impliziten Variablen* $m_{1,k,zu}$ bzw. $m_{1,k,ab}$ resultieren aus einer formalen Dekomposition der n Inputs und m Outputs eines Prozesses. Dazu werden Inputs und Outputs eines Prozesses P_1 gemäß ihrer Zusammensetzung in die Teilmassen ihrer Komponenten zerlegt. Anschließend erfolgt für Inputs und Outputs getrennt die Aggregation der Teilmassen nach ihrer Zugehörigkeit zu den Substanzklassen (Gleichung 3-6 und 3-7).

$$m_{1,k,zu} = \sum_{i=1}^n c_{1,i,k} m_{1,i,zu} \quad \text{für alle } k \in \alpha_{1,K,zu} \quad \text{Gleichung 3-6}$$

$$m_{1,k,ab} = \sum_{j=1}^m c_{1,j,k} m_{1,j,ab} \quad \text{für alle } k \in \alpha_{1,K,ab} \quad \text{Gleichung 3-7}$$

Extensive Zielgrößen und implizite Variablen können gemeinsam in Matrixform dargestellt werden (Abbildung 3-2). Die Inputs und Outputs des Prozesses P_1 sind jeweils als Summen der Spaltenelemente, implizite Variablen als Summen der Zeilenelemente zu interpretieren.

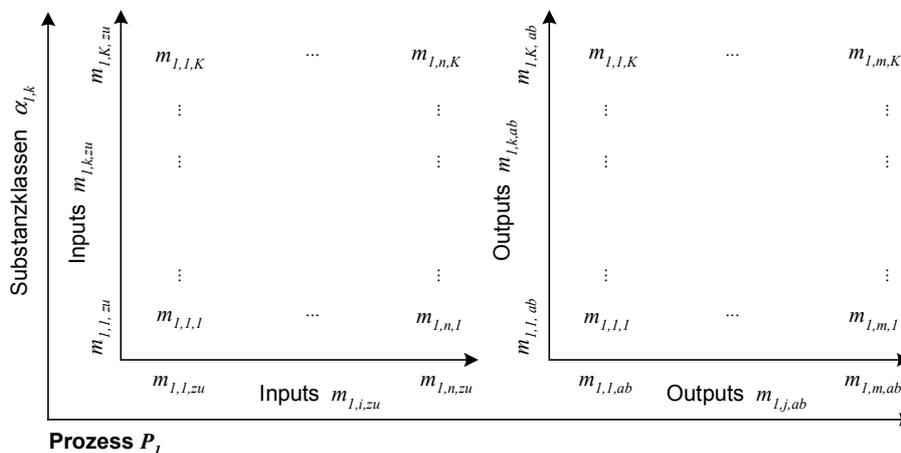


Abbildung 3-2: Implizite Prozessvariablen und die Inputs bzw. eines Prozesses können gemeinsam in einer Matrix dargestellt werden

Eine übersichtlichere Darstellung bietet das qualitative Modellschema, welches bereits aus den Kapiteln 2.5.3.2 und 2.5.4 bekannt ist. Abbildung 3-3a zeigt das Schema des Modells aus Abbildung 2-14. Alle Modellgleichungen enthalten explizite Bezüge. Das Modell in Abbildung 3-3b dagegen beruht weitestgehend auf funktionalen Abhängigkeiten, die zwischen *impliziten Variablen* bestehen. Alle Modellgleichungen beziehen sich letztendlich

nur noch indirekt auf die unabhängigen Zielgrößen des Bilanzraums (Inputs) und *strukturinduzierte Abhängigkeiten* verschwinden.

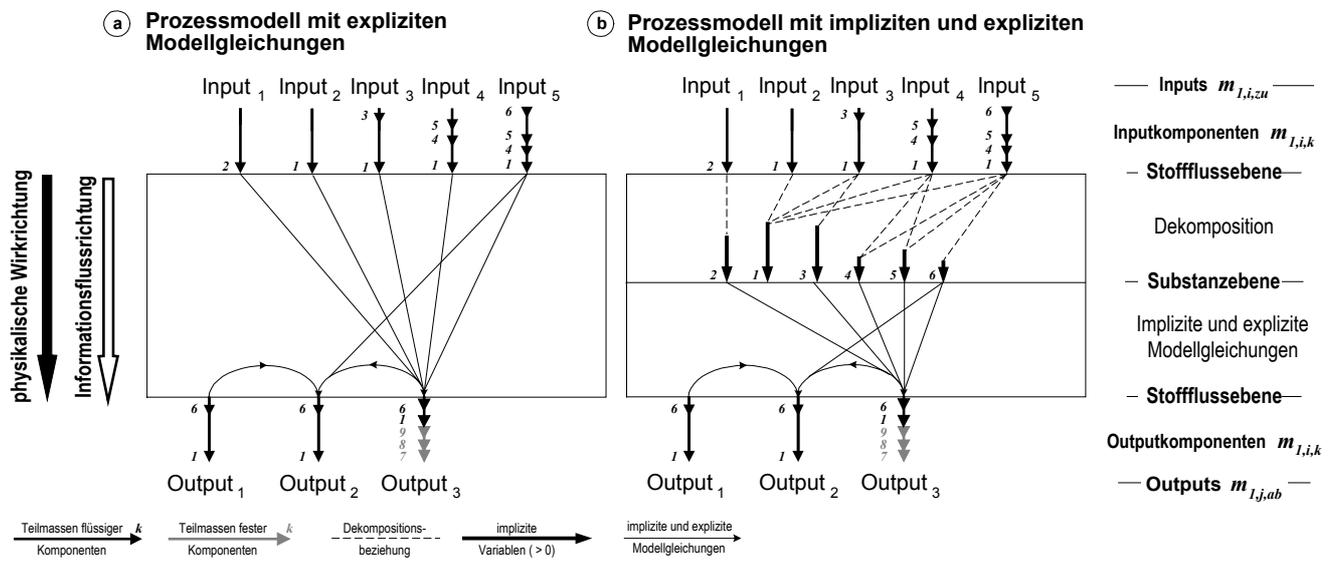


Abbildung 3-3: Qualitatives Schema eines Prozessmodells mit impliziten Modellgleichungen und Informationsverarbeitung in physikalische Wirkrichtung

Die *impliziten Variablen* in Abbildung 3-3b resultieren aus der Dekomposition der fünf Inputs des Modells und werden zur mathematischen Verknüpfung angeboten. Da sie aus einer kategorischen Aggregation bestimmter Input- oder Outputkomponenten hervorgehen und nicht auf analytischem Weg hergeleitet werden, stellen sie per Definition keine Zielgrößen des Modells dar. Sie sind in gleicher Weise wie unabhängige, extensive Variablen des Modells anzusehen und einzusetzen. Diese Betrachtungsweise setzt jedoch voraus, dass die Teilmassen $m_{I,i,k}$ bzw. $m_{I,j,k}$ der Inputs und Outputs, die in die impliziten Variablen einfließen (vgl. Gleichung 3-6 und 3-7), ebenfalls unabhängige Variablen des Modells darstellen. Hieraus folgt schließlich, dass die von einer Dekomposition betroffenen extensiven Zielgrößen eines Modells (Inputs bzw. Outputs) unabhängig sein müssen.

Die Anwendungsbreite eines Prozessmodells kann durch implizite Modellgleichungen erhöht werden. Dem Modellschema in Abbildung 3-4a und Abbildung 3-4b liegt das Prozessmodell aus Abbildung 3-3 zugrunde. Das Modell wurde um zwei implizite Inputvariablen ergänzt, die in das bestehende Gleichungssystem integriert werden können. Zunächst liefern die Terme keinen ergebnisrelevanten Beitrag (Abbildung 3-4a). Verändert sich aber die Systemumwelt des Modells (Abbildung 3-4b), dann kann das

Gleichungssystem darauf reagieren. Auf diese Weise kann eine Strukturanpassung weitgehend ohne Korrektur des Gleichungssystems verlaufen.

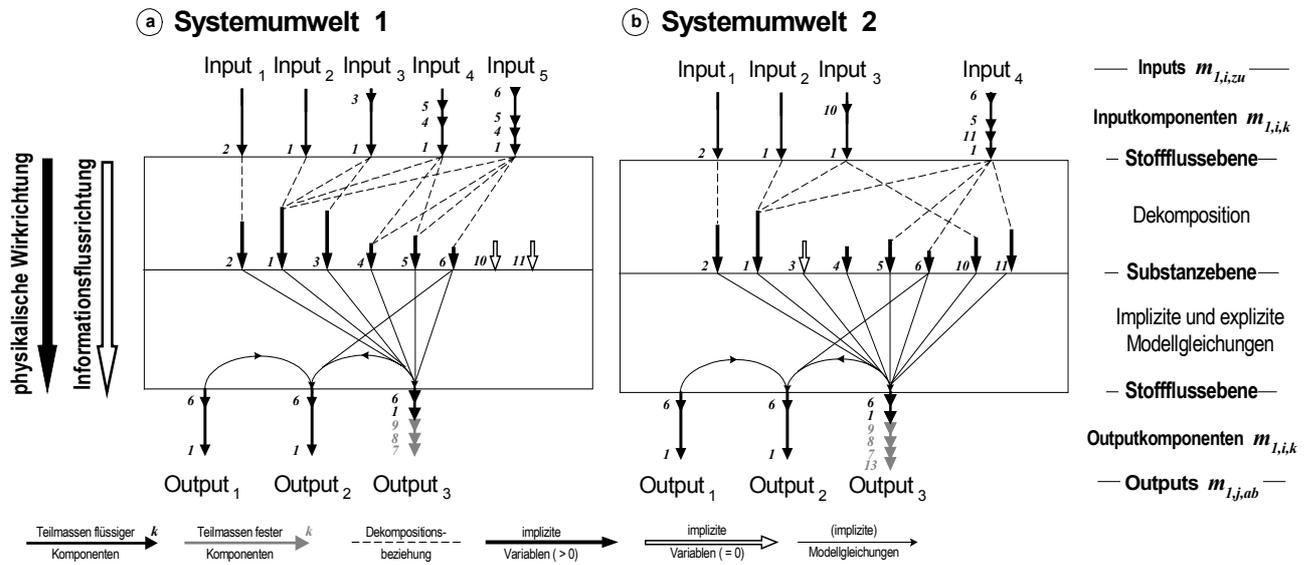


Abbildung 3-4: Implizite Modellgleichungen reagieren auf qualitativ veränderte Randbedingungen

Das Prozessmodell kann durch die Verwendung *impliziter Variablen* von bestimmten strukturellen Randbedingungen („was kommt woher?“) logisch entkoppelt werden. Eine wichtige Voraussetzung ist, dass die *impliziten Variablen* in den Modellgleichungen in linearen Termen auftauchen. Damit ist gewährleistet, dass das Gleichungssystem des Modells keinen Fehlerwert liefert, wenn einzelne *implizite Variablen* betragsmäßig null sind. Diese Bedingung ist in analytischen Verteilungsmodellen in der Regel einfach zu erfüllen. In gleicher Weise ist eine auf Gleichungsebene realisierte Entkopplung von Reaktionsmechanismen („was wird woraus?“) *möglich*. Idealerweise können unterschiedliche Phänomene (bspw. alternative Verfahren) in einem Modell abgelegt werden. Über die Sinnhaftigkeit des Bilanzergebnisses entscheidet in diesem Fall auch die Auswahl und Belegung der *phänomenologischen Zielgrößen* des Modells (Kapitel 3.3.1), deren Kombination dann einer strengen Logik unterworfen ist.

4 Anwendungsbeispiel: Säurepolieren von Bleikristall

Das Stoffflussmodell eines Verfahrens zum Säurepolieren von Bleikristall dient als Anwendungsbeispiel der methodischen Grundlagen aus Kapitel 2.3, 2.5 und 3. Als Teilergebnis einer *Ökologischen Betriebsoptimierung* in der Glasindustrie [38,39] enthält es ökologische, ökonomische und technische Zielgrößen, die zu bestimmen und zu beurteilen sind.

Die Prozesskette der Bleikristallproduktion und -veredelung lässt sich grob in vier übergeordnete Verfahrensabschnitte einteilen (Abbildung 4-1). Die Gläser werden nach der Formgebung und dem Abkühlen durch mechanisches Schleifen nachbearbeitet. Beim Schleifen der Gläser werden Angüsse entfernt und Ornamente - teils von Hand, teils von Schleifautomaten - in die Glasoberfläche eingebracht. Aufgrund der erhöhten Rauhtiefe wirkt die Glasoberfläche an den bearbeiteten Stellen matt. Um diesen Effekt aufzuheben, werden die Gläser im Anschluss an das Schleifen chemisch poliert (*Säurepolieren*).

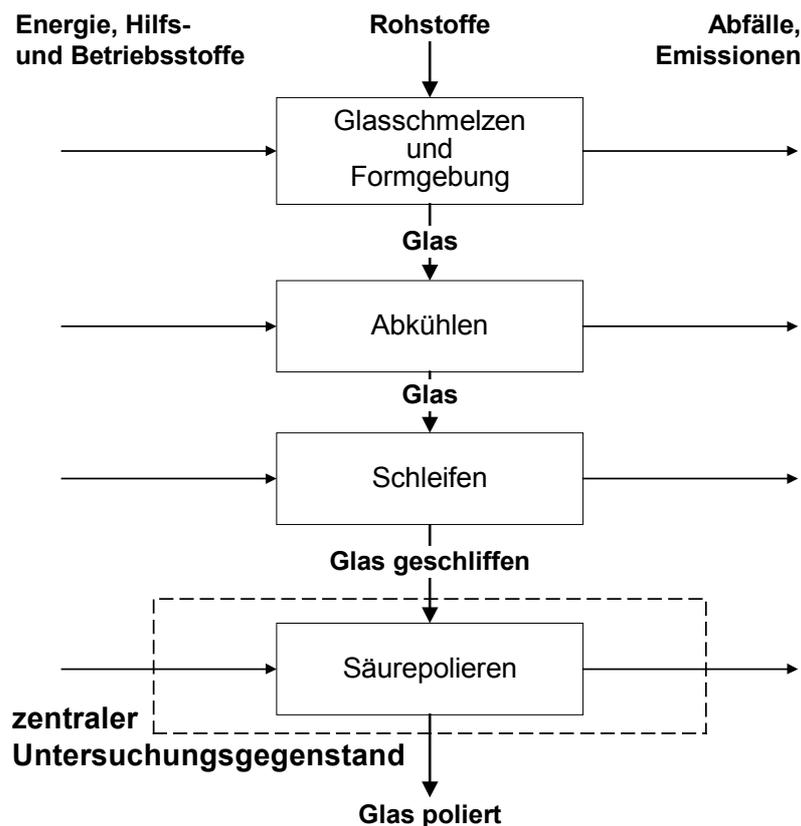


Abbildung 4-1: Produktionsabschnitte der Bleikristallherstellung

4.1 Produkt- und Verfahrensbeschreibung

Zentraler Untersuchungsgegenstand ist der Verfahrensabschnitt des *Säurepolierens*. Dieser Fertigungsabschnitt wurde beispielhaft am Produktionsstandort eines mittelständischen Glasherstellers untersucht.

4.1.1 Substratspezifika

Charakteristisch für Gläser ist ihr amorpher (ungeordneter) Zustand. Im Vergleich zu Flüssigkeiten nimmt die Zähigkeit beim Abkühlen derart zu, dass man von festen Körpern sprechen kann. Glas besteht in der Regel aus verschiedenen Oxiden. Typische Bestandteile von Glas und Bleikristall sind u.a. SiO_2 , PbO , K_2O , Na_2O , B_2O_3 , CaO , Sb_2O_3 und As_2O_3 . SiO_2 als Netzwerkbuilder stellt eine Matrix dar, in der die übrigen Glasbestandteile eingebunden sind.

Glas ist beständig gegenüber den meisten Chemikalien. Nur von Flusssäure und alkalischen Lösungen wird Glas angegriffen. Somit ist das Säurepolieren in einem Gemisch aus HF und H_2SO_4 das gängigste Verfahren zur chemischen Oberflächenveredlung von Glasprodukten. Dabei löst Flusssäure insbesondere die SiO_2 -Matrix des Glases. Alle anderen Bestandteile können dann gleichsam von der Fluss- und Schwefelsäure gelöst werden. Zu den Reaktionsprodukten, die nach der Dissoziation des Glases gelöst in der Poliersäure, im Sediment oder in der Reaktionsabluft vorliegen, zählen SiF_4 , H_2SiF_6 , PbF_2 , PbSO_4 , NaF , Na_2SO_4 , Na_2SiF_6 , KF , K_2SiF_6 und K_2SO_4 .

Am Produktionsstandort werden neben dem zuvor erwähnten Bleikristall und diverse Farbgläser (Bleigehalt ≥ 24 Gew.-%) auch Kristallglas aus einer Fremdfabrikation bearbeitet. Der Produktmix besteht somit aus drei Glassorten mit jeweils unterschiedlichen Zusammensetzungen (Tabelle 4-1).

Tabelle 4-1: Zusammensetzung der zu polierenden Glassorten

| Komponenten [Gew.-%] | Bleikristall | Farbglas | Kristallglas |
|-------------------------|--------------|-----------|--------------|
| SiO_2 | 60 - 62 | 47 - 52,0 | 70 - 72 |
| B_2O_3 | 0,5 - 1 | 0 - 1,4 | 0,2 - 0,6 |
| K_2O | 9 - 11 | 3 - 10,0 | 11 - 13 |
| CaO | - | - | 3 - 6 |
| Na_2O | 4 - 4,5 | 1 - 7,0 | 4 - 5 |
| PbO | 24,5 - 25 | 30 - 38 | 4 - 5 |
| As_2O_3 | 0,1 - 0,2 | 0 - 1,6 | 0,5 - 1 |
| Sb_2O_3 | - | 0 - 1,5 | - |
| SnO | - | 0 - 2,3 | - |

4.1.2 Prozess- und Anlagenbeschreibung

Am untersuchten Standort sind zwei Polieranlagen in Betrieb, die nahezu den gleichen Aufbau haben. Beide Anlagen stehen unter anderem durch ein gemeinsames Spülsystem (Abbildung 4-2) miteinander in Verbindung.

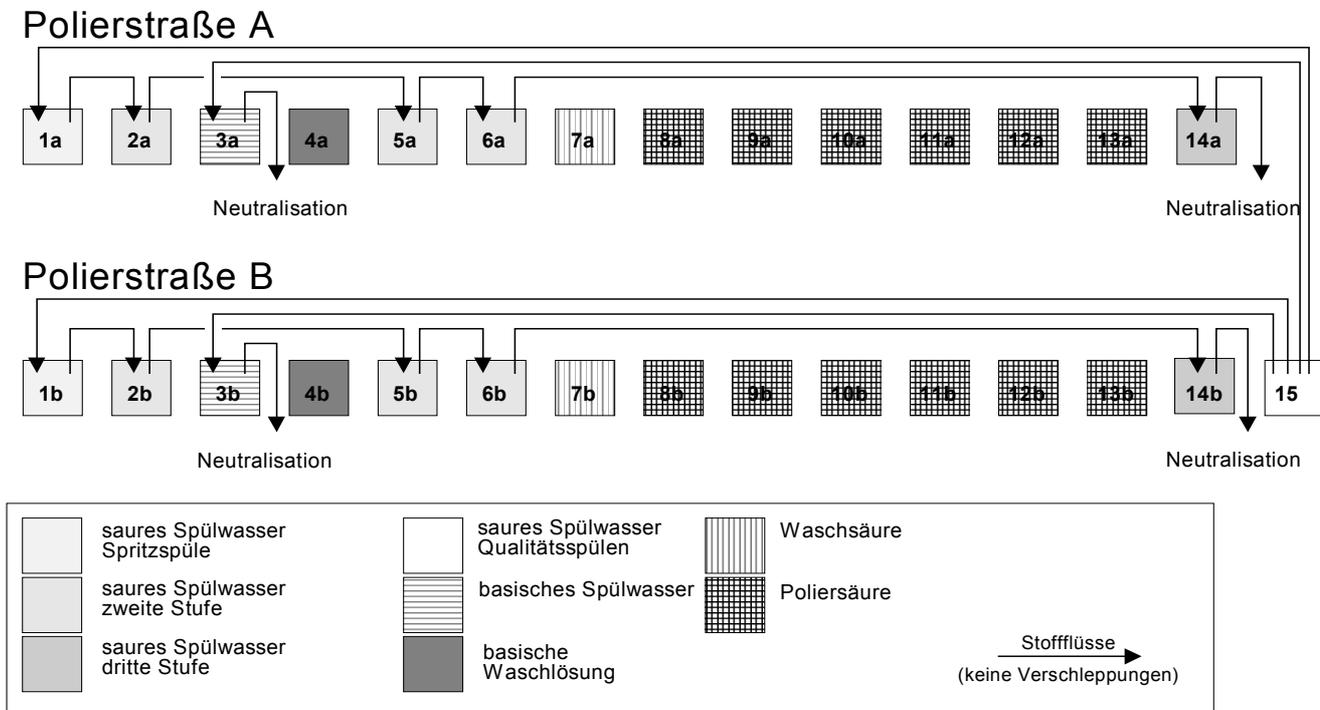


Abbildung 4-2: Schema der Bäderanordnung (mit Spülsystem) nach Schudak [46]

Die zu polierenden Gläser werden nach dem mechanischen Schleifen in Poliertrommeln geräumt, die von einem Portalförderer in verschiedene Prozessbäder getaucht werden (Abbildung 4-3). Das *basische Waschen* (Bad 4a/b in Abbildung 4-3) ist das erste Bad, das von den Substratträgern (Trommeln) angefahren wird. Die Prozesslösung setzt sich aus Wasser und Natronlauge zusammen und entfernt kleinste Mengen Fett und Schleifstaub von der Oberfläche der Gläser. Zur Aufrechterhaltung der Sollkonzentration und zur Kompensation von Verschleppungsverlusten wird Wasser und Natronlauge (50 Gew.-% NaOH) zudosiert. Das Bad für das anschließende *basische Spülen* (Bad 3a/b) wird mit Frischwasser und mit Brauchwasser aus dem Qualitätsspülen (Bad 15) angesetzt und dient zum Spülen der Gläser und zur Senkung des pH-Wertes in Prozessrichtung. Für das *saure Waschen* (Bad 7a/b) wird Schwefelsäure (60 Gew.-% H₂SO₄) angesetzt. Die Prozesslösung wird mit aufbereiteter Altsäure (Kochsäure) nachgeschärft und dient der weiteren Senkung des pH-Werts in Prozessrichtung.

In den Polierbädern (Bad 8a/b bis 13a/b) findet der fortschreitende Glasabtrag statt. Die Glasoberfläche wird in Prozesslösungen aus Schwefelsäure (63 Gew.-% H₂SO₄) und aus

Flusssäure (ca. 1,5 Gew-% HF) geätzt. Siliziumtetrafluorid (SiF_4 , Reaktionsabgas) und leicht flüchtige Flusssäure werden abgesaugt und einer Abgaswäsche unterzogen. Zur kontinuierlichen Regeneration der Poliersäure wird je nach Bedarf Flusssäure, Schwefelsäure und - je nach Angebot - das Konzentrat der Altsäure (Kochsäure) zudosiert.

Der Prozess *sauer Spülen* besteht aus einem Spritzspülbad (Abbildung 4-2, Bad 1a/b) und vier sauren Spülbädern (Bad 2a/b, 5a/b, 6a/b und 14a/b), die unregelmäßig angefahren werden. Das Spülwasser stammt zum Teil aus einem Sammelbehälter, der Brauchwasser aus dem *Qualitätsspülen* aufnimmt. Nach dem *Spritzspülen* findet das Brauchwasser im ersten der vier sauren Spülbäder Verwendung. Die Überläufe der Spülbäder fließen in die nächsten Spülbäder. Der Überlauf des Spülbads 14/a/b wird in die *Neutralisation* verworfen.

Beim abschließenden *Qualitätsspülen* wird das Substrat durch ein 3-stufiges Spülsystem geführt, das mit frischem Brauchwasser im Gegenstromverfahren gespeist wird. Nach dem Durchlauf der Anlage werden die Gläser rückstandsfrei getrocknet und einer Qualitätskontrolle (Sichtkontrolle) unterzogen.

Auf der Oberfläche bestimmter Glassorten entstehen durch den Säureangriff schwer lösliche Reaktionsprodukte, die durch mehrfaches *saures Spülen* (*Zwischenspülen*) entfernt werden müssen. Die Verfahrensabläufe für die verschiedenen Glassorten unterscheiden sich aus diesem Grund in der Anzahl der sauren Zwischenspülschritte. Abbildung 4-3 stellt die Verfahrensabläufe für unterschiedliche Glassorten gegenüber.

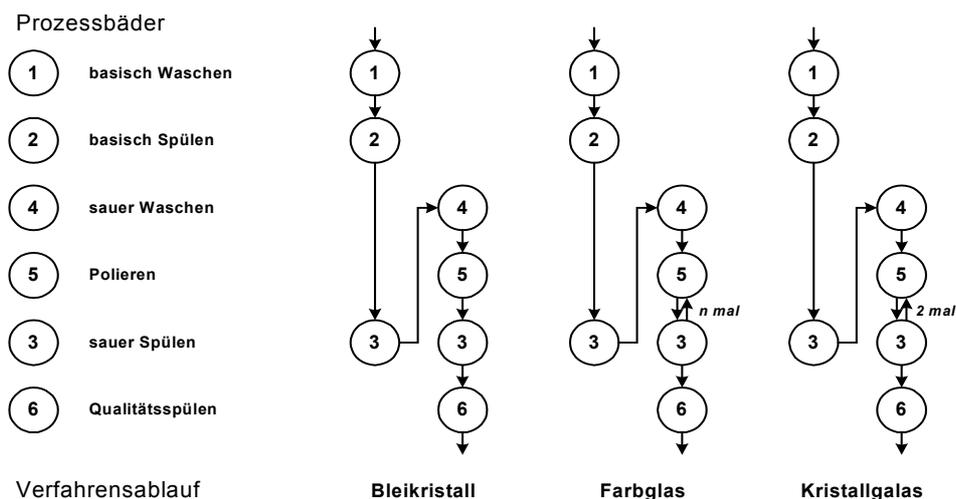


Abbildung 4-3: Abfolge der Prozessschritte beim Säurepolieren verschiedener Glassorten

4.1.3 Innerbetriebliche Regenerations- und Aufbereitungsprozesse

Es folgt die Beschreibung innerbetrieblicher Prozesse, die nicht unmittelbar zur Wertschöpfung (Oberflächenveredlung) beitragen. Dabei handelt es sich insbesondere um

Regenerations- und Aufbereitungsprozesse, die bei der Modellierung des Ist-Zustands als integrale Bestandteile der betrieblichen Prozesskette berücksichtigt werden müssen.

Poliersäureaufbereitung

Die Aufbereitung der Poliersäure erfolgt täglich und beinhaltet das chargenweise Kühlen der Lösung und in Folge das Ausfällen von Alkalihexafluorosilikaten (K_2SiF_6 , Na_2SiF_6) und Sulfatverbindungen [21,22,25]. Die geklärte Poliersäure wird anschließend nachgeschärft, aufgeheizt und kommt am folgenden Tag wieder zum Einsatz.

Altsäureaufbereitung

Überschüssige Altsäuren aus den Prozessen *sauer Waschen* und *Polieren* werden in sechs Kochbehältern bei Normaldruck chargenweise thermisch aufkonzentriert. Der Durchsatz der Kochbehälter hängt von der Behandlungszeit, von der Dichte und damit von der Konzentration der Altsäure und der Kochsäure ab. Das Produkt ist Kochsäure und wird zum Nachschärfen der Waschsäure und der Poliersäure verwendet. Die Abluft bzw. das Kondensat wird der *Abluftwäsche* zugeführt.

Abluftwäsche

Die Abluft aus den Prozessen *Polieren* und aus der *Altsäureaufbereitung* enthält Flusssäure und Siliziumtetrafluorid. Beim Auswaschen mit Frischwasser und geringen Mengen Flusssäure entsteht transportfähige Hexafluorkieselsäure, die einer externen Verwertung zugeführt wird [15].

Neutralisation

In der *Neutralisation* wird Altsäure durch Zugabe von Kalkmilch (Kalziumhydroxid, $CaOH_2$) neutralisiert [21,53]. Der Neutralisationsgips kann extern verwertet werden. Das Abwasser wird in den Vorfluter (Bach) geleitet.

4.2 Heterogener Modellansatz

Zur Ermittlung potentieller ökologischer Auswirkungen eines Systemeingriffs kommt das lebenswegorientierte Rahmenkonzept der *Ökobilanz* zur Anwendung. Prozesse der Ressourcenentnahme und -aufbereitung sowie Produktions-, Entsorgungs- und Transportprozesse markieren allgemeine Lebenswegabschnitte und werden im *Mantelsystem* zusammengefaßt (Abbildung 4-4). Prozesse des Säurepolierverfahrens als Gegenstand einer ökologischen, ökonomischen und technischen Optimierung werden in einer höheren Detaillierung auf das *Kernsystem* abgebildet [2,40]. Kernsystem und Mantelsystem unterscheiden sich hinsichtlich ihrer *Zielgrößen* (vgl. Kapitel 2.4.2). Durch die

Kombination verschiedener Modellkonzepte werden zwei heterogene Modellabschnitte erzeugt, die diesem Sachverhalt Rechnung tragen.

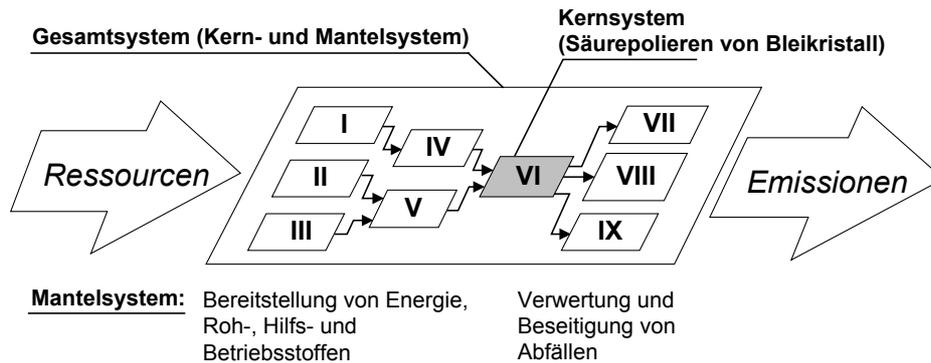


Abbildung 4-4: Das Gesamtsystem zur ökologischen Beurteilung besteht aus dem Kernsystem und dem Mantelsystem

Modellkonzept für das Kernsystem

Am Beispiel der ökologischen und ökonomischen Optimierung nasschemischer, oberflächenaktiver Verfahren wurde deutlich, dass die Strukturen solcher Produktionssysteme vergleichsweise komplex und beziehungsreich sein können [20,23,38,39,51]. Innerbetriebliche Stoffkreisläufe führen zu einer wechselseitigen Beeinflussung der von Anlagenveränderungen betroffenen Prozesse. Lokal determinierte, technische Modifikationen haben deshalb in der Regel Auswirkungen auf andere Prozesse und somit auf die ökologische und ökonomische Performance des Kernsystems und des Mantelsystems (Abbildung 4-5).

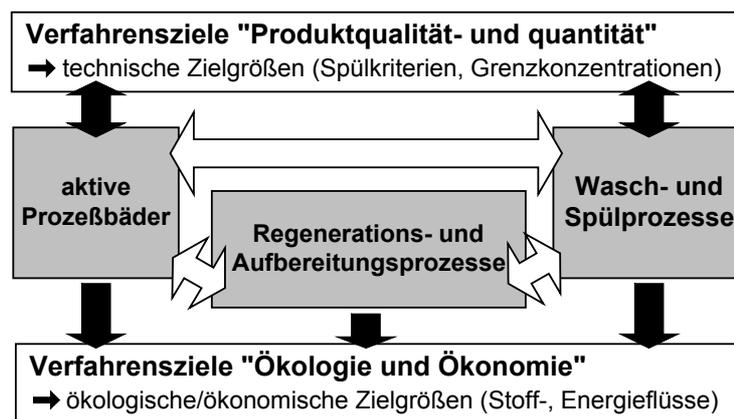


Abbildung 4-5: Schematische Darstellung der wechselseitigen Beeinflussung nasschemischer Prozesse hinsichtlich der Verfahrensziele Ökologie, Ökonomie, Produktqualität und Produktquantität.

Abbildung 4-6 zeigt das Stoffflussdiagramm (Flowsheet) des Kernsystems für das Säurepolieren. Es enthält alle extensiven Zielgrößen und gibt ihren strukturellen Aufbau der zugrunde liegenden Prozesskette wieder.

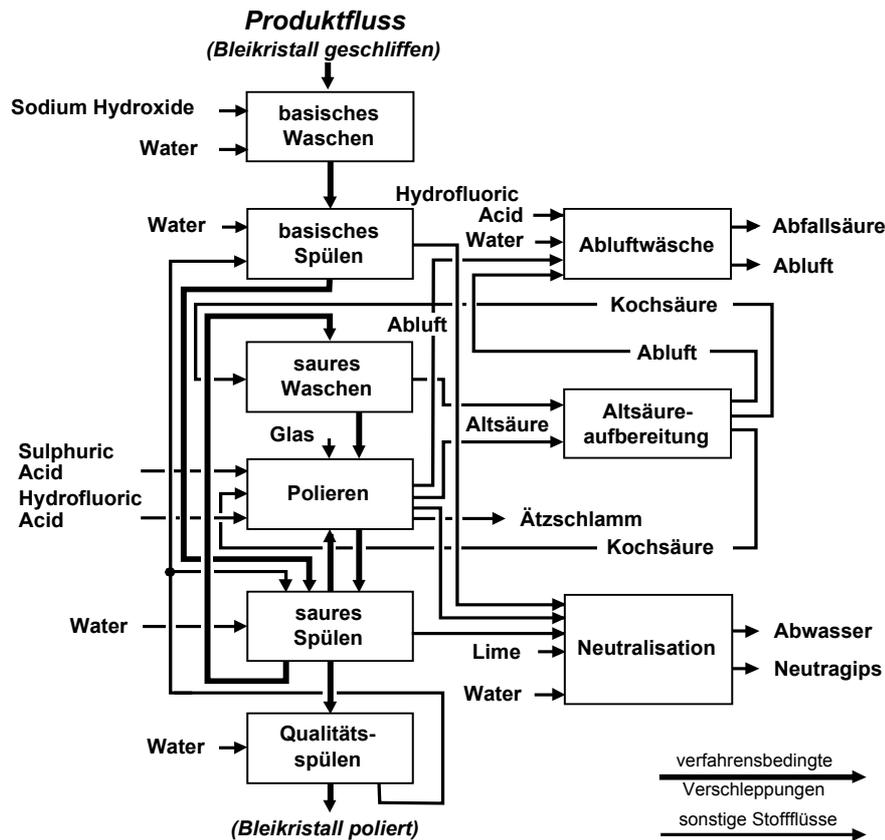


Abbildung 4-6: Stoffflussdiagramm des Verfahrensabschnitts Säurepolieren

Mit Blick auf die weitreichenden kausalen Verflechtungen betrieblicher Einflussgrößen wird ein analytisches Modellkonzept benötigt, um weitgehend objektive Leistungsbewertungen durchführen zu können. Zu den Zielgrößen des Kernsystems zählen alle extensiven Flussgrößen, die im Zuge der stofflichen und energetischen Bilanzierung auf Prozessebene zu quantifizieren sind. Im einzelnen sind dies alle Hilfs- und Betriebsstoffe, Energie- und Abfallmengen, innerbetriebliche Stoff- und Energieflüsse und Emissionen. Ferner stellen die Konzentrationen einzelner Komponenten der Stoffflüsse (intensive Zustandsgrößen) Zielgrößen des Kernsystems dar.

Modellkonzept für das Mantelsystem

Das resultierende Modell des Gesamtsystems (Abbildung 4-4) wird in der obersten Abstraktionsebene (Mantelsystem) durch eine Baumstruktur repräsentiert. Mantelsystemmodelle gewährleisten die Verfolgung der Inputs und Outputs des Kernsystems über seine Grenzen hinweg. Im Gegensatz zum Kernsystem finden Stoffeigenschaften im Mantelsystem keine vergleichbare Berücksichtigung und funktionale Aspekte rücken in den Hintergrund. Eine Charakterisierung der Inputs und Outputs erfolgt im Mantelsystem lediglich im Sinne einer kategorischen Kennzeichnung der Flussgrößen.

Üblicherweise werden zur Darstellung der Stoff- und Energieflüsse außerbetrieblicher Bereitstellungs- und Entsorgungsprozesse allgemeine Sachbilanzmodule verwendet. Dabei handelt es sich um repräsentative Datensätze, die einen Branchenquerschnitt wiedergeben. Im einfachsten Fall können ganze Lebenswegabschnitte, bestehend aus einer Vielzahl einzelner Prozesse, zu einem Datensatz aggregiert werden. Die mathematische Darstellung allgemeiner Sachbilanzmodule erfolgt üblicherweise in *Black Box Modellen*, wobei die Stoff- und Energieflüsse auf die *Funktionelle Einheit* des Moduls bezogen werden. Gleichzeitig stellt die *Funktionelle Einheit* eine klar definierte Schnittstelle dar, über die eine einfache Verknüpfung allgemeiner Sachbilanzmodule zu Lebenswegen möglich ist.

Tabelle 4-2 fasst Unterschiede der Kernsystem- und Mantelsystemmodelle hinsichtlich ihrer Komplexität zusammen.

Tabelle 4-2: Komplexität der Kern- und Mantelsystemmodelle (↓ = niedrige, ↑ = hohe Komplexität)

| Modellkomplexität in Abhängigkeit von: | Kernsystem | Mantelsystem |
|---|------------|--------------|
| Anzahl der erfaßten Prozesse | ↓ | ↑ |
| Anzahl der erfaßter Stoffklassen im Verhältnis zur Anzahl erfaßter Prozesse | ↓ | ↑ |
| Anzahl der Relationen im Verhältnis zur Anzahl erfaßter Prozesse | ↑ | ↓ |
| Anzahl der funktionalen Abhängigkeiten im Verhältnis zur Anzahl erfaßter Prozesse | ↑ | ↓ |
| Anzahl der die Stoffflüsse kennzeichnenden Merkmale | ↑ | ↓ |
| Effektive Anzahl der Freiheitsgrade im Verhältnis zur Anzahl erfaßter Prozesse | ↑ | ↓ |

In Tabelle 4-3 sind allgemeine Systemmerkmale des Kernsystems und des Mantelsystems aufgeführt. Eingangs- und Ausgangsgrößen können innerhalb gegebener Grenzen jeden beliebigen Wert annehmen (kontinuierliche Systeme). Innerhalb des Mantelsystems stellen Zustandsgrößen diskrete Werte dar. Das System heißt linear, wenn die Systemfunktionen ausschließlich durch lineare Gleichungen zwischen kontinuierlichen Attributen und konstanten Koeffizienten beschrieben werden können, also wenn keine multiplikativen Verknüpfungen der kontinuierlichen Attribute untereinander oder mit sich selbst bestehen. Das Kernsystemmodell wird als bilineares Gleichungssystem dargestellt (vgl. Abschnitt 2.4.3). Dabei handelt es sich per Definition um ein nichtlineares Gleichungssystem.

Tabelle 4-3: Morphologische Systematik der Systeme nach Ropohl [37]

| Merkmale | Kernsystem | Mantelsystem |
|-------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| Verhältnis zur Systemumgebung | offen/abgeschlossen | offen |
| Anzahl der Relationen | einfach/komplex | einfach |
| Inputs | kontinuierlich | kontinuierlich |
| Outputs | kontinuierlich | kontinuierlich |
| Zustände | diskret/kontinuierlich | diskret |
| Strukturform | rückgekoppelt/nicht rückgekoppelt | nicht rückgekoppelt |
| Zeitabhängigkeit der Struktur | starr | starr |
| Funktionsstyp | bilinear/nichtlinear | linear |
| Zeitabhängigkeit der Funktion | statisch | statisch |

4.2.1 Funktionelle Einheit

Alle zu vergleichenden Modelle und Szenarien des Säurepolierverfahrens beziehen sich auf einen spezifischen Nutzen, der die *Menge* und die *Qualität* des Zielprodukts enthält. Zunächst erscheint als *Funktionelle Einheit* die behandelte Glasoberfläche in m^2 geeignet. Die Verfahrensziele formulieren sich aus dem Qualitätsanspruch des Anlagebetreibers. Demnach sollen die geschliffenen Bleikristallgläser durch das Säurepolieren eine glatte, schlierenfreie Oberfläche erhalten. Schliffkanten sollten dabei möglichst scharf bleiben. Das Glas muss also so lange wie nötig und so kurz wie möglich poliert werden. Hieraus folgen zwei Prämissen:

1. Die Gläser müssen so lange poliert werden, bis geschliffene und ungeschliffenen Bereiche die gleiche Oberflächenqualität haben.
2. Um möglichst scharfe Schliffkanten zu erhalten, sollte über das in 1. vorgegebene Maß hinaus nicht abgetragen werden.

Die beim mechanischen Schleifen erzielte Rauhtiefe R_h beeinflusst den Materialabtrag und die Qualität der Schliffkanten und bestimmt damit die Produktqualität maßgeblich. Anhand der Merkmale der Gläser vor und nach dem Säurepolieren kann ein direkter Zusammenhang zwischen der behandelten Oberfläche und der abgetragenen Glasmasse hergestellt werden. Sei die *Funktionelle Einheit* zunächst die behandelte Glasoberfläche A .

Weiterhin gilt für die abgetragene Glasmasse bei gleichmäßiger Schichtdicke t , die von der Rauhtiefe R_h abhängt:

$$m_{\text{Glas, ab}} = \rho_{\text{Glas}} * A * t$$

Wenn die Rauhtiefe und die Dichte des Bleikristalls ρ_{Glas} als konstant betrachtet werden, sind, dann folgt daraus:

$$m_{\text{Glas, ab}} = f(A)$$

Über die Glasmasse kann der spezifische Energie- und Materialaufwand berechnet werden. Sie stellt die *Funktionelle Einheit* des Modells dar.

Diese Betrachtungsweise hat für das Anwendungsbeispiel auch in Hinblick auf eine nachträgliche Nutzung durch Anpassungsmodellierungen praktische Vorteile. Oft kann bei der Glasherstellung wegen der großen Produktvielfalt in Bezug auf die Geometrie der Artikel die behandelte Glasoberfläche nicht bestimmt werden. Die beim Säurepolieren abgetragene Glasmasse lässt sich dagegen aus der Menge und der Zusammensetzung des Ätzschlammes und der Abfallsäure berechnen. Diese Messwerte sind in der Regel gut belegt. Sollte zu einem Zeitpunkt die mittlere Schichtdicke bekannt sein, so ist die Umrechnung von abgetragener Glasmasse in behandelte Fläche möglich. Die Rauhtiefe R_h kann dann bspw. als Parameter in Modelle mit erweiterter Fragestellung einfließen.

4.2.2 Sonstige nutzen- und leistungsbezogene Zielgrößen des Modells

Es ist zu gewährleisten, dass eine Veränderung der Konfiguration bestehender Prozesse und Anlagenteile ohne negative Auswirkungen auf die Produktqualität und -quantität bleibt. Daher enthält das Kernsystemmodell neben ökologischen und ökonomischen auch technische Zielgrößen. Es handelt sich hierbei um nutzen- und leistungsbezogene Größen, die in der *Funktionellen Einheit* nicht zum Ausdruck kommen. Die Produktqualität hängt von verfahrenstechnischen Faktoren wie zum Beispiel der Temperatur und der Zusammensetzung der Poliersäure, der relative Strömungsgeschwindigkeit an der Substratoberfläche, diversen Spülkriterien oder unterschiedlichen Tauchzeiten ab. Einige dieser technischen Zielgrößen können auch in Verteilungsmodellen berücksichtigt werden. Möglich ist die Angabe bzw. die Berechnung bestimmter Soll- und Grenzkonzentrationen in einzelnen Bädern. Im Prozess *Polieren* kann die Schwefelsäure- und Flusssäurekonzentration der Prozesslösung vorgegeben werden. Auch die Flusssäurekonzentrationen in den Prozessen *sauer Spülen* und *Qualitätsspülen* fließen in die Beurteilung eines Anlagenkonzepts ein. Im Prozess *sauer Spülen* verhindert eine zu hohe Flusssäurekonzentration, dass der Säureangriff unterbrochen und das Prozessziel

erreicht werden. Beim *Qualitätsspülen* sind besonders niedrige Spülkriterien vorgegeben, die eine gefahrlose Handhabung der Gläser ermöglichen.

Durch empirische Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die prozessspezifischen Ausschleppungen starken Schwankungen unterliegen. Einflussgrößen sind neben den physikalischen Eigenschaften der betroffenen Prozesslösungen (*Temperatur, Dichte, Viskosität*) vor allem die Geometrie der Werkstücke. Es handelt sich dabei um Gläser und Flaschen mit teilweise stark schöpfenden Geometrien. Das Rechnen mit konstanten volumetrischen Verschleppungsraten in *//Charge* scheint daher tendenziell richtig zu sein. Dichteschwankungen werden im Modell berücksichtigt. Die Dichte der Prozesslösungen kann in Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration durch eine Regressionsanalyse als nichtlineare Funktion dargestellt werden.

Energiebilanzen wurden nur für Modelle der thermischen *Altsäureaufbereitung* durchgeführt. Sie beruhen auf gekoppelten Massen-, Komponenten- und Wärmebilanzen und eigneten sich zur Bestimmung des thermischen Wirkungsgrads der verwendeten Apparatur, deren Leistungsaufnahme und Betriebsdauer bekannt sind. Vielfach konnte jedoch keine direkte Zuordnung der Energieverbräuche zu einzelnen Prozessen stattfinden. Das Modellkonzept in Kapitel 2.5.1 sieht eine derartige Entkopplung von Massen- und Energiebilanzen bereits vor, so dass auf die Darstellung energetischer Aspekte im Anwendungsbeispiel generell verzichtet wurde.

4.3 Beispielhafte Ableitung gleichungsorientierter Sachbilanzmodule

Anhand beispielhafter Abschnitte des Modells des *Kernsystems Säurepolieren* wird in diesem Kapitel das Konzept der *analytischen Verteilungsmodelle* (Kapitel 2.5) überprüft. Das Modell des Kernsystems ist auf den speziellen Untersuchungsgegenstand und auf das spezielle Erkenntnisinteresse und auf die historische Aufgabenstellung zugeschnitten. Folglich sind alle Bilanzansichten auf eine Anlage und ein Betriebsjahr bezogen. Die Dokumentation der Prozessmodelle und -module erfolgt jeweils in sechs Schritten:

1. Prozessbeschreibung: Die kernsystemare Anbindung und die Grundoperation des Prozesses werden beschrieben. Vier chemisch/physikalische Phänomene werden unterschieden:

- Mischen
- Entmischen
- chemischer Stoffumsatz und
- Phasenübergänge

2. Kenngrößen des Modells: Die ausgewählten charakteristischen Kenngrößen des Modells sind tabellarisch ausgewiesen. Es handelt sich dabei jeweils um n , m und P , die Anzahl der Inputs, Outputs und Phasen des Modells sowie um die Anzahl z der Phasen mit Verzweigungen und der p Stoffflüsse, die mehr als eine Phase enthalten. Die Anzahl der Zielgrößen V_0 , der Konsistenzbedingungen G_0 und der linear unabhängigen Variablen V können wie der Freiheitsgrad F des Modells formal bestimmt werden (Kapitel 2.5.3.2). Mit G wird die maximal zulässige Anzahl Gleichungen, die bei einem Informationsfluss in physikalische Wirkrichtung eine geschlossene Lösung des Gleichungssystems liefern, bestimmt.

3. Funktionale Abhängigkeiten: Anschließend werden die G abhängigen Variablen des Modells und symmetrische Relationen - soweit vorhanden – identifiziert und beschrieben.

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Die in Kapitel 3 dargestellten Strategien zur Verallgemeinerung und Modularisierung werden angewendet. Zur Dokumentation des Moduls sind alle prozessbezogenen, systembezogenen und phänomenologischen Kenngrößen des Moduls bestimmt und in tabellarischer Form aufgeführt.

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Hier erfolgen die Dokumentation der Schritte zur Anpassungsmodellierung und die Aufzählung der Parameter des Moduls bzw. des Modells.

6. Vollständige Moduldokumentation im Anhang (siehe S. 91)

4.3.1 Mischen ohne chemischen Stoffumsatz

1. Prozessbeschreibung: Dem Modell des Prozesses *basisch Waschen* (Tabelle 4-4) liegt die vereinfachende Annahme zu Grunde, es handle sich um einen Verdünnungsvorgang, bei dem Natronlauge bestimmter Qualität und Wasser miteinander vollständig vermischen.

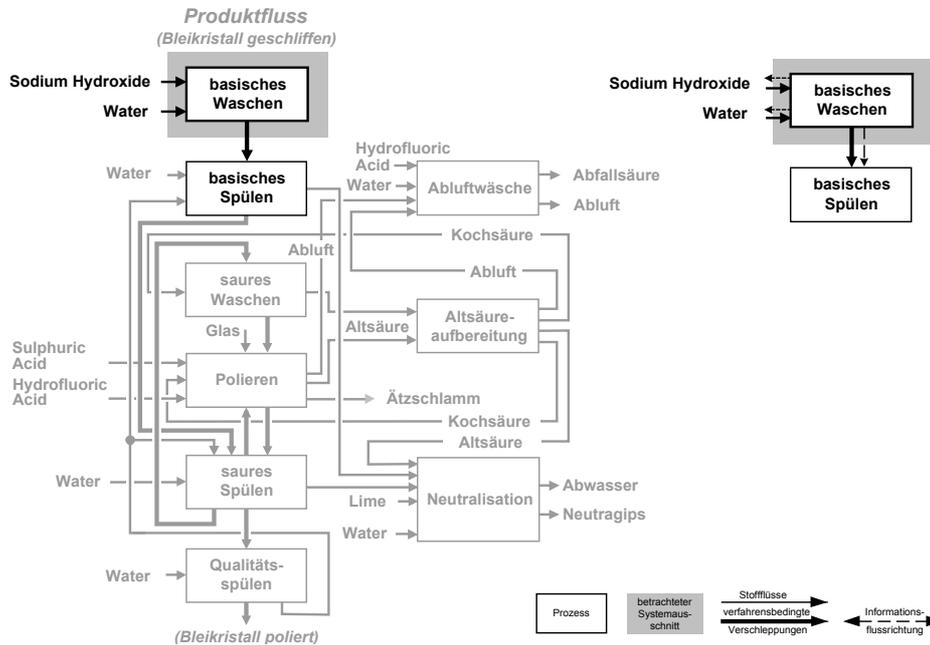


Abbildung 4-7: Prozess *basisches Spülen* in kernsystemaren Zusammenhang

Tabelle 4-4: Mischen ohne chemischen Stoffumsatz (*basisch Waschen*)

| Prozess: basisch Waschen | | INPUT | | OUTPUT | |
|------------------------------|----------------------|-----------------------------------|------|----------------------|---------------|
| Sodium Hydroxide (NaOH, 50%) | 40600,000 kg | Ausschleppung nach basisch Spülen | | 290000,000 kg | |
| H2O | 50,000 Gew.-% | 20300,000 kg | H2O | 93,000 Gew.-% | 269700,000 kg |
| NaOH | 50,000 Gew.-% | 20300,000 kg | NaOH | 7,000 Gew.-% | 20300,000 kg |
| Water: Public Network | 249400,000 kg | MASSE OUTPUT | | 290000,000 kg | |
| H2O | 100,000 Gew.-% | 249400,000 kg | | | |
| MASSE INPUT | 290000,000 kg | | | | |

Tabelle 4-5: Kenngrößen des Prozessmodells *basisch Waschen*

| Prozess <i>basisch Waschen</i> | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|-----------------|--|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - I) + \sum_p (v_p - I)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - I) + \sum_p (v_p - I)$ | $G = V - F$ |
| 2 | 1 | 3 | 0 | 0 | $3 + 3 + 2 = 8$ | 4 | 4 | 3 | 1 |

2. Kenngrößen des Modells: Der Prozess *basisch Waschen* hat zwei Inputs, einen Output und drei Phasen. Mit $\alpha_K = \{H_2O, NaOH\}$ beträgt K zwei. Es liegen zwei symmetrische Inputrelationen vor (*Sodium Hydroxide, Water*).

3. Funktionale Abhängigkeiten: Masse und Zusammensetzung des Outputs sind bekannt. Neben den allgemeinen Konsistenzbedingungen wird mindestens eine nicht triviale Gleichung für die geschlossene Lösung der Bilanz benötigt (Tabelle 4-5). In der konkreten Implementierung werden der Bedarf an Natronlauge (*Sodium Hydroxide*) und Frischwasser

(Water) berechnet (Abbildung 4-8). Die Masse an frischer Natronlauge (Sodium Hydroxide), die benötigt wird, um die NaOH-Konzentration in der Prozesslösung (Modellparameter) einzustellen, wird über eine Mischungsgleichung berechnet. Der Frischwasserbedarf ist über die triviale Massenbilanzgleichung bestimmt.

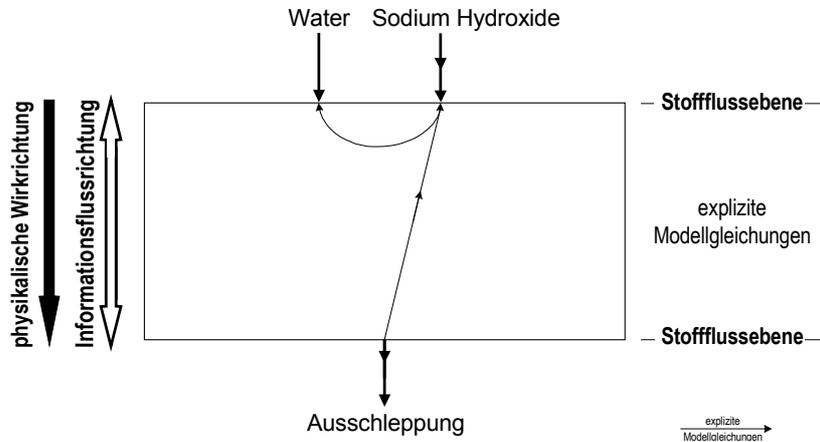


Abbildung 4-8: Qualitatives Schema des Modells *basisch Waschen*

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Zunächst erfolgt die formale Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgröße des Modells (*Ausschleppung*). Die Maßnahme liefert eine linear unabhängige implizite Outputvariable (Abbildung 4-9), über die der Bedarf an frischer Natronlauge berechnet werden kann:

$$m_{\text{basischWaschen, NaOH, zu}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{basischWaschen, i, NaOH}} m_{\text{basischWaschen, i, zu}}$$

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Inputseitig existiert eine strukturinduzierte Abhängigkeit (Abbildung 4-9). Eine Anbindung zusätzlicher Prozesse durch Inputrelationen macht deshalb in jedem Fall die Korrektur des Gleichungssystems notwendig. Die Anbindung einer beliebigen Anzahl von Prozessen (y Prozesse) durch Outputrelationen kann dagegen einfach ohne Korrektur des Gleichungssystems vorgenommen werden.

Nach der Strukturanpassung erfolgt die Parametrisierung des Moduls. Nach Tabelle 4-6 beträgt sein Freiheitsgrad $2+y$. Zunächst ist die Angabe der NaOH-Konzentrationen in der Prozesslösung und in der frischen Natronlauge erforderlich. Weiterhin sind y extensive Zielgrößen (Outputs) zu quantifizieren. Dies kann sowohl durch die Belegung unabhängiger Variablen oder durch die Erzeugung symmetrischer Outputrelationen zu nachgelagerten Prozessen erfolgen.

Die Konzentration der Natronlauge ist als transitiver Bestandteil einer symmetrischen Inputrelation eigentlich nicht parametrisierbar (vgl. Kapitel 2.5.4). Änderungen dieser Zielgröße haben ja prinzipiell Auswirkungen auf vorgelagerte Prozesse (z.B. auf Herstellung und Transport des Betriebsstoffs). *Sodium Hydroxide* markiert jedoch eine Schnittstelle zwischen Kern- und Mantelsystem. Da intensive Zustandsgrößen innerhalb des stochastischen Modellkonzepts des Mantelsystems (*Black Box Modelle*, Kapitel 2.4.3) nicht berücksichtigt werden, erfolgt die Parametrisierung solcher Zielgrößen per Definition auf der Ebene des Kernsystems.

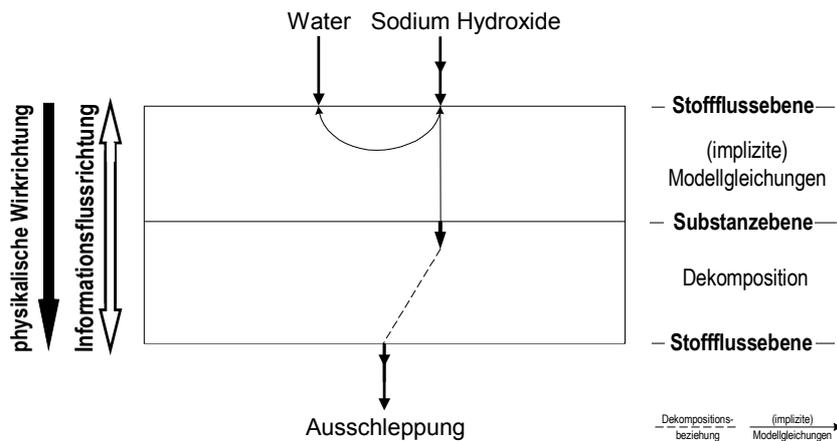


Abbildung 4-9: Qualitatives Schema des Moduls *basisch Waschen* mit $y=1$

Tabelle 4-6: Kenngrößen des Moduls *basisch Waschen*

| Modul <i>basisch Waschen</i> | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| 2 | y | 3 | 1 | 0 | $3 + 3 + 2 + (y - 1) = 7 + y$ | 4 | $3 + y$ | 1 | $2 + y$ |

y Anzahl beliebig unter Berücksichtigung der Zusammensetzung

Tabelle 4-7: Phänomenologische Kenngrößen

| Modul <i>basisch Waschen</i> | | | | | |
|------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 2 | $\{H_2O, NaOH\}$ | 2 | 2 | 2 | 0 |

4.3.2 Mischen mit chemischem Stoffumsatz

1. Prozessbeschreibung: Im Prozess *basisch Spülen* (Tabelle 4-8) reagiert Schwefelsäure mit Natronlauge zu Natriumsulfat (Na_2SO_4) und Wasser. Inputs und Reaktionsprodukte vermischen vollständig.

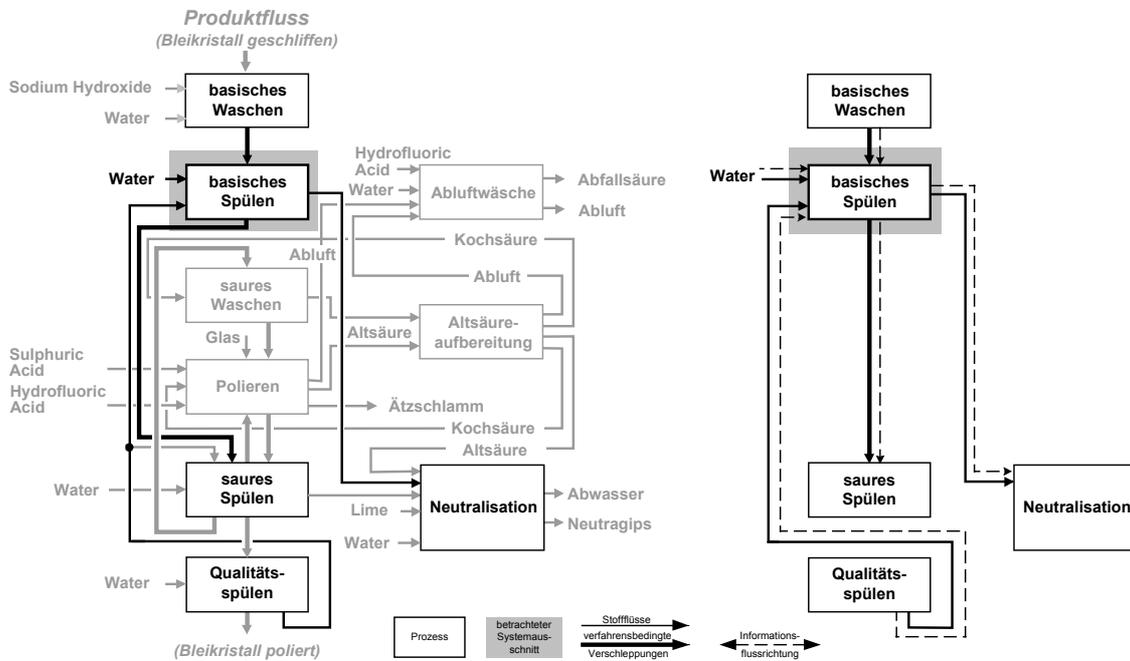


Abbildung 4-10: Prozess *basisches Spülen* in kernsystemarem Zusammenhang

Tabelle 4-8: Mischen mit chemischen Stoffumsatz (*basisches Spülen*)

| Prozess: basisches Spülen | | INPUT | | OUTPUT | |
|--|----------------|-----------------------|--|---------------|-----------------------|
| Water: River | | 240000,000 kg | Überlauf in Neutralisation | | 2464950,000 kg |
| H2O | 100,000 Gew.-% | 240000,000 kg | H2O | 99,029 Gew.-% | 2441023,480 kg |
| Einschleppung aus basisch Waschen | | 290000,000 kg | Na2SO4 | 0,403 Gew.-% | 9944,114 kg |
| H2O | 93,000 Gew.-% | 269700,000 kg | NaOH | 0,567 Gew.-% | 13982,407 kg |
| NaOH | 7,000 Gew.-% | 20300,000 kg | Ausschleppung nach sauer Spülen | | 90300,000 kg |
| Überlauf aus Qualitätsspülen | | 2025250,000 kg | H2O | 99,029 Gew.-% | 89423,485 kg |
| H2O | 99,649 Gew.-% | 2018132,143 kg | Na2SO4 | 0,403 Gew.-% | 364,289 kg |
| H2SO4 | 0,351 Gew.-% | 7117,857 kg | NaOH | 0,567 Gew.-% | 512,226 kg |
| MASSE INPUT | | 2555250,000 kg | MASSE OUTPUT | | 2555250,000 kg |

Tabelle 4-9: Kenngrößen des Prozessmodells *basisch Spülen* (Tabelle 4-8)

| Prozess <i>basisch Spülen</i> | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|--|
| n | m | P | z | p | |
| | | | | | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ |
| | | | | | $G_0 = I + P \quad V = V_0 - G_0 \quad F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1) \quad G = V - F$ |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 0 | $4 + 5 + 3 + 1 = 13 \quad 5 \quad 8 \quad 5 + 1 = 6 \quad 2$ |

2. Kenngrößen des Modells: Die Anzahl der Inputs und Outputs beträgt fünf, wobei $P = 4$ Phasen unterschieden werden (Tabelle 4-9). Eine Phase am Output verzweigt sich auf zwei Stoffflüsse, so dass $z = 1$ und $v_{z=1} = 2$ gilt. Es liegen keine symmetrischen Relationen vor. Die Informationsverarbeitung auf Prozessebene erfolgt in physikalischer Wirkrichtung.

3. Funktionale Abhängigkeiten: Neben den Massen- und Komponentenbilanzgleichungen liefern $G = 2$ zusätzliche Gleichungen eine geschlossene Lösung der Bilanz (Tabelle 4-9). Die Tatsache, dass $K_{ab} - K_{\cap} = 1$ weist drauf hin, dass eine stöchiometrische Gleichung benötigt wird, die den chemischen Stoffumsatz beschreibt (Tabelle 4-12). Hierüber werden die Konzentrationen des Reaktionsprodukts (Na_2SO_4) und der chemisch nicht umgesetzten Natronlauge in Prozesslösung berechnet. Das Gleichungssystem berücksichtigt nicht das Massenverhältnis der eingetragenen Natronlauge zur Schwefelsäure. Es bildet den stöchiometrischen Natronlaugeüberschuss als Sonderfall ab.

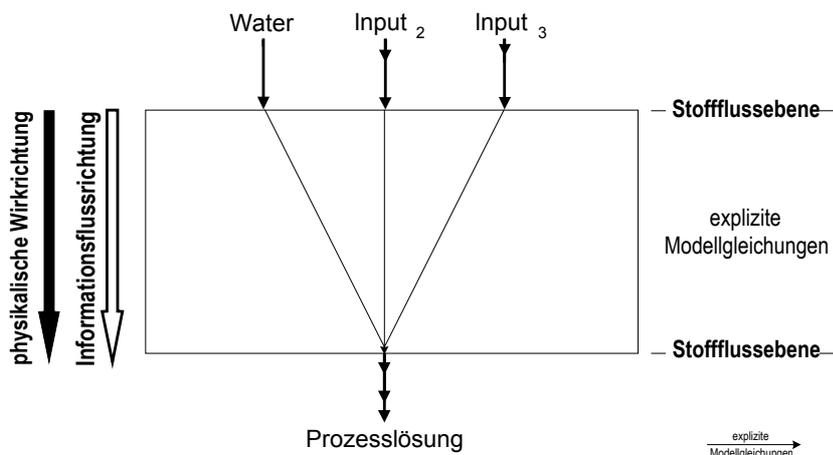


Abbildung 4-11: Qualitatives Schema des Modells *basisch Spülen*

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Nach der Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Modells liegen zwei linear unabhängige, implizite Variablen vor:

$$m_{\text{basischSpülen, NaOH, zu}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{basisch Spülen, i, NaOH}} m_{\text{basisch Spülen, i, zu}}$$

$$m_{\text{basischSpülen, H}_2\text{SO}_4, \text{ zu}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{basisch Spülen, i, H}_2\text{SO}_4} m_{\text{basisch Spülen, i, zu}}$$

Mit den Stoffkonstanten $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ und $M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (Molmassen) können die Konzentration des Reaktionsprodukts und der chemisch nicht umgesetzten Natronlauge in der Prozesslösung berechnet werden. Zwei linear unabhängige, implizite Mischungsgleichungen beschreiben die Grundfunktion allgemeingültig (Anhang). Eine weitere Verallgemeinerung wird durch das Zusammenlegen der Verzweigungen erreicht. Damit verbunden ist die Verringerung der linear unabhängigen, extensiven Zielgrößen V des Moduls (Abbildung 4-12).

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Zur Strukturanpassung kann das Modul durch Inputrelationen mit x Prozessen des Kernsystems verknüpft werden. Es ist zu gewährleisten, dass die durchgesetzte Masse $m_{\text{basischSpülen, zu}}$ durch die Inputs des Moduls

bestimmt ist. Nicht zulässig sind deshalb symmetrische Inputrelationen, die eine Korrektur des Gleichungssystems notwendig machen. Der Freiheitsgrad des Moduls beträgt x . Der effektive, systembezogene Freiheitsgrad beträgt nach Abzug der maximal $x(K_x - 1)$ linear unabhängigen, intensiven Inputvariablen des Moduls null mit $K_x = 2$. Die Parametrisierung des Moduls und eine Anpassung des Gleichungssystems wird erst notwendig, wenn zusätzliche Outputrelationen erzeugt werden.

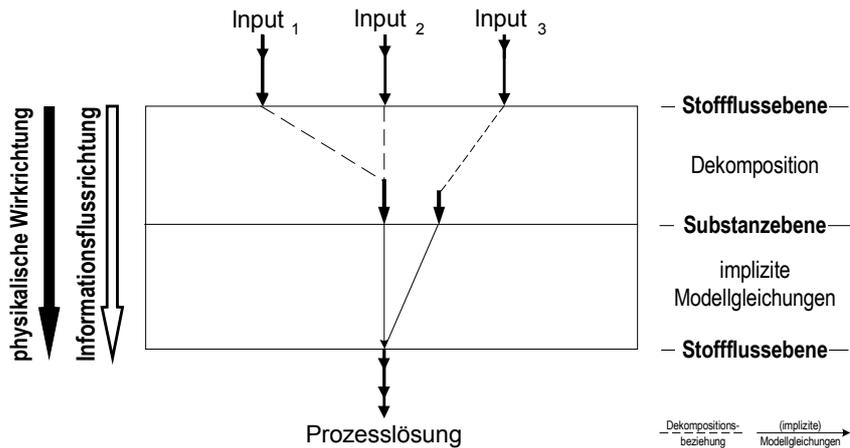


Abbildung 4-12: Qualitatives Schema des Moduls *basisch Spülen* mit $x = 3$

Tabelle 4-10: Kenngrößen des Moduls *basisch Spülen*

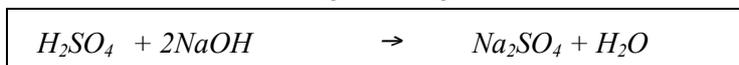
| Modul <i>basisch Spülen</i> | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-------|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| x | 1 | $x+1$ | 0 | 0 | $x+1+2x+3=4+4x$ mit $K_x=2$ | $x+2$ | $2x+2$ | 2 | $2x$ |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-11: Phänomenologische Kenngrößen *basisch Spülen*

| Modul <i>basisch Spülen</i> | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 4 | $\{H_2O, NaOH, H_2SO_4, Na_2SO_4\}$ | 3 | 3 | 2 | 1 |

Tabelle 4-12: Reaktionsgleichungen *basisch Waschen*



4.3.3 Entmischen mit Phasenübergang

1. Prozessbeschreibung: Beim Beispiel der *Altsäureaufbereitung* (Tabelle 4-13) handelt es sich um einen thermischen Trennprozess. Zwei Altsäuren treten in den Bilanzraum ein. Prozessziel ist es, das Gemisch durch Verdampfen von H_2O und HF auf 70 Gew.-% H_2SO_4 aufzukonzrieren. Da es sich um ein thermisches Verfahren handelt, entweicht leicht flüchtige Flusssäure vollständig mit der Gasphase. Die Masse des Konzentrats (Kochsäure) ist abhängig von der Größe bzw. von der Kapazität der Anlage. Wird diese zu niedrig gewählt, entsteht ein Überlauf des Altsäuregemischs in die *Neutralisation*.

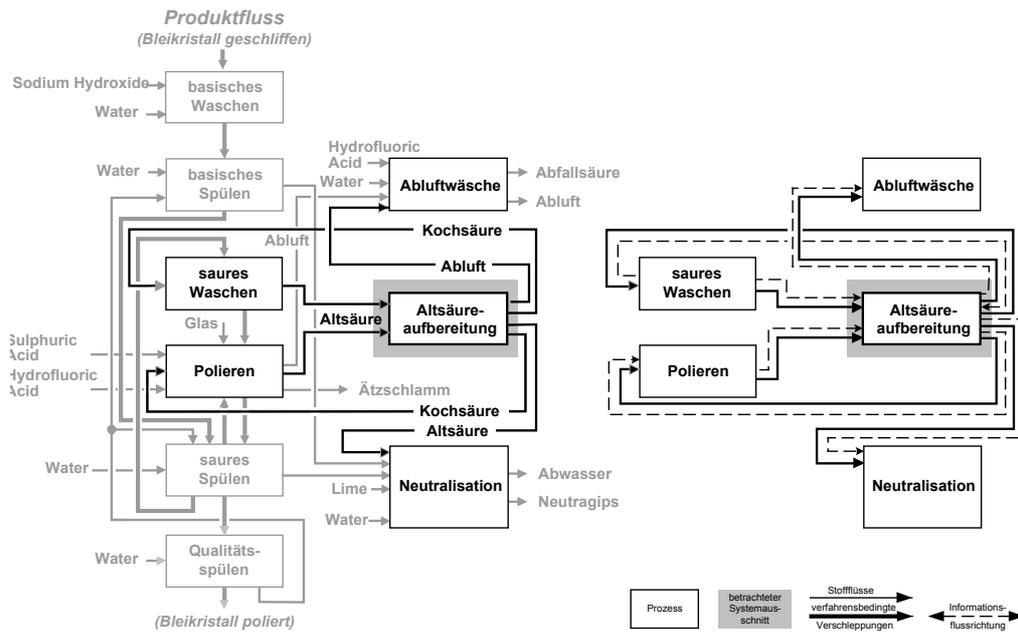


Abbildung 4-13: Prozess Altsäureaufbereitung in kernsystemaren Zusammenhang

Tabelle 4-13: Entmischen mit Phasenübergang (*Altsäureaufbereitung*)

| Prozess: Altsäureaufbereitung | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------|--------|---------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| INPUT | | | | OUTPUT | | | |
| Altsäure aus Polieren | | | | 598777,593 kg | Abluft | | |
| H ₂ O | 35,500 | Gew.-% | 212542,686 kg | H ₂ O | 94,189 | Gew.-% | |
| H ₂ SO ₄ | 63,000 | Gew.-% | 377229,881 kg | HF | 5,811 | Gew.-% | |
| HF | 1,500 | Gew.-% | 8981,664 kg | Überlauf nach Neutralisation | | 219823,8036 kg | |
| Altsäure aus sauer Waschen | | | | 694031,308 kg | H ₂ O | 37,896 | Gew.-% |
| H ₂ O | 39,963 | Gew.-% | 277320,691 kg | H ₂ SO ₄ | 61,389 | Gew.-% | |
| H ₂ SO ₄ | 60,000 | Gew.-% | 416418,802 kg | HF | 0,715 | Gew.-% | |
| HF | 0,037 | Gew.-% | 259,149 kg | Kochsäure nach Polieren | | 135832,277 kg | |
| MASSE INPUT | | | | 1292808,901 kg | H ₂ O | 30,000 | Gew.-% |
| | | | | | H ₂ SO ₄ | 70,000 | Gew.-% |
| | | | | | Kochsäure nach sauer Waschen | | 805167,723 kg |
| | | | | | H ₂ O | 30,000 | Gew.-% |
| | | | | | H ₂ SO ₄ | 70,000 | Gew.-% |
| MASSE OUTPUT | | | | | MASSE OUTPUT | | 1292808,901 kg |

Tabelle 4-14: Kenngrößen des Prozessmodells *Altsäureaufbereitung*

| Prozess Altsäureaufbereitung | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|-----------------|--|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - I) + \sum_p (v_p - I)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - I) + \sum_p (v_p - I)$ | $G = V - F$ |
| 2 | 4 | 5 | 1 | 0 | $5+6+7+1=19$ | 6 | 13 | $6+1=7$ | 6 |

2. Kenngrößen des Modells: Der Prozess hat zwei Inputs, vier Outputs und fünf Phasen (Tabelle 4-14). Eine Phase verzweigt sich auf zwei Stoffflüsse, so dass $z = 1$ und $v_{z=1} = 2$ gilt. Drei Substanzen werden berücksichtigt und $\alpha_K = \{H_2O, H_2SO_4, HF\}$. Von den 19 Zielgrößen des Prozesses sind 13 linear unabhängig. Sechs Konsistenzbedingungen sind bekannt. Es fehlen $G = 6$ linear unabhängige Gleichungen, die den Prozess determinieren. Eine symmetrische Outputrelation liegt vor (Kochsäure 2, Abbildung 4-13).

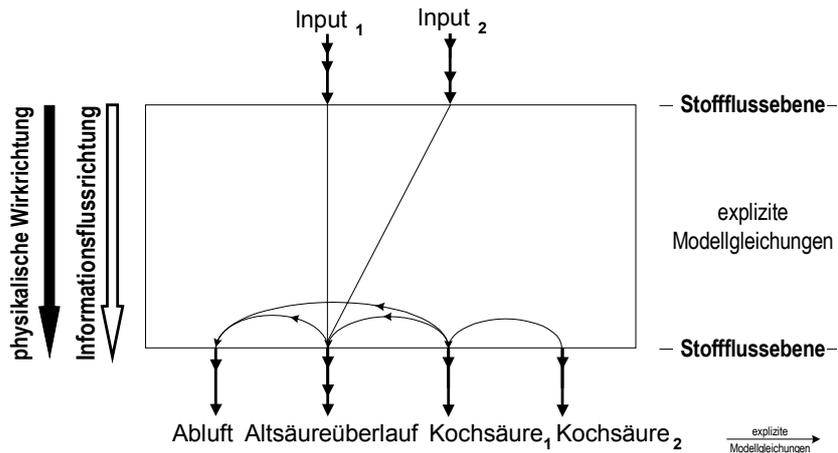


Abbildung 4-14: Qualitatives Schema des Prozessmodells *Altsäureaufbereitung*

3. Funktionale Abhängigkeiten: Nicht alle Outputs können über die Inputs des Modells berechnet werden. Die Masse der produzierten Kochsäure stellt einen Parameter des Modells dar und ersetzt eine funktionale Abhängigkeit. Lediglich fünf linear unabhängige Zielgrößen werden berechnet. Der effektive Freiheitsgrad des Modells beträgt acht. Dies sind die Masse der Abluft, die Konzentration einer Komponente der Abluft, der Überlauf in die Neutralisation und zwei Konzentrationen des Altsäuregemischs. Alle Modellgleichungen beruhen auf Mischungsgleichungen, die sich auf extensive Outputvariablen des Modells beziehen (Abbildung 4-14). Hieraus resultierend, strukturinduzierten Abhängigkeiten, die, soweit möglich, im Zuge der Verallgemeinerung und Modularisierung zu beseitigen sind.

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Die Verallgemeinerung und Modularisierung erfolgt mit dem Ziel, die Flexibilität des Modells zu erhöhen. Dazu werden die Grundoperation *Mischen* ausgegliedert und Verzweigungen beseitigt. In einem neu zu definierenden Prozess *Mischen vor Altsäureaufbereitung* werden Altsäuren unterschiedlicher Herkunft und Qualität zusammengeführt. Ein Teil des Gemischs wird im Prozess *Altsäureaufbereitung* auf 70 Gew.-% H_2SO_4 aufkonzentriert. Der Rest des Gemischs fließt in die Neutralisation (Abbildung 4-14).

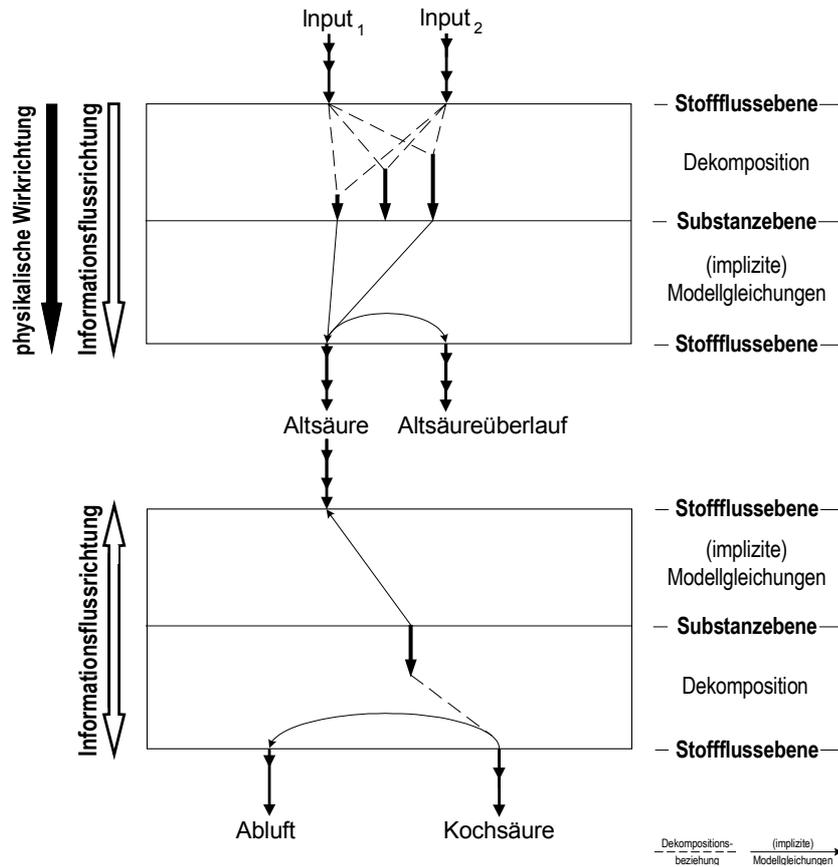


Abbildung 4-15: Qualitatives Schema des Moduls *Altsäureaufbereitung* mit $x=2$ und $y=1$

Im Prozess *Mischen vor Altsäureaufbereitung* wird der *Altsäureüberlauf* über die triviale Massenbilanzgleichung bestimmt. Die Zusammensetzung der Altsäure kann durch zwei implizite Mischungsgleichungen berechnet werden (siehe Anhang). Die Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Prozessmodells liefert hierfür zwei linear unabhängige, implizite Inputvariablen (Abbildung 4-15):

$$m_{\text{Altsäureaufbereitung}, H_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Altsäureaufbereitung}, i, H_2SO_4} m_{\text{Altsäureaufbereitung}, i, zu}$$

$$m_{\text{Altsäureaufbereitung}, HF, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Altsäureaufbereitung}, i, HF} m_{\text{Altsäureaufbereitung}, i, zu}$$

Das Gleichungssystem des Prozessmodells *Altsäureaufbereitung* basiert auf einer linear unabhängigen, impliziten Outputvariable:

$$m_{\text{Altsäureaufbereitung}, H_2SO_4, ab} = \sum_{j=1}^m c_{\text{Altsäureaufbereitung}, j, H_2SO_4} m_{\text{Altsäureaufbereitung}, j, ab}$$

Die Masse der durchgesetzten Altsäure stellt eine symmetrische Relation dar, die als fester Bestandteil des Moduls von Strukturanpassungen nicht betroffen ist. Sie kann durch eine implizite Modellgleichung berechnet werden, die keine strukturinduzierten Abhängigkeiten enthält. Die Masse der *Abluft* wird über den Massenerhaltungssatz berechnet.

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Zur Strukturanpassung kann das Modul mit beliebig vielen Prozessen des Kernsystems verknüpft werden. Die Erzeugung von Inputrelationen beliebiger Zusammensetzung (*Altsäuren*) und Outputrelationen definierter Zusammensetzung (Kochsäure) erfordern keine Anpassung des Gleichungssystems. Nach der Strukturanpassung erfolgt die Parametrisierung des Moduls durch die Angabe der Masse und der Konzentration der Kochsäure. Auch symmetrische Outputrelationen können zu diesem Zweck erzeugt werden.

Tabelle 4-15: Kenngrößen des Moduls *Altsäureaufbereitung* (Abbildung 4-15)

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| Prozess <i>Mischen vor Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | |
| | x | 2 | $x+1$ | 1 | 0 | $x+1+3x+3+1 = 4x+5$ mit $v_{z=1}=2, K_x=3$ | $x+2$ | $3x+3$ | 2 | $3x+1$ |
| Prozess <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | |
| | 1 | $y+1$ | 3 | 1 | 0 | $3+3+4+(y-1)=9+y$ mit $v_{z=1}=y, K_x=3$ | 4 | $5+y$ | 2 | $3+y$ |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $x+3+3x+7+(1+y-1) = 4x+10+y$ mit $v_{z=1}=(1+y), K_x=3,$ | $\sum -r$ | $V=V_0-G_0$ | Σ | $F=V-G$ |
| 1 | x | $y+2$ | $x+3$ | 1 | 0 | | $x+5$ | $3x+5+y$ | 4 | $3x+1+y$ |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

y : Anzahl beliebig unter Berücksichtigung der Zusammensetzung

Tabelle 4-16: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Altsäureaufbereitung*

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 3 | $\{H_2O, HF, H_2SO_4\}$ | 3 | 3 | 3 | 0 |

4.3.4 Mischen mit chemischem Stoffumsatz und Phasenübergang

1. Prozessbeschreibung: Im Prozess *Polieren* (Tabelle 4-17) finden Vermischungsvorgänge und chemische Reaktionen statt. Das Glas reagiert mit Schwefelsäure und Flusssäure. Die Reaktionsprodukte gehen in Lösung, fallen als Ätzschlamm aus oder entweichen mit leicht flüchtigem HF, das verdunstet. Die Abluft wird abgesaugt. Überschüssige Poliersäure (*Altsäure*) fließt in Tagesbehälter um aufbereitet oder neutralisiert zu werden.

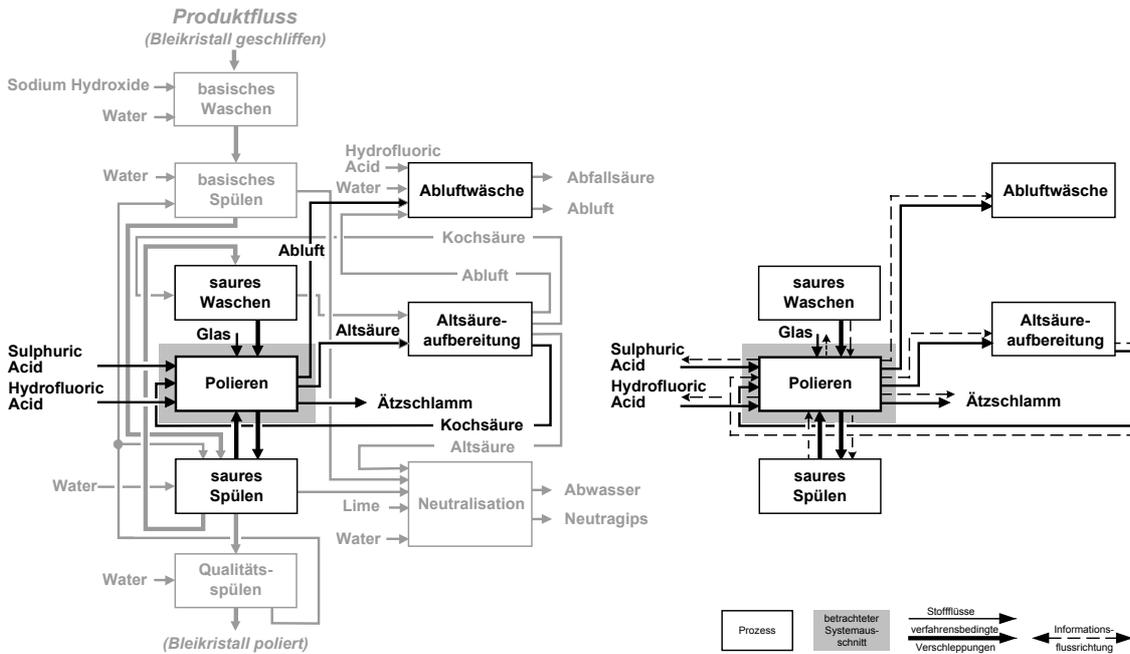


Abbildung 4-16: Prozess *Polieren* in kernsystemaren Zusammenhang

Tabelle 4-17: Mischen mit chemischen Stoffumsatz und Phasenübergängen

| Prozess: Polieren | | | | | |
|--|--------------|-----------------------|--|--------------|-----------------------|
| INPUT | | | OUTPUT | | |
| Glas | | 132000,000 kg | Abluft | | 176713,069 kg |
| K2O | 10,23 Gew.-% | 13503,600 kg | HF | 32,58 Gew.-% | 57578,039 kg |
| Na2O | 4,20 Gew.-% | 5544,000 kg | SiF4 | 67,42 Gew.-% | 119135,030 kg |
| PbO | 22,80 Gew.-% | 30096,000 kg | Altsäure | | 598777,593 kg |
| SiO2 | 62,70 Gew.-% | 82763,997 kg | H2O | 35,50 Gew.-% | 212542,686 kg |
| Hydrofluoric Acid (HF, 76%) | | 253000,000 kg | H2SO4 | 63,00 Gew.-% | 377229,881 kg |
| H2O | 24,00 Gew.-% | 60719,999 kg | HF | 1,50 Gew.-% | 8981,664 kg |
| HF | 76,00 Gew.-% | 192279,998 kg | Na2SO4 | 0,00 Gew.-% | 23,363 kg |
| Sulphuric Acid (H2SO4, 96%) | | 413127,992 kg | Ausschleppung nach sauer Spülen | | 404027,145 kg |
| H2O | 4,00 Gew.-% | 16525,119 kg | H2O | 35,50 Gew.-% | 143413,875 kg |
| H2SO4 | 96,00 Gew.-% | 396602,864 kg | H2SO4 | 63,00 Gew.-% | 254537,099 kg |
| Einschleppung aus sauer Waschen | | 270490,232 kg | HF | 1,50 Gew.-% | 6060,407 kg |
| H2O | 39,96 Gew.-% | 108082,355 kg | Na2SO4 | 0,00 Gew.-% | 15,764 kg |
| H2SO4 | 60,00 Gew.-% | 162294,146 kg | Ätzschlamm | | 117487,860 kg |
| HF | 0,04 Gew.-% | 101,000 kg | H2O | 8,52 Gew.-% | 10008,865 kg |
| Na2SO4 | 0,00 Gew.-% | 12,732 kg | H2SO4 | 15,12 Gew.-% | 17764,164 kg |
| Einschleppung aus sauer Spülen | | 92647,568 kg | HF | 0,36 Gew.-% | 422,956 kg |
| H2O | 90,27 Gew.-% | 83635,302 kg | Na2SO4 | 0,00 Gew.-% | 1,100 kg |
| H2SO4 | 9,47 Gew.-% | 8776,483 kg | K2SiF6 | 26,88 Gew.-% | 31577,478 kg |
| HF | 0,23 Gew.-% | 209,389 kg | Na2SiF6 | 14,32 Gew.-% | 16821,512 kg |
| Na2SO4 | 0,03 Gew.-% | 26,395 kg | PbSO4 | 34,81 Gew.-% | 40891,784 kg |
| Kochsäure | | 135832,277 kg | MASSE OUTPUT | | 1297005,667 kg |
| H2O | 30,00 Gew.-% | 40749,685 kg | | | |
| H2SO4 | 70,00 Gew.-% | 95082,592 kg | | | |
| MASSE INPUT | | 1297005,667 kg | | | |

Tabelle 4-18: Kenngrößen des Prozessmodells *Polieren*

| Prozess <i>Polieren</i> | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|-----------------|--|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_b = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G = V - F$ |
| 6 | 4 | 9 | 1 | 1 | $9 + 18 + 13 + 1 + 1 = 42$ | 10 | 32 | $18 + 1 + 1 = 20$ | 12 |

2. Kenngrößen des Modells: Sechs Inputs, vier Outputs und $P=9$ Phasen werden unterschieden. Der Ätzenschlamm enthält neben seinen festen Bestandteilen Reste von Altsäure. Somit enthält er zwei Phasen und $p = 1$ bzw. $v_{p=1} = 2$. Die Altsäure verteilt sich auf zwei Outputs und es gilt $z = 1$ bzw. $v_{z=1} = 2$. Die Anzahl der linear abhängigen und unabhängigen Zielgrößen des Modells beträgt 42. Zehn Konsistenzbedingungen können aufgestellt werden. Bei einem Freiheitsgrad von 20 sind für eine geschlossene Lösung insgesamt zwölf linear unabhängige Gleichungen aufzustellen (Tabelle 4-18). Es existieren drei symmetrische Inputrelationen (*Glas, Hydrofluoric Acid, Sulphuric Acid*).

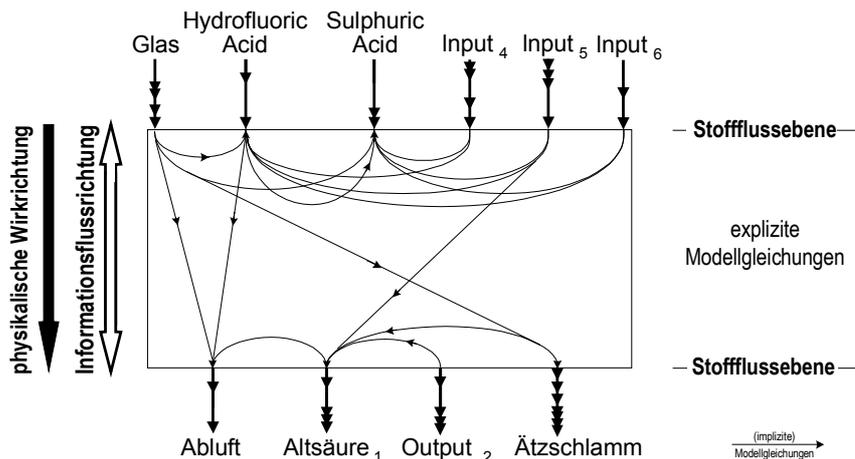


Abbildung 4-17: Modellschema des Prozesses Polieren

3. Funktionale Abhängigkeiten: Die Konsistenzbedingungen und elf Modellgleichungen legen den Prozess fest (siehe Anhang). Wieder muss eine funktionale Abhängigkeit durch einen Parameter ersetzt und der Freiheitsgrad des Modells um eins erhöht werden. Die Masse verdunsteter Flusssäure kann nicht direkt gemessen oder auf analytischem Weg berechnet werden. Es liegen keine Angaben zur effektiven Badoberfläche und zum Dampfdruck der Flusssäure in der Poliersäure vor. Wird die Gesamtmasse der Abluft geschätzt, kann der Flusssäureverbrauch berechnet und mit erhobenen Daten abgeglichen werden. Außerdem werden der Schwefelsäurebedarf, die sieben Teilmassen der festen und der flüssigen Ätzenschlammphase, die SiF_4 -Teilmasse in der Abluft und die Na_2SO_4 -Konzentration in der Prozesslösung berechnet. Die Dekomposition der

unabhängigen extensiven Zielgrößen des Prozessmodells liefert sechs implizite Inputvariablen:

$$m_{\text{Polieren}, K_2O, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, K_2O} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, Na_2O, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, Na_2O} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, PbO, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, PbO} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, SiO_2, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, SiO_2} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, Na_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, Na_2SO_4} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, SiF_4, ab} = \sum_{j=1}^m c_{\text{Polieren}, j, SiF_4} m_{\text{Polieren}, j, ab}$$

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Ein Großteil der frischen Schwefelsäure wird beim Säurepolieren von Bleikristall zur Kompensation des Reaktionswassers und eingetragener Prozesslösungen verwendet. Dieses Phänomen beschreiben Mischungsgleichungen, in denen fünf der sechs Inputs verknüpft sind (Abbildung 4-17). Diese strukturinduzierten Abhängigkeiten komplizieren das Gleichungssystem und erschweren die Anpassungsmodellierung. Die Anzahl der impliziten Variablen des Modells kann erhöht und die Anzahl der Zielgrößen verringert werden, wenn die Grundoperation *Mischen* ausgegliedert wird. Im Prozess *Mischen vor Polieren* (Abbildung 4-18) vermischen kernsystemare Prozesslösungen. Die Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Prozessmodells liefert mit $\alpha_{\text{Mischen vor Polieren}, K} = \{H_2O, H_2SO_4, HF, Na_2SO_4\}$ drei linear unabhängige, implizite Inputvariablen:

$$m_{\text{Mischen vor Polieren}, H_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Mischen vor Polieren}, i, H_2SO_4} m_{\text{Mischen vor Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Mischen vor Polieren}, HF, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Mischen vor Polieren}, i, HF} m_{\text{Mischen vor Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Mischen vor Polieren}, Na_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Mischen vor Polieren}, i, Na_2SO_4} m_{\text{Mischen vor Polieren}, i, zu}$$

Der Prozess *Mischen vor Polieren* in Abbildung 4-18 ist durch fünf Konsistenzbedingungen und $(K_{\text{Mischen vor Polieren}} - 1) = 3$ implizite Mischungsgleichungen bestimmt (vgl. Tabelle 4-19). Das Gleichungssystem des Prozesses enthält keine strukturinduzierten Abhängigkeiten. Alle Information werden in physikalische Wirkrichtung verarbeitet.

Im Prozess *Polieren* finden Vermischungsvorgänge, chemische Reaktionen und Phasenübergänge statt. Die Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Prozessmodells *Polieren* liefert sechs implizite Input- und Outputvariablen, mit deren Hilfe die funktionalen Abhängigkeiten formuliert werden können:

$$m_{\text{Polieren}, K_2O, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, K_2O} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, Na_2O, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, Na_2O} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, PbO, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, PbO} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, SiO_2, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, SiO_2} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, Na_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Polieren}, i, Na_2SO_4} m_{\text{Polieren}, i, zu}$$

$$m_{\text{Polieren}, SiF_4, ab} = \sum_{j=1}^m c_{\text{Polieren}, j, SiF_4} m_{\text{Polieren}, j, ab}$$

Die Teilmasse der verdunsteten Flusssäure in der Abluft ist unbekannt und muss in der Phase der Modellvalidierung ermittelt werden. Die Gesamtmasse der Abluft ist ein Validierungsparameter des Modells. Eine Teilmasse der Abluft (SiF_4) kann durch eine der impliziten Modellgleichungen berechnet werden. Die Gesamtmasse des Ätzeschlammes und die Teilmassen der festen Ätzeschlammphase werden über implizite Modellgleichungen berechnet. Die Konzentrationen von drei Komponenten der flüssigen Ätzeschlammphase werden über die Restfeuchte des Ätzeschlammes, die einen Parameter des Modells darstellt, ermittelt. Die Masse an zugesetzter Flusssäure kann über eine implizite Modellgleichung berechnet werden, wogegen die Gleichung zur Berechnung des Schwefelsäurebedarfs strukturinduzierte Abhängigkeiten enthält. Weiterhin kann die Na_2SO_4 -Konzentration in der Altsäure über eine implizite Gleichung berechnet werden.

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Das Modul *Polieren* kann einfach angepaßt werden. Drei Inputs (*Glas, Hydrofluoric Acid, Sulphuric Acid*) und drei Outputs (*Abluft, Altsäure, Ätzeschlamm*) sind zwingend erforderlich. Werden im Prozess *Mischen vor Polieren* zusätzliche Inputs erzeugt, müssen die Gleichungssysteme des Moduls auf Prozessebene nicht modifiziert werden (Abbildung 4-18). Die Schwefelsäure- bzw. die Flusssäurekonzentrationen der Betriebsstoffe und der Poliersäure (*Altsäure*) sind Parameter des Modells. Gleiches gilt für die Zusammensetzung des Substrats, den Glasabtrag und die Restfeuchte des Ätzeschlammes.

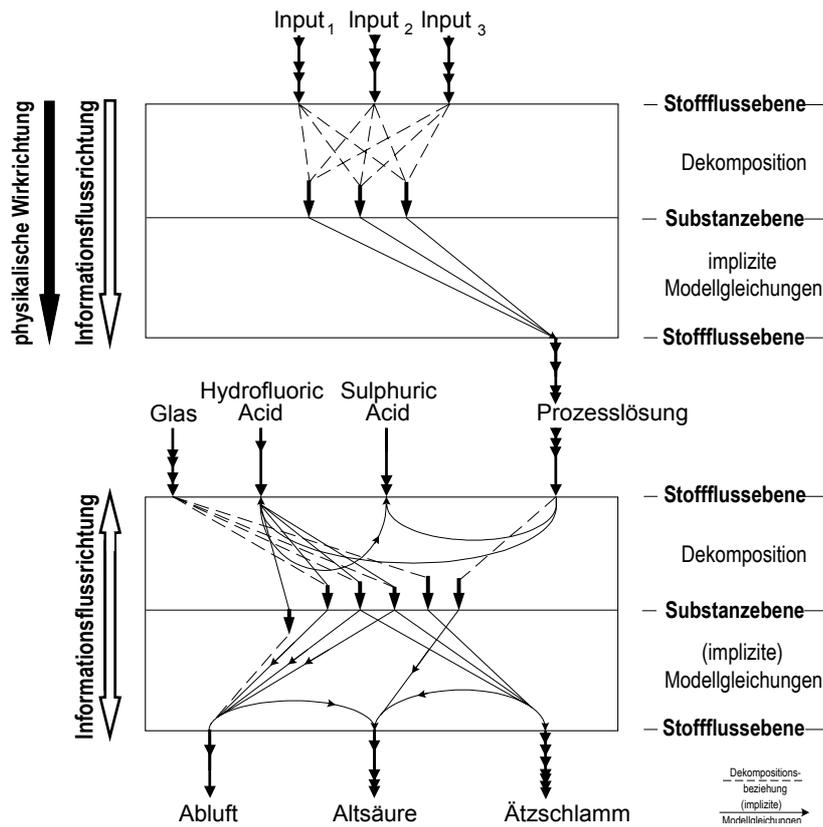


Abbildung 4-18: Modellschema des Moduls *Polieren* in kernsystemarer Anbindung mit $x=3$

Tabelle 4-19: Kenngrößen des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|---|---------------|-----------------|--------|-------------|--|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ | |
| Prozess <i>Mischen vor Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
| | x | 1 | $x+1$ | 0 | 0 | $x+1 + 4x+4 = 5x+5$ mit $K_x=4$ | $x+2$ | $4x+3$ | 3 | $4x$ | |
| Prozess <i>Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 7 | 0 | 1 | $7+12+13+1=33$ mit $v_p=1=2$ | 8 | 25 | 11 | 14 | |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $x+7+(4x+8)+17+1=5x+33$ mit $K_x=4, v_p=1=2$ | $\sum -r$ | $V=V_0-G_0$ | \sum | $F=V-G$ | |
| 1 | $x+3$ | $x+3$ | $x+7$ | 0 | 1 | | $x+9$ | $4x+24$ | 14 | $4x+10$ | |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-20: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | |
|-----------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_k | $K_{zu} = \alpha_{k,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{k,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{k,zu} \cap \alpha_{k,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 12 | $\{K_2O, Na_2O, PbO, SiO, H_2O, HF, H_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2SiF_6, K_2SiF_6, SiF_4, PbSO_4\}$ | 8 | 8 | 4 | 4 |

Tabelle 4-21: Integrale Reaktionsgleichungen für das *Polieren*

| | | | |
|---------|------------------|---------------|----------------------|
| SiO_2 | $+ 4 HF$ | \rightarrow | $SiF_4 + 2 H_2O$ |
| Na_2O | $+ SiO_2 + 6 HF$ | \rightarrow | $Na_2SiF_6 + 3 H_2O$ |
| K_2O | $+ SiO_2 + 6 HF$ | \rightarrow | $K_2SiF_6 + 3 H_2O$ |
| PbO | $+ H_2SO_4$ | \rightarrow | $PbSO_4 + H_2O$ |

4.3.5 Mischen und chemischer Stoffumsatz mit Phasenübergang

1. Prozessbeschreibung: In der *Abluftwäsche* wird HF- und SiF₄-haltige Abluft in einem mehrstufigen Verfahren gereinigt. HF- und SiF₄ reagieren dabei zu Hexafluorokieselsäure (H₂SiF₆), die aufkonzentriert und als Abfallsäure entsorgt wird. Um den stöchiometrischen Bedarf an HF zu decken, wird frische Flusssäure dosiert. Ein Flusssäureüberschuß in der Altsäure verhindert außerdem das Auskristallisieren der Hexafluorokieselsäure und gewährleistet die Transportfähigkeit des Abfalls. Die weitgehend von SiF₄ und HF befreite Abluft wird in die Umwelt entlassen.

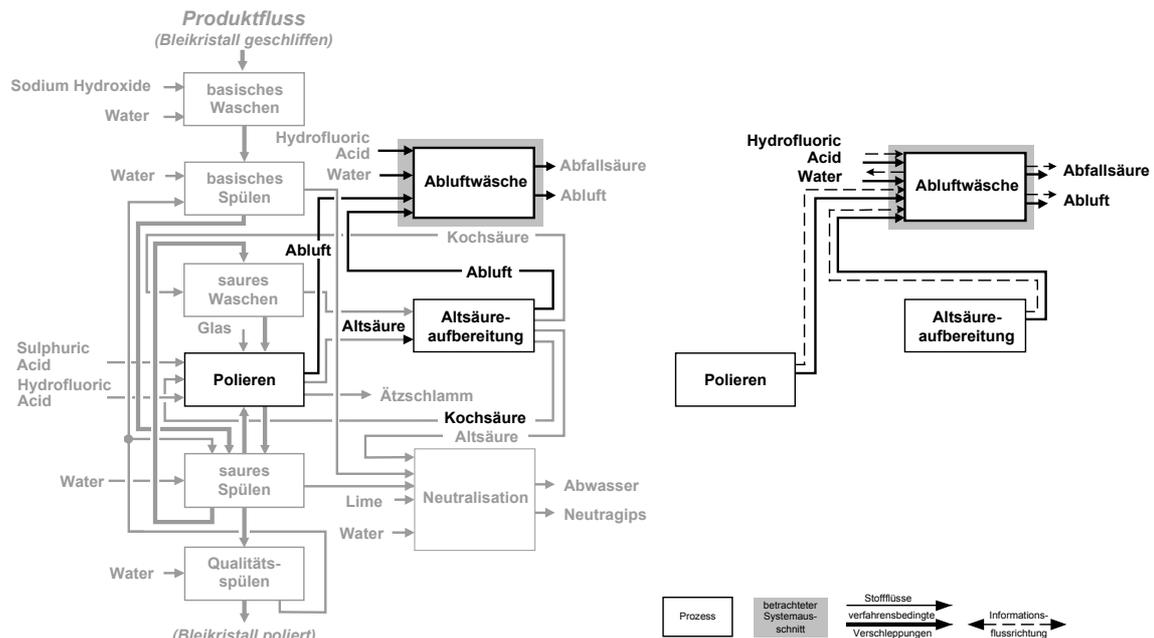


Abbildung 4-19: Prozess *Abluftwäsche* in kernsystemaren Zusammenhang

Tabelle 4-22: Mischen und chemischer Stoffumsatz mit Phasenübergang (*Abluftwäsche*)

| Prozess: Abluftwäsche | | Modell Ist-Zustand | |
|--|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| INPUT | | OUTPUT | |
| Hydrofluoric Acid (HF, 76%) | 21506,376 kg | Abfallsäure | 445791,084 kg |
| H ₂ O | 24,000 Gew.-% 5161,530 kg | H ₂ O | 55,000 Gew.-% 245185,095 kg |
| HF | 76,000 Gew.-% 16344,845 kg | H ₂ SiF ₆ | 37,000 Gew.-% 164942,703 kg |
| Water: River | 2000000,000 kg | HF | 8,000 Gew.-% 35663,286 kg |
| H ₂ O | 100,000 Gew.-% 2000000,000 kg | Abluft | 1884413,458 kg |
| Abluft aus Polieren | 176713,069 kg | HF | 0,006 Gew.-% 115,454 kg |
| HF | 32,580 Gew.-% 57573,118 kg | H ₂ O | 99,989 Gew.-% 1884214,528 kg |
| SiF ₄ | 67,420 Gew.-% 119139,951 kg | MASSE OUTPUT | 2330204,543 kg |
| Abluft aus Altsäureaufbereitung | 131985,098 kg | | |
| H ₂ O | 94,130 Gew.-% 124238,093 kg | | |
| HF | 5,811 Gew.-% 7669,654 kg | | |
| MASSE INPUT | 2330204,543 kg | | |

Tabelle 4-23: Kenngrößen des Prozessmodells *Abluftwäsche*

| Prozess <i>Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|--|-------------|
| <i>n</i> | <i>m</i> | <i>P</i> | <i>z</i> | <i>p</i> | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - l) + \sum_p (v_p - l)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - l) + \sum_p (v_p - l)$ | $G = V - F$ |
| 4 | 2 | 6 | 0 | 0 | $6+7+5=18$ | 7 | 11 | 7 | 4 |

2. Kenngrößen des Modells: Der Prozess hat vier Inputs, zwei Outputs und sechs Phasen. 11 linear unabhängige Zielgrößen sind zu ermitteln. Der natürliche Freiheitsgrad des Modells beträgt sieben. $G=4$ linear unabhängige Gleichungen werden für eine geschlossene Lösung des Gleichungssystems benötigt (Tabelle 4-23).

3. Funktionale Abhängigkeiten: Die Anzahl der Quellterme, die aus der Differenz $K_{ab} - K_{ab,zu}$ hervorgeht, beträgt eins (H_2SiF_6). Die Reaktionsgleichung ist bekannt (Tabelle 4-26). Berechnet werden die Masse der Altsäure und die Masse an frischer Flusssäure, die für die chemische Reaktion und zur Einstellung einer definierten HF-Konzentration in der Abfallsäure benötigt wird. Auch von der HF-Konzentration in der Abluft ist der Flusssäurebedarf abhängig. Der Wasserverbrauch korreliert mit der Abluftmasse, die durch Anwendung der Massenbilanzgleichung ermittelt werden muss. Das Prozessmodell ist stark unterbestimmt, da nicht vier, sondern nur zwei linear unabhängige, nicht triviale Gleichungen bekannt sind. Der effektive Freiheitsgrad des Modells beträgt neun.

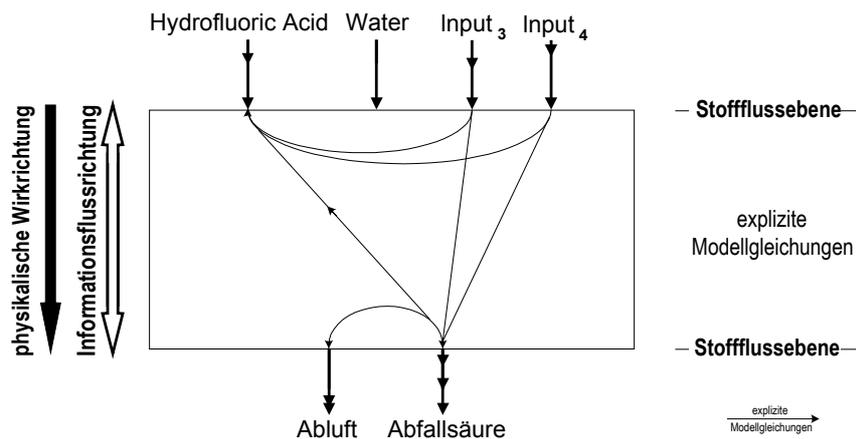


Abbildung 4-20: Qualitatives Modellschema des Prozesses *Abluftwäsche*

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Es existieren zwei strukturinduzierte Abhängigkeiten, da eingetragenes HF in die Bedarfsberechnung für die Flusssäure einfließt. Die Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Modells liefert zunächst nur eine implizite Inputvariable ($m_{Abluftwäsche, SiF_4, zu}$). Nach der Auslagerung der Grundoperation Mischen in einen der *Abluftwäsche* vorgelagerten Prozess werden zusätzliche implizite Variablen angeboten:

$$m_{Mischen\ vor\ Abluftwäsche, SiF_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Mischen\ vor\ Abluftwäsche, i, SiF_4} m_{Mischen\ vor\ Abluftwäsche, i, zu}$$

$$m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, HF, zu}} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, i, HF}} m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, i, zu}}$$

$$m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, H}_2\text{O, zu}} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, i, H}_2\text{O}} m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, i, zu}}$$

SiF₄-, HF- und H₂O-haltige Abluft werden in dem Prozess *Mischen vor Abluftwäsche* zusammengeführt. Das Gemisch bildet den Input des Prozesses *Abluftwäsche*. Im Prozess *Abluftwäsche* existiert eine implizite Inputvariable:

$$m_{\text{Abluftwäsche, SiF}_4, \text{zu}} = \sum_{i=1}^n c_{\text{Abluftwäsche, i, SiF}_4} m_{\text{Abluftwäsche, i, zu}}$$

Über sie kann die Masse der Abfallsäure berechnet werden (Abbildung 4-20). Auch der Flusssäurebedarf ist vom SiF₄-Eintrag abhängig.

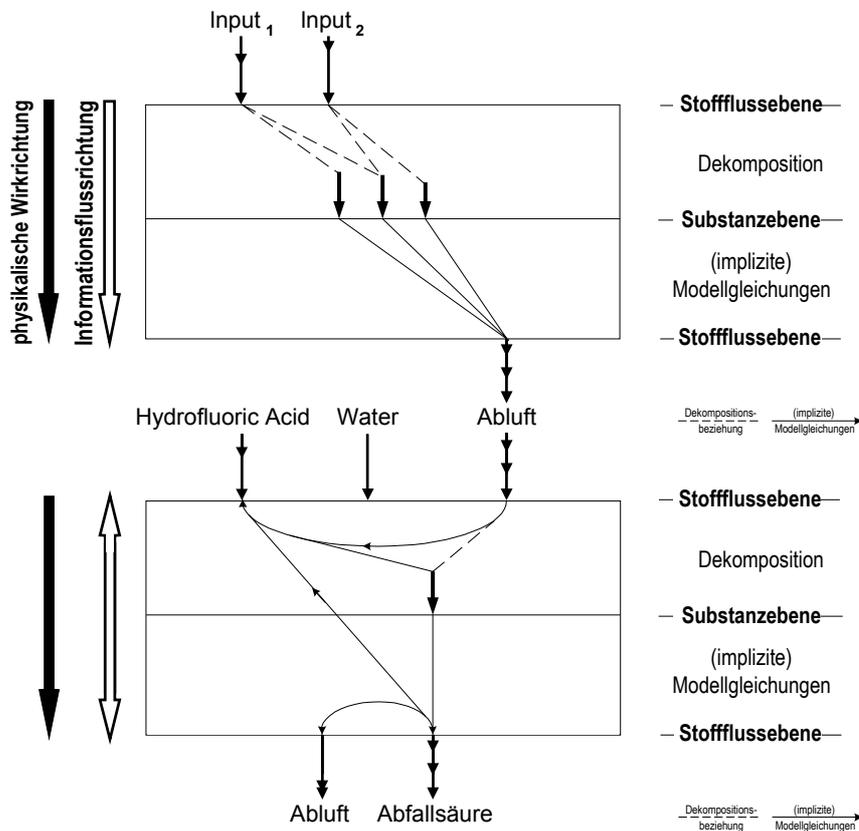


Abbildung 4-21: Modellschema des Moduls *Abluftwäsche* mit $x = 2$

5. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Zur Strukturanpassung kann der Prozess *Mischen vor Abluftwäsche* mit x Inputrelationen (in der Regel kernsystemare Prozessabluft unterschiedlicher Herkunft und Zusammensetzung) ausgestattet werden. Berücksichtigt werden drei Substanzen (SiF₄, HF, H₂O) und $K_x = 3$. Die Korrektur des Gleichungssystems ist nicht notwendig. Zur Parametrisierung sind der Wasserverbrauch,

die HF-Konzentration der Flusssäure (*Hydrofluoric Acid*), die H_2SiF_6 - und HF-Konzentration der Abfallsäure und der Fluorgehalt der Abluft anzugeben. Bei allen Parametern handelt es sich um Prozessdaten, die in der Regel protokolliert werden und gut bekannt sind.

Tabelle 4-24: Kenngrößen des Moduls *Abluftwäsche*

| Modul <i>Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| Prozess <i>Mischen vor Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
| | x | 1 | $x+1$ | 0 | 0 | $x+1 + 3x+3 = 4+ 4x$ mit $K_x = 3$ | $x+2$ | $3x+ 2$ | 2 | $3x$ |
| Prozess <i>Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
| | 3 | 2 | 5 | 0 | 0 | $5+6+5=16$ | 6 | 10 | 2 | 8 |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $x+5+3x+3+8 = 4x+ 16$ mit $K_x = 3$ | $\sum -r$ | $V = V_0 - G_0$ | Σ | $F = V - G$ |
| 1 | $x+2$ | 2 | $x+5$ | 0 | 0 | | $x+7$ | $3x+9$ | 4 | $3x+5$ |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-25: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Abluftwäsche*

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | |
|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_k | $K_{zu} = \alpha_{k,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{k,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{k,zu} \cap \alpha_{k,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 4 | $\{H_2O, HF, SiF_4, H_2SiF_6\}$ | 3 | 3 | 2 | 1 |

Tabelle 4-26: Reaktionsgleichung *Abluftwäsche*



4.3.6 Chemischer Stoffumsatz mit Phasenübergang

1. Prozessbeschreibung: Die *Neutralisation* saurer und basischer Prozesslösungen kann als komplexe Reaktion aufgefaßt werden (Tabelle 4-27). Eingetragene Natronlauge reagiert mit Schwefelsäure. Alle übrigen Substanzen reagieren mit $Ca(OH)_2$ (Kalziumhydroxyd), das mit einer definierten Menge an Frischwasser angesetzt und als Kalkmilch zugesetzt wird. Die Reaktionsprodukte finden sich im Abwasser und im Neutragsips wieder.

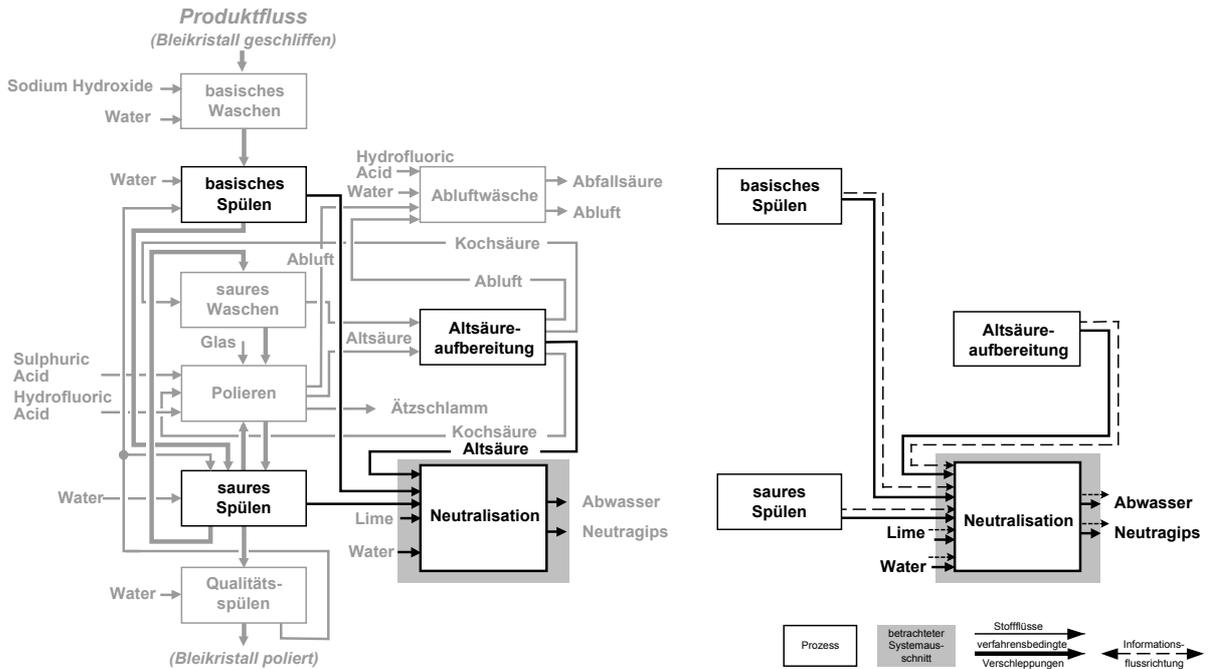


Abbildung 4-22: Prozess *Neutralisation* in kernsystemaren Zusammenhang

Tabelle 4-27: Prozess *Neutralisation*

| Prozess: Neutralisation | | | | | |
|-----------------------------|----------------|---------------|------------------------------------|---------------|---------------|
| INPUT | | | OUTPUT | | |
| Lime (slaked, Ca(OH)2) | 508000,00 kg | | Abwasser | | 6341823,44 kg |
| CaOH2 | 100,000 Gew.-% | 508000,00 kg | H2O | 988,296 g/l | 6267595,58 kg |
| Water: River | 2600000,00 kg | | Na2SO4 | 4,856 g/l | 30796,48 kg |
| H2O | 100,000 Gew.-% | 2600000,00 kg | (w) Ammonia (NH4+, NH3, as N) | 2,002 g/l | 12698,23 kg |
| Überlauf aus sauer Spülen | 2357075,76 kg | | (w) Arsenic (As3+, As5+) | 0,012 g/l | 78,38 kg |
| H2O | 90,273 Gew.-% | 2127791,86 kg | (w) Dissolved Matter (unspecified) | 1,016 g/l | 6441,39 kg |
| H2SO4 | 9,473 Gew.-% | 223285,25 kg | (w) Fluorides (F-) | 0,022 g/l | 136,35 kg |
| HF | 0,226 Gew.-% | 5327,13 kg | (w) Lead (Pb++, Pb4+) | 0,000 g/l | 1,57 kg |
| Na2SO4 | 0,028 Gew.-% | 671,53 kg | (w) Nitrates (NO3-) | 0,470 g/l | 2981,93 kg |
| Überlauf Altsäure | 219823,80 kg | | (w) Sulphates (SO4--) | 3,326 g/l | 21093,54 kg |
| H2O | 37,896 Gew.-% | 83303,84 kg | Neutragsips | | 1808026,12 kg |
| H2SO4 | 61,389 Gew.-% | 134948,69 kg | H2O | 52,380 Gew.-% | 947037,91 kg |
| HF | 0,715 Gew.-% | 1571,27 kg | Na2SO4 | 0,257 Gew.-% | 4653,37 kg |
| Überlauf aus basisch Spülen | 2464950,00 kg | | CaF2 | 0,744 Gew.-% | 13460,50 kg |
| H2O | 99,029 Gew.-% | 2441020,27 kg | CaOH2 | 13,139 Gew.-% | 237557,86 kg |
| Na2SO4 | 0,403 Gew.-% | 9943,61 kg | CaSO4 (mit Kristallwasser) | 33,116 Gew.-% | 598753,96 kg |
| NaOH | 0,567 Gew.-% | 13986,13 kg | (w) Ammonia (NH4+, NH3, as N) | 0,106 Gew.-% | 1918,71 kg |
| MASSE INPUT | 8149849,56 kg | | (w) Arsenic (As3+, As5+) | 0,001 Gew.-% | 11,84 kg |
| | | | (w) Dissolved Matter (unspecified) | 0,054 Gew.-% | 973,30 kg |
| | | | (w) Fluorides (F-) | 0,001 Gew.-% | 20,60 kg |
| | | | (w) Lead (Pb++, Pb4+) | 0,000 Gew.-% | 0,24 kg |
| | | | (w) Nitrates (NO3-) | 0,025 Gew.-% | 450,57 kg |
| | | | (w) Sulphates (SO4--) | 0,176 Gew.-% | 3187,25 kg |
| | | | MASSE OUTPUT | | 8149849,56 kg |

Tabelle 4-28: Kenngrößen des Prozessmodells *Neutralisation*

| Prozess <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|--|---------------|-----------------|--|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 =$ $P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | $F = \sum_{i=1}^n K_i + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G = V - F$ |
| 5 | 2 | 7 | 0 | 1 | $7 + 12 + 21 + 1 = 41$ | 8 | 33 | $12 + 1 = 13$ | 20 |

2. Kenngrößen des Modells: Der Prozess *Neutralisation* hat fünf Inputs, zwei Output und sieben Phasen (Tabelle 4-28). Ein Output (*Neutragsips*) besteht aus einer flüssigen und einer festen Phase, so dass $p = 1$ bzw. $v_{p=1} = 2$ gilt. Die Anzahl der linear abhängigen und unabhängigen Zielgrößen des Modells beträgt 41. Mit acht Konsistenzbedingungen und bei einem Freiheitsgrad von 13 werden 20 linear unabhängige Gleichungen für eine geschlossene Lösung des Modells benötigt. Es existiert eine symmetrische Inputrelation zu einem Prozess des Mantelsystems (*Water*).

3. Funktionale Abhängigkeiten: Drei der insgesamt 15 identifizierten Substanzklassen treten input- und outputseitig auf ($K_{\cap} = 3$). $K_{ab} - K_{\cap} = 9$ Quellterme existieren, zu deren Bestimmung drei Reaktionsgleichungen bekannt sind (Tabelle 4-31). Die Masse des verbrauchten Kalziumhydroxids (*Lime*) stellt eine unabhängige Variable des Modells (Parameter) dar, die mit Daten belegt ist (Abbildung 4-23). Zwar könnte ein stöchiometrischer Bedarf aus den eingetragenen Massen an $NaOH$, H_2SO_4 und HF berechnet werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass sich Kalziumhydroxid bei der Neutralisationsreaktion teilweise mit gebildetem Sulfat überzieht. Seine gewichtsmäßig ausgewiesene Kapazität ist nur teilweise chemisch nutzbar [53]. $Ca(OH)_2$ wird daher nicht vollständig umgesetzt, sondern liegt teilweise unverändert im Neutragsips vor. Die Masse des Frischwasser zum Ansetzen der Kalkmilch wird durch festes Mischungsverhältnis bestimmt. Von den zwölf Teilmassen der Komponenten des Neutragsips können elf berechnet werden, wenn seine Restfeuchte (Modellparameter) und die Konzentrationen von $(K_{Abwasser} - 1) = 8$ Komponenten des Abwassers bekannt sind. Die Na_2SO_4 -Konzentration im Abwasser ist durch die stöchiometrischen Zusammenhänge bestimmt. Die Konzentrationen der verbleibenden sieben Komponenten können nicht auf analytischem Weg hergeleitet werden. Es handelt sich dabei ausschließlich um Elementarflüsse (*Emissionen*), die ökologische Zielgrößen des Modells darstellen und mit Meßdaten belegt sind. Insgesamt ist das Prozessmodell stark unterbestimmt, da an Stelle funktionaler Abhängigkeiten zahlreiche Annahmen treten. $G=13$ linear unabhängige Gleichungen beschreiben die Grundoperation. Der effektive Freiheitsgrad des Modells beträgt 20.

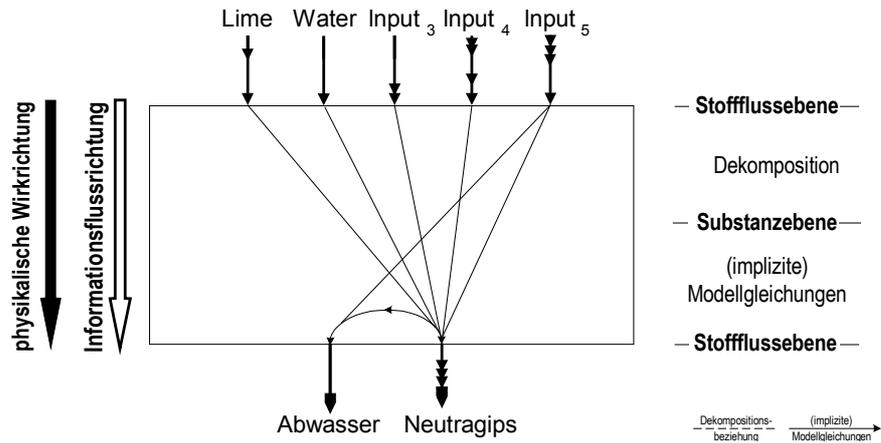


Abbildung 4-23: Qualitatives Schema des Prozessmodells *Neutralisation*

4. Verallgemeinerung und Modularisierung: Die Dekomposition der unabhängigen extensiven Zielgrößen des Modells liefert fünf implizite Inputvariablen):

$$m_{Neutralisation, Ca(OH)_2, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Neutralisation, i, Ca(OH)_2} m_{Neutralisation, i, zu}$$

$$m_{Neutralisation, H_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Neutralisation, i, H_2SO_4} m_{Neutralisation, i, zu}$$

$$m_{Neutralisation, HF, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Neutralisation, i, HF} m_{Neutralisation, i, zu}$$

$$m_{Neutralisation, Na_2SO_4, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Neutralisation, i, Na_2SO_4} m_{Neutralisation, i, zu}$$

$$m_{Neutralisation, NaOH, zu} = \sum_{i=1}^n c_{Neutralisation, i, NaOH} m_{Neutralisation, i, zu}$$

Die Masse des Neutragsips kann über eine implizite Modellgleichung berechnet werden, wenn seine Restfeuchte (Parameter des Modells) bekannt ist (siehe Anhang). Auch die Gleichungen zur Berechnung der Na_2SO_4 -Konzentration im Abwasser und zur Bestimmung der Teilmassen der Komponenten des Neutragsips enthalten keine strukturinduzierten Abhängigkeiten (Abbildung 4-23).

4. Anpassungsmodellierung und Parametrisierung: Zwei Inputs (*Lime*, *Water*) und beide Outputs (*Abwasser*, *Neutragsips*) sind obligat. Die Anbindung zusätzlicher Prozesse durch kernsystemare Inputs wie beispielsweise Altsäuren oder Abwässer aus diversen Spülstufen erfordern keine Anpassung des Gleichungssystems. Dies trifft zu, solange keine neuen phänomenologischen Zielgrößen auftreten. Die Parametrisierung des Moduls erfolgt durch die Angabe des $CaOH_2$ -Verbrauchs, des spezifischen Frischwasserbedarfs, der Restfeuchte und der gemessenen Konzentrationen der sieben Elementarflüsse.

Tabelle 4-29: Kenngrößen des Moduls *Neutralisation*

| Modul Polieren | | | | | | | | | | |
|----------------|-----|---------|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|--|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ | |
| $2 + x$ | 2 | $4 + x$ | 0 | 1 | $4 + x + 2 + 4x + 21 + 1 = 28 + 5x$ | $5 + x$ | $23 + 4x$ | 13 | $10 + 4x$ | |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-30: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Neutralisation*

| Modul Neutralisation | | | | | |
|----------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 12 | { $H_2O, HF, H_2SO_4, NaOH, Na_2SO_4, CaOH_2, CaSO_3, CaF_2, Ammonia, Arsenic, Dissolved Matter, Fluorides, Lead, Nitrates, Sulphates$ } | 6 | 12 | 3 | 9 |

Tabelle 4-31: Reaktionsgleichungen für die *Neutralisation*

| | | |
|----------------------|---------------|--------------------|
| $2 NaOH + H_2SO_4$ | \rightarrow | $Na_2SO_4 + 2H_2O$ |
| $H_2SO_4 + Ca(OH)_2$ | \rightarrow | $CaSO_4 * 2 H_2O$ |
| $2 HF + Ca(OH)_2$ | \rightarrow | $CaF_2 + 2 H_2O$ |

Nach der Strukturanpassung und Parametrisierung besteht die Möglichkeit, den $Ca(OH)_2$ -Umsatz des Prozesses zu berechnen. Diese dimensionslose Kenngröße bildet das Verhältnis zwischen dem stöchiometrischen $Ca(OH)_2$ -Bedarf und dem tatsächlichem Verbrauch ab. Ist sie bekannt, dann kann auch der $Ca(OH)_2$ -Verbrauch über die stöchiometrischen Beziehungen berechnet und der Freiheitsgrad um eins verringert werden (Tabelle 4-32). Die Anwendungsnähe nimmt dabei zu, so dass das Modell nicht mehr unmittelbar auf neue Untersuchungsgegenstände angewendet werden kann.

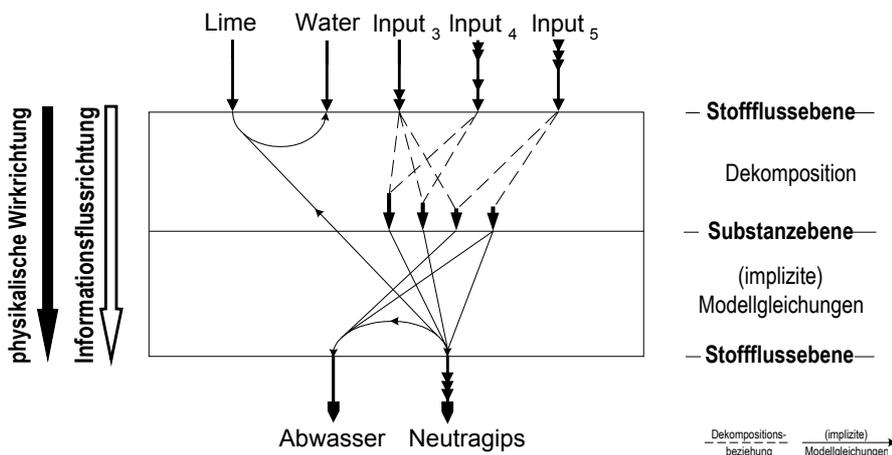


Abbildung 4-24: Qualitatives Schema des Moduls *Neutralisation* nach Teilanpassung

Tabelle 4-32: Kenngrößen des Moduls *Neutralisation* nach Teilanpassung

| Modul Polieren | | | | | | | | | | |
|----------------|-----|---------|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|--|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ | |
| $2 + x$ | 2 | $4 + x$ | 0 | 1 | $4 + x + 2 + 4x + 21 + 1 = 29 + 5x$ mit $K_x = 4$ | $5 + x$ | $24 + 4x$ | 14 | $10 + 4x$ | |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Flexibilität und Anwendungsbreite gleichungsorientierter Sachbilanzmodule

Die in Kapitel 3.2 und Kapitel 4.3 entwickelten tabellarischen Dokumentationselemente für *gleichungsorientierte Sachbilanzmodule* geben schnell Aufschluss über deren Flexibilität und Anwendungsbreite. In Tabelle 5-1 wird der Freiheitsgrad $F = 4x + 10$ des Moduls *Polieren* hergeleitet (vgl. Tabelle 4-19). Er erfasst:

1. die Anzahl der Parameter (10) des Moduls, die
2. mögliche Anzahl der Schnittstellen (x Inputs) und die
3. Anzahl der *impliziten Variablen* (4).

Tabelle 5-1: Freiheitsgrad des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | | | | | | |
|-----------------------|-------|-------|-------|-----|-----|---|---------------|-----------------|------|-------------|
| r | n | m | P | z | P | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| 1 | $x+3$ | $x+3$ | $x+7$ | 0 | 1 | $x+7+(4x+8)+17+1 = 5x+33$ mit $K_x=4, v_{p=1}=2$ | $x+9$ | $4x+24$ | 14 | $4x+10$ |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Zur Strukturanpassung kann die Anbindung beliebig vieler Prozesse durch transitive Inputrelationen erfolgen, wobei vier Substanzklassen (H_2O, H_2SO_4, HF und Na_2SO_4) prinzipielle Berücksichtigung finden. Das Modul kann durch die Belegung von zehn unabhängigen Variablen an ähnlich geartete Untersuchungsgegenstände angepasst werden. Alle qualitativen Ähnlichkeitsmerkmale (berücksichtigte Substanzklassen und phänomenologische Kenngrößen des Moduls) sind in Tabelle 5-2 aufgeführt.

Tabelle 5-2: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | |
|-----------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 12 | $\{K_2O, Na_2O, PbO, SiO_2, H_2O, HF, H_2SO_4, Na_2SO_4, SiF_4, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, PbSO_4\}$ | 8 | 8 | 4 | 4 |

Die Anzahl der impliziten Variablen kann durch wiederholte Anpassungsmodellierung und Verallgemeinerung sukzessive erhöht werden. Auch ist es denkbar, mit einem Modul zwei oder mehr Grundoperationen, die sich phänomenologisch eindeutig trennen lassen, zu erfassen. Beides hat zur Folge, dass die Anwendungsbreite des Moduls bei kontinuierlicher Modellpflege im Laufe der Zeit zunimmt (Abbildung 5-1).

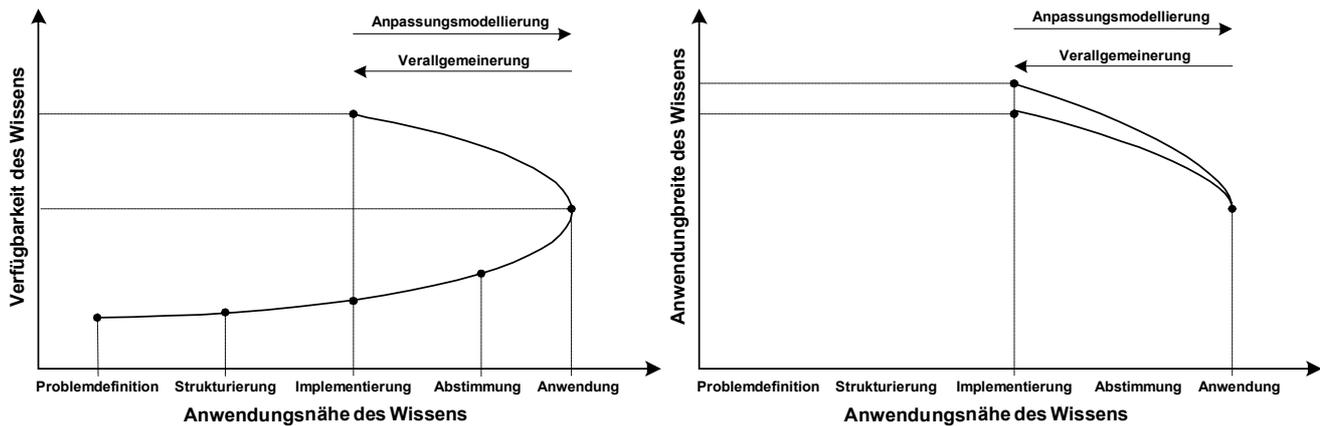


Abbildung 5-1: Verfügbarkeit und Anwendungsbreite des Wissens werden durch wiederholte Anpassungsmodellierung und Verallgemeinerung eines Moduls erhöht.

5.2 Modellgüte

Tatsächlich unterscheiden sich voneinander unabhängig erzeugte, analytische Modelle und die daraus abgeleiteten Module mehr oder weniger stark in phänomenologischer und funktionaler Hinsicht, in ihrer Struktur, ihrem Detaillierungsgrad und dem realisierten Freiheitsgrad. Drei Gütekriterien *analytischer Verteilungsmodelle* werden in diesem Abschnitt diskutiert:

1. Die Güte eines Modells muss sich daran messen lassen, inwieweit es konsistent ist, das heißt in sich geschlossen und in einem definierten Bereich beständig widerspruchsfrei.
2. Ein zweites Kriterium stellt die Adäquanz des Modells, also dessen Eignung zur Bearbeitung einer globalen Aufgabenstellung dar.
3. Adäquanz und Konsistenz müssen vor dem Hintergrund möglicher Fehlerquellen diskutiert werden.

5.2.1 Fehlerarten und Fehlerquellen

Analytische Verteilungsmodelle sind fehlerbehaftet, wobei zwischen zwei *Fehlerarten* unterschieden wird. *Systematische Fehler* sind solche Fehler, die sich im Mittel nicht aufheben und damit auf nicht zufällige, systematische Einflüsse (z.B. Messen mit einem falsch eingestellten Messinstrument, falsche Modellannahmen oder fehlerhafte Gleichungen) zurückzuführen sind. *Systematische Fehler* können aufgedeckt und korrigiert bzw. kompensiert werden.

Selbst bei völliger Ausschaltung aller *systematischen Fehler* erhält man bei mehrmaliger Messung der gleichen physikalischen Größe nie genau übereinstimmende Messergebnisse.

Diese Abweichung bezeichnet man als *zufällige Fehler*. *Zufällige Fehler* gehorchen den Gesetzen der Statistik.

Zwischen zwei *Fehlerquellen* wird unterschieden. Die Datengrundlage als wesentliches Fundament analytischer Verteilungsmodelle ist mit *systematischen* und *zufälligen Fehlern* behaftet, die ihre Ursache in der Messdatenerfassung, -verarbeitung und -interpretation haben. Fehlerquellen bergen beispielsweise die zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Stichprobenentnahmen vorherrschenden Messbedingungen. Bei stationärer Betrachtung und großen Bezugszeiträumen der Datenerhebung werden Unregelmäßigkeiten des Produktionsablaufs wie An- und Abfahrprozesse, Leerlaufzeiten, Wartungen und Reparaturen nivelliert.

Eine weitere Fehlerquelle bergen die Implementierungen analytischer Verteilungsmodelle selbst. Solche *systematischen Modellfehler* resultieren aus einem falschen Modellverständnis, einer ergebnisrelevanten Verkürzung der Realität oder aus fehlerbehafteten Gleichungssystemen.

5.2.2 Modellkonsistenz

Analytischen Verteilungsmodellen liegt in der Regel ein idealisiertes Modellverständnis zu Grunde. Das Modellkonzept bietet allgemeine Spezifikationen, Restriktionen und Konsistenzbedingungen, die es gestatten, individuelle Modellvorstellungen in konsistente Erklärungsmodelle zu überführen. Auf einem geeigneten Abstraktionsniveau sind bei fehlerfreien Implementierungen von den Modellen gleichermaßen ideale Lösungen zu erwarten, die in sich widerspruchsfrei sind.

Die Modellkonsistenz ist ein scharfes Gütekriterium, wobei ausgeglichene Massen-, Komponenten- und Elementbilanzen auf der Ebene einzelner Prozesse Kontrollinstanzen darstellen. Die Modellkonsistenz allein stellt jedoch kein Kriterium dar, das Hinweise zur Abbildungsgenauigkeit eines Modells liefert. Wenn die Massenbilanzgleichung im Zuge der Modellimplementierung konsequent angewendet wird, hat dies zur Folge, dass ausgeglichene Massenbilanzen auf Prozessebene regelrecht erzwungen werden. Fehler, die aus einer Implementierung mangelhafter Erklärungsmodelle resultieren, werden durch ein streng lineares Restglied verdeckt. Anders ausgedrückt: Stoffflüsse, die bereits in qualitativen Erklärungsmodellen nicht erfasst oder vergessen wurden, führen nicht zwingend zu inkonsistenten Massenbilanzen. In gleicher Weise führt die Anwendung der Komponentenbilanzgleichungen zu einer Verschiebung möglicher Unschärfen in ein

Restglied – meist eine Komponente, die zu den phänomenologischen Zielgrößen des Prozesses zählt. Dieses Vorgehen hat jedoch entscheidende Vorteile:

- Die Systematik der Restgliedbildung erleichtert bei konsequenter Anwendung die Implementierung qualitativer Erklärungsmodelle in *gleichungsorientierte, analytische Verteilungsmodelle*.
- Mit Hilfe von Restgliedern wird die Unschärfe abstrakter Modells formal beherrschbar und eine geschlossene Lösung für das Gleichungssystem des Modells gefunden.
- Die Kennzeichnung spezifischer Restglieder ist wichtiger Bestandteil der Modelldokumentation, erhöht das Modellverständnis und ermöglicht die zielgerichtete Korrektur des Gleichungssystems im Zuge einer Anpassungsmodellierung.

Praktisch kommen diese Vorteile in einem modularen Modellkonzept zum Tragen. Die konsequente Anwendung trivialer Bilanzgleichungen bietet grundsätzlich die Möglichkeit, Modelle und Module zu entwickeln, die in neuen Zusammenhängen keine *systematischen Modellfehler* erzeugen. Die Bedeutung des *systematischen Modellfehlers* darf nicht unterschätzt werden. Durch das Konsistenzprinzip wird eine generelle Transparenz und Vergleichbarkeit unterschiedlicher Modelle erreicht. Eine Nachnutzung konsistenter Module kann im Idealfall ohne zeitaufwendige Analysen und Korrekturen des zu Grunde liegenden Gleichungssystems einfach durch Strukturanpassung erfolgen.

5.2.3 Modelladäquanz

Analytische Verteilungsmodelle, wie sie in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehen, liefern eine Fülle von Informationen, die in *allgemeinen Sachbilanzmodulen (Black Box Modelle)* nicht zum Ausdruck kommen. Dennoch muß der gewählte Ansatz nicht für jeden Anwendungsfall das adäquate Modellkonzept darstellen. Die Entscheidung für eine analytische Vorgehensweise zur Sachbilanz bedeutet nicht zuletzt einen höheren zeitlichen Aufwand. Nachfolgend sind einige Kriterien aufgeführt, die für sich allein oder in Kombination Anlass zur Wahl analytischer Modellkonzepte geben:

1. Zielstellung der Studie

Wird eine Sachbilanz mit der Zielstellung einer Systemoptimierung durchgeführt, so ist es zunächst notwendig, die aktuelle Performance des Referenzsystems zu bemessen. In bestimmten Abschnitten der Sachbilanz kommt die Verwendung stochastischer Daten deshalb nicht in Betracht.

2. Art der Optimierungsparameter

Oft bedingt bereits die Auswahl der Optimierungsparameter eine stärkere örtliche Auflösung der Systemzustände. Handelt es sich um qualitative Parameter (*intensive Variablen*), die sich nicht massenproportional verhalten und keine Zielgrößen allgemeiner Sachbilanzmodule darstellen, dann kann auch häufig keine streng lineare Einflußnahme auf das betrachtete System konstruiert werden.

3. Örtliche Präzision der Optimierungsparameter

Je präziser die örtliche Lage der Optimierungsparameter bestimmt ist, desto enger können Prozesse abgegrenzt werden. Eng gezogene Bilanzgrenzen ermöglichen eine stärkere Fokussierung kausaler Aspekte, was in der Modelldetaillierung zum Ausdruck kommt.

4. Vergleichbarkeit konkurrierender Systeme

Der Primärnutzen eines Produktsystems setzt sich aus systembezogenen und aus dem auf den Untersuchungsgegenstand bezogenen Nutzen zusammen [1]. Der auf den Untersuchungsgegenstand bezogene Nutzen kann auch durch verfahrenstechnische Prozessgrößen bestimmt sein. Als Beispiel seien Grenzkonzentrationen genannt, die einen stabilen Produktionsablauf, die Arbeitssicherheit oder die Produktqualität beeinflussen. Sie werden in der funktionellen Einheit nicht explizit berücksichtigt. Die funktionelle Einheit bezieht sich in der Regel auf die Menge eines Zielprodukts mit bestimmten Eigenschaften. Um die Vergleichbarkeit konkurrierender Systeme herzustellen, kann es notwendig sein, solche Prozessgrößen auszuweisen.

5. Datengrundlage

Empirische Daten aus Mess- und Versuchsreihen können nicht unkritisch verwendet werden, sondern müssen in Bezug aufeinander eine plausible Gesamtlösung darstellen. Bei einer unvollständigen und fehlerbehafteten Datengrundlage werden die getroffenen Modellannahmen verhältnismäßig zahlreich und führen insgesamt zu Widersprüchen. Bei einer Verringerung des Freiheitsgrads des Modells werden mehr unbekannte Modellgrößen berechnet. Die verbleibenden Prozessparameter können dann so gewählt werden, dass die Teilergebnisse der Systembilanz in Bezug auf die Meßergebnisse eine befriedigende Gesamtlösung darstellen. Auch dieses Vorgehen setzt für gewöhnlich eine höhere Modelldetaillierung voraus.

5.3 Fehlerabschätzung

Eine Fehlerabschätzung ist nach der Korrektur und Validierung des Modells möglich. Bei der Validierung werden erhobene Daten mit berechneten Daten abgeglichen. Dabei ist es

sinnvoll, einen geeigneten Systemausschnitt isoliert zu betrachten. Voraussetzung ist, dass der gewählte Systemausschnitt nicht stark unterbestimmt ist und der *systematische Modellfehler* - wenn möglich - korrigiert werden kann.

5.3.1 Modellkorrektur

Die Elementbilanzen sind die eigentlichen Indikatoren für systematische Modellfehler. Sie können streng formal aus den Komponentenbilanzen der einzelnen Prozesse abgeleitet werden. Dies soll jedoch nicht darüber hinweg täuschen, dass sich eine Zuordnung von zufälligen und systematischen Modellfehlern in der Praxis schwierig gestalten kann. In besonderen Fällen führt ein kleiner Modellfehler zu Abweichungen in gleichzeitig mehr als einer Elementbilanz, was das Schließen auf die Fehlerursache erschwert. Durch besondere Parameterkombinationen, in denen verschiedene Einflussgrößen ausgeblendet werden, können Fehlerquellen oft lokalisiert und korrigiert werden. Das Ergebnis ist ein Berechnungsmodell, das im Idealfall frei von *systematischen Modellfehlern* ist und ausgeglichene Elementbilanzen liefert.

5.3.2 Abgrenzung des Systemausschnitts zur Validierung

Im Zuge der Validierung des untersuchten Produktionsabschnitts wurden Bilanzen für die Elemente *Silizium* und *Fluor* aufgestellt (Abbildung 5-2). Der Untersuchungsrahmen umfasst nicht das gesamte Modell. Folgende Vorgehensweise zur Abgrenzung des Systemausschnitts wurde angewandt:

1. Identifikation der Prozesse, die unmittelbar mit *Fluor* (z.B. mit fluorhaltige Hilfs- und Betriebsstoffen) beaufschlagt werden (*Polieren, Abluftwäsche*).
2. Identifikation der Prozesse, die unmittelbar mit *Silizium* (z.B. als Bestandteil von Glas) beaufschlagt werden (*Polieren*).
3. Identifikation solcher Prozesse, die ausgehend von den in 1. und 2. identifizierten Prozessen mit *Fluor* oder *Silizium* beaufschlagt werden (*sauer Spülen, Altsäureaufbereitung*).
4. Abbruch nach Identifikation der Prozesse, die *Fluor* oder *Silizium* emittieren (*Abluftwäsche*)

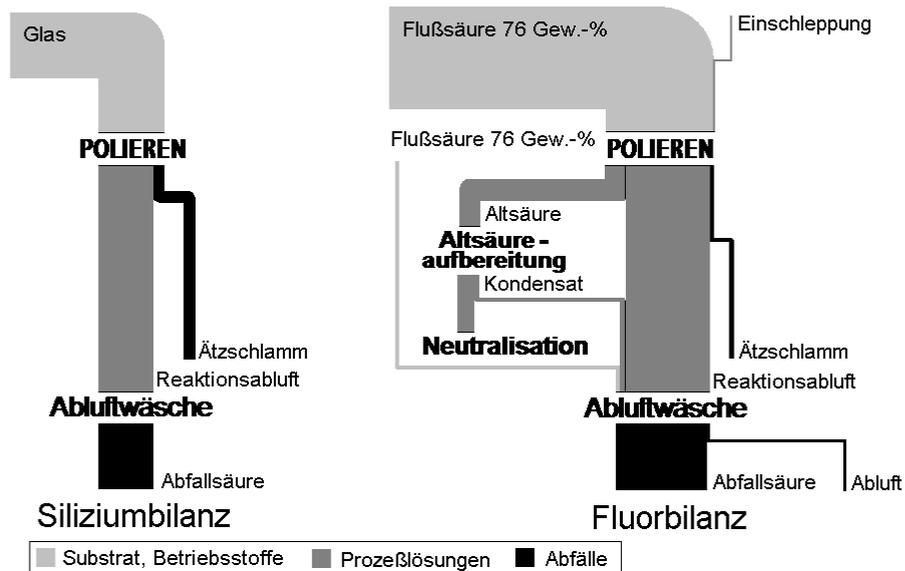


Abbildung 5-2: Massenbilanzen der Elemente Silizium und Fluor für ausgewählte Prozesse des Ist-Zustands, bezogen auf 100 % Si bzw. F

5.3.3 Freiheitsgrad des Systemausschnitts zur Validierung

Der Freiheitsgrad des ausgewählten Systemausschnitts (Abbildung 5-3) ist von Interesse, da stark unterbestimmte Systeme (Systeme mit hohem Freiheitsgrad) zu vielen Annahmen unterliegen und keine zuverlässige Fehlerabschätzung ermöglichen. In solchen Fällen kann der Modellausschnitt gegebenenfalls so verändert werden, dass das Verhältnis der Anzahl abhängiger zu unabhängiger Zielgrößen günstiger ausfällt.

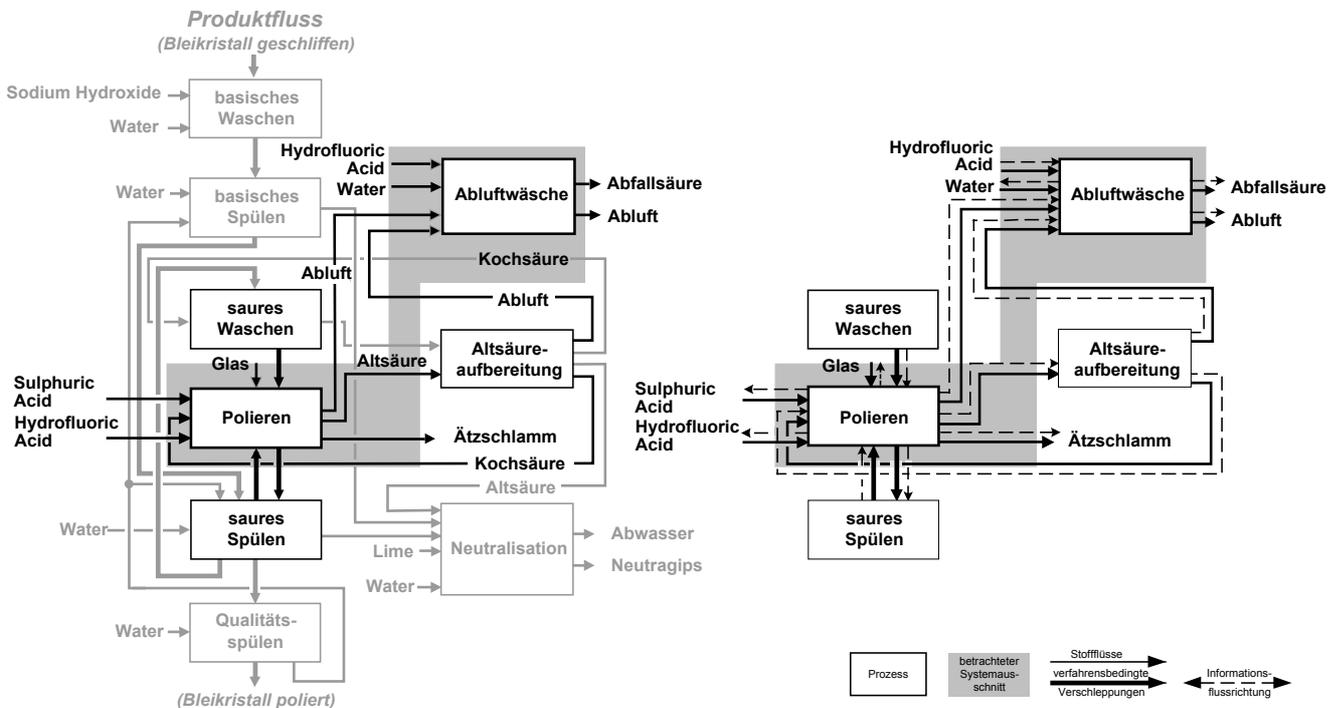


Abbildung 5-3: Ausgewählter Systemausschnitt zur Validierung

Tabelle 5-3: Kenngrößen des Systemausschnitts zur Validierung

| Modul Polieren | | | | | | | | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| Prozess Mischen vor Polieren | | | | | | | | | | |
| | 3 | 1 | 4 | 0 | 0 | $4 + 10 + 4 = 18$ | 5 | 13 | 3 | 10 |
| Prozess Polieren | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 7 | 0 | 1 | $7 + 12 + 13 + 1 = 33$ mit $v_{p=1} = 2$ | 8 | 25 | 11 | 14 |
| Modul Altsäureaufbereitung | | | | | | | | | | |
| Prozess Mischen vor Altsäureaufbereitung | | | | | | | | | | |
| | 2 | 2 | 3 | 1 | 0 | $3 + 6 + 3 + 1 = 13$ | 4 | 9 | 2 | 7 |
| Prozess Altsäureaufbereitung | | | | | | | | | | |
| | 1 | 3 | 3 | 1 | 0 | $3 + 3 + 4 = 10$ | 4 | 6 | 2 | 4 |
| Modul Abluftwäsche | | | | | | | | | | |
| Prozess Mischen vor Abluftwäsche | | | | | | | | | | |
| | 2 | 1 | 3 | 0 | 0 | $3 + 4 + 3 = 10$ | 4 | 6 | 2 | 4 |
| Prozess Abluftwäsche | | | | | | | | | | |
| | 3 | 2 | 5 | 0 | 0 | $5 + 6 + 5 = 16$ | 6 | 10 | 2 | 8 |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $21 + 29 + 25 + 2 + 1 = 78$ | $\sum -r$ | $V = V_0 - G_0$ | Σ | $F = V - G$ |
| 4 | 11 | 8 | 21 | 2 | 1 | | 27 | 51 | 22 | 29 |

x: Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

5.3.4 Ergebnis der Modellvalidierung

Tabelle 5-4: Gegenüberstellung erhobener und berechneter Daten (Validierungsgrößen) für den betrachteten Systemausschnitt zur Validierung

| Ausgewählte Zielgrößen des validierter Systemausschnitts | Prozess | Stoff / Komponente | Datengrundlage | | Validierungsgrößen | | |
|--|----------------------------|-----------------------------|-------------------|-----------------------------|---------------------|---------------------|--|
| | | | Konzentration | Masse | Konzentration | Masse | |
| Polieren | Glasabtrag | K2O | 10,23 Gew.-% | - | (10,23) Gew.-% | 13.504 kg | |
| | | Na2O | 4,2 Gew.-% | - | (4,2) Gew.-% | 5.544 kg | |
| | | PbO | 22,80 Gew.-% | - | (22,8) Gew.-% | 30.096 kg | |
| | | SiO2 | 62,70 Gew.-% | - | (62,70) Gew.-% | 82.764 kg | |
| | | Flusssäure (HF, 76%) | | 270.000 / 296.346 kg | | (253.000) kg | |
| | Schwefelsäure (H2SO4, 96%) | | | 411.000 / 502.000 kg | | 413.128 kg | |
| | | Abluft | | | | 176.713 kg | |
| | HF | | - | - | 36,36 Gew.-% | 57.578 kg | |
| | | SiF4 | - | - | 63,64 Gew.-% | 119.135 kg | |
| | Atzschlamm | | | 116.000 kg | | (117.486) kg | |
| | | Pb | 14 bis 37 Gew.-% | - | 31,26 Gew.-% | 27.912 kg | |
| | | K | 6 bis 20 Gew.-% | - | 12,55 Gew.-% | 11.210 kg | |
| | | Na | 4 bis 5 Gew.-% | - | 4,61 Gew.-% | 4.113 kg | |
| | | F | 12 bis 30 Gew.-% | - | 23,00 Gew.-% | 26.540 kg | |
| Prozesslösung | | | | | 1.013.000 kg | | |
| | H2SO4 | 63 Gew.-% | - | (63) Gew.-% | 638.190 kg | | |
| | HF | 1,5 Gew.-% | - | (1,5) Gew.-% | 15.195 kg | | |
| Altsäureaufbereitung | Altsäure | | 900.000 kg | | 1.073.000 kg | | |
| | H2SO4 | - | - | 5,8 Gew.-% | | | |
| Abluftwäsche | Kochsäure | | 796.000 kg | | (940.000) kg | | |
| | H2SO4 | 70 Gew.-% | | (70) Gew.-% | | | |
| Abluftwäsche | Flusssäure (HF, 76%) | | 27.229 kg | | 21.496 kg | | |
| | Abfallsäure | | 439.000 kg | | 445.773 kg | | |
| | H2SiF6 | 37 Gew.-% | - | (37) Gew.-% | 164.936 kg | | |
| | HF | 8 Gew.-% | - | (8) Gew.-% | 35.662 kg | | |

berechnete / (vorgegebene) Zielgrößen

In Tabelle 5-4 sind die wesentlichen abhängigen und unabhängigen *Validierungsgrößen* des betrachteten Modellausschnitts aufgeführt. Parameter sind in Klammern gesetzt. Als *Validierungsgrößen* kommen unmittelbar alle Zielgrößen des Modells in Frage, die mit

empirischen und/oder stochastischen Daten belegt sind. Als *Validierungsparameter*, die erst im Verlauf der Modellvalidierung ausgelegt werden, eignen sich bevorzugt Zielgrößen, die mit großer Unschärfe behaftet, unbekannt und auf analytischem Wege nicht zu ermitteln sind (z.B. *Glasabtrag*, *Abluftmasse*, *Verschleppungsraten*).

Diskrete Systemzustände können mit Hilfe *analytischer Verteilungsmodelle* nur gemäß einer zu definierenden Wahrscheinlichkeit ihres Eintreffens determiniert werden. Hierbei spielt die Qualität der den Modellen zugrundeliegenden Daten eine wesentliche Rolle. Hinweise auf die Datenqualität einer Zielgröße liefern die Anzahl durchgeführter Experimente (z.B. Aufzeichnungen, Messreihen, Literaturrecherchen) und die Anzahl der Stichproben pro Experiment (Anzahl der Messungen, Aufzeichnungen und Literaturstellen) [26].

Tabelle 5-5 bezieht sich auf die Zwischenergebnisse in Tabelle 5-4. Aufgeführt sind wichtige Validierungsgrößen des betrachteten Modellausschnitts und die zur Fehlerabschätzung herangezogenen Informationen über die Anzahl der Experimente, die Anzahl der Stichproben pro Experiment, den Mittelwert und die Abweichung des Modells vom Mittelwert. Die absolute Modellabweichung liegt je nach Validierungsgröße zwischen 1,28% und 24,44%. Auffällig sind die hohen Abweichungen der berechneten Werte für den Kaliumgehalt im Ätzenschlamm, für die Masse durchgesetzter Altsäure bzw. Kochsäure (Prozess *Altsäureaufbereitung*) und für den Flusssäureverbrauch (Prozess *Abluftwäsche*).

Tabelle 5-5: Darstellung der Abweichungen ausgewählter Validierungsgrößen vom Mittelwert der erhobenen Daten

| Ausgewählte Zielgrößen des validierter Systemausschnitts | | Anzahl der Experimente | Anzahl der Stichproben | Mittelwert | Modellabweichung (von Mittelwert) |
|--|--|---------------------------------|------------------------|------------|--------------------------------------|
| Prozess | Stoff / Komponente | | | | |
| Polieren | Flusssäure (HF, 76%) | 2 (empirisch) | 12, 200 | 283000 kg | -10,60% |
| | Schwefelsäure (H ₂ SO ₄ , 96%) | 2 (empirisch) | 12, 200 | 456.000 kg | -9,50% |
| | Ätzenschlamm | 1 (empirisch) | 12 | 116.000 kg | 1,28% |
| | Pb | 4 (1 empirisch, 3 stochastisch) | 1, 1, 1, 1 | 25,50% | -9,45% |
| | K | 4 (1 empirisch, 3 stochastisch) | 1, 1, 1, 1 | 9,00% | 24,44% |
| | Na | 4 (1 empirisch, 3 stochastisch) | 1, 1, 1, 1 | 4,50% | 8,67% |
| | F | 4 (1 empirisch, 3 stochastisch) | 1, 1, 1, 1 | 24,00% | 10,42% |
| Altsäureaufbereitung | Altsäure | 1 (empirisch) | 1 | 1.073.000 | 19,22% |
| | Kochsäure | 1 (empirisch) | 1 | 940.000 | 18,09% |
| Abluftwäsche | Flusssäure (HF, 76%) | 1 (empirisch) | 400 | 27.229 | -20,39% |
| | Abfallsäure | 1 (empirisch) | 12 | 445.773 | 1,54% |

Die Abweichungen der berechneten Zusammensetzung des Ätzenschlamm resultieren aus der Verwendung vornehmlich stochastischer Daten aus verschiedenen Literaturquellen. Daten aus Literatur und Fachpublikationen beziehen sich in der Regel auf anders geartete Anlagen und Verfahren. Sie geben wenig Aufschluß über den tatsächlichen Modellfehler und können allenfalls Vergleichskriterien im Rahmen einer Plausibilitätskontrolle darstellen. Zur empirischen Ermittlung des Altsäure- bzw. Kochsäuredurchsatzes wurde nur ein Experiment durchgeführt. In etwa bekannt sind die Anzahl der Chargen, die im Verlauf des

Datenerhebungszeitraums aufkonzentriert wurden. Die durchgesetzte Altsäuremasse wurde bezogen auf das Volumen eines Kochbehälters ermittelt. Die Abweichungen liegen hier durchaus im Rahmen der Messgenauigkeit.

Anders verhält es sich mit dem Flusssäureverbrauch im Prozess *Abluftwäsche*. Zu dieser Zielgröße liegen 400 Stichproben aus einem Protokoll der Dosiereinrichtung vor. Die hohe Abweichung zeugt von einem systematischen Fehler innerhalb der Messkette. Gestützt wird diese Vermutung durch ein zweites Experiment. Daten zur Masse der im Bilanzzeitraum insgesamt verbrauchten Flusssäure wurde durch Auswertung der Begleitpapiere monatlicher Lieferungen ermittelt. In Bezug auf diese Erhebung fällt die Abweichung der berechneten Daten deutlich geringer aus.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit stellt das Konzept *analytischer Verteilungsmodelle* zur *Sachbilanz* rekursiver Stoff- und Energieflusssysteme vor. Im Vergleich zu stochastischen Modellen (*Black Box Modellen*), die bei der *Sachbilanz* üblicherweise Verwendung finden, sind *analytische Verteilungsmodelle* gleichungsorientiert und enthalten chemisch/physikalische Abhängigkeiten. Sie beruhen auf integralen Bilanzgleichungen und besitzen eine höhere Abbildungsgenauigkeit als *Black Box Modelle*, wobei Prozesse die kleinsten bilanzierbaren Einheiten darstellen.

Auf Systemebene und auf der Ebene einzelner Prozesse spannen chemisch/physikalische Modellrestriktionen, Konsistenzbedingungen und Informationskonzepte einen flexiblen Ordnungs- und Handlungsrahmen auf. In ihrer Gesamtheit sind die qualitativen Beschreibungsmuster jedoch allgemeingültig und dazu geeignet, die Sicht einer Gruppe zu spiegeln. Dies fördert die Verständigung zwischen individuellen Anwendern des Modellkonzepts und ist eine Grundvoraussetzung für den Aufbau eines kongruenten Modellbestands. Der Entwurf und die Implementierung *analytischer Verteilungsmodelle* erfordert allerdings einen verhältnismäßig hohen zeitlichen Aufwand der gerechtfertigt ist, wenn Möglichkeiten einer Nachnutzung der Modelle in Form *gleichungsorientierter Sachbilanzmodule* bestehen.

Größtmögliche Flexibilität verspricht ein modulares Konzept, das phänomenologische Verallgemeinerungen und die Auflösung individueller Strukturmerkmale eines Modells beinhaltet. Der Ansatz in der vorliegenden Arbeit beruht auf einer logischen Entkopplung eines Modellausschnitts von seiner Modellumgebung. Kernelemente der Strategie sind *implizite Variablen* - Modellgrößen, die aus einer formalen Dekomposition einzelner Stoffflüsse in ihre Teilmassen (Komponenten) resultieren. Stoffflüsse tragen die Strukturmerkmale eines Modells, die infolge einer Dekomposition eliminiert werden. Dies führt zu einer Objektivierung strukturinduzierter aber auch phänomenologischer Merkmale des Modells. Modellgleichungen, in denen ausschließlich implizite Variablen verknüpft sind (*implizite Modellgleichungen*) sind auf Substanzebene definiert und beziehen sich nur noch indirekt auf die extensiven Zielgrößen (Stoffflüsse) des Modells. Sie gewährleisten eine einfache Kombination *gleichungsorientierter Sachbilanzmodule*, die im Idealfall ohne Anpassung und Korrektur von Modellgleichungen verläuft.

Durch die wiederholte Anpassung, Verallgemeinerung und Modularisierung können neue Phänomene in ein *gleichungsorientiertes Sachbilanzmodul* eingearbeitet und die Anzahl der

impliziten Variablen sukzessive erhöht werden. Hierdurch steigt die Flexibilität und Anwendungsbreite der Module.

Die Charakterisierung und Dokumentation *analytischer Verteilungsmodelle* und der daraus abgeleiteten *gleichungsorientierten Sachbilanzmodule* kann formal durch fallspezifische Freiheitsgradanalysen erfolgen. Die methodische Herleitung des Freiheitsgrads *analytischer Verteilungsmodelle* liefert Algorithmen und ein System aus Kenngrößen, die zur exakten Dokumentation der Modelle geeignet sind. Es konnte gezeigt werden, dass die Herleitung des Freiheitsgrads *analytischer Verteilungsmodelle* in der praktischen Anwendung zu exakten, detaillierten und nachvollziehbaren Modell- bzw. Modulbeschreibungen führt.

7 Symbolverzeichnis

Formelzeichen

| | |
|----------|--|
| A | Attribut |
| α | Attributmenge |
| S | System |
| P | Prozess |
| R | Relation |
| m | Masse |
| c | Konzentration (Massenanteil) ¹ |
| M | Molmasse |
| F | Freiheitsgrad |
| P | Anzahl der Phasen (bez. auf Prozess) |
| V_0 | Anzahl der Zielgrößen |
| V | Anzahl linear unabhängiger Zielgrößen |
| G_0 | Anzahl Konsistenzbedingungen |
| G | Anzahl nicht trivialer Gleichungen |
| x | Anzahl unabhängiger Inputs |
| y | Anzahl unabhängiger Outputs |
| v_p | Anzahl Phasen (bez. auf Stofffluss) |
| v_z | Anzahl Verzweigungen (bez. auf Stofffluss) |

Indizes

| | |
|-----|---|
| s | Prozess s |
| S | Anzahl der Prozesse des Systemausschnitts |
| i | Input i |
| n | Anzahl Inputs |
| j | Output j |
| m | Anzahl Outputs |
| k | Substanzklasse k |
| K | Anzahl Substanzklassen |
| r | Anzahl der Relationen |
| z | Anzahl der Outputs mit Verzweigung |
| p | Anzahl der Stoffflüsse mit mehr als einer Phase |

¹ Abweichend von DIN 1310 wird an Stelle des Massenanteils der in der industriellen Praxis verwendete Begriff Konzentration eingesetzt. Streng genommen stellen Konzentrationen einen Quotienten dar, der das Volumen V der Mischphase im Nenner hat [8].

8 Alphabetisches Literaturverzeichnis

- [1] Ackermann, R.: Ableitung von allgemein nutzbaren Sachbilanzmodulen – Untersuchungen am Beispiel der Aufbereitung von Altkunststoffen aus dem Dualen System. Technische Universität Berlin, Fachgebiet 6, Dissertation, 1997
- [2] Ackermann, R. ; Fleischer, G.: Ökologische Betriebsoptimierung - Anwendung in der oberflächenveredelnden Industrie. In: Metalloberfläche 53 (1999), Nr. 12, S. 30-32
- [3] Ackermann, R. ; Fleischer, G. ; Hermanns, S. ; Ibal, N. ; C. ; Roth, S.: Bestens vorbereitet - Die Ökologische und Ökonomische Betriebsoptimierung unterstützt die Durchführung des Öko-Audits. In: Müll Magazin 12 (1999), Nr. 3, S. 54-56
- [4] Blaß, E.: Methodische Entwicklung verfahrenstechnischer Prozesse. In: Chem.-Ing,-Tech. 57 (1985), Nr. 3, S. 201-210
- [5] Brockmeier, U.: Validierung von Prozessdaten in Kraftwerken. In: VGB-Kraftwerkstechnik 79 (1999), Nr. 9, Seite 61-66
- [6] Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie: Forschung für die Umwelt. BMBF Bonn, 1997
- [7] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: ISO 14040 – Ökobilanz – Prinzipien und allgemeine Anforderungen, Deutsche Fassung, DIN Berlin, 1999
- [8] DIN Deutsches Institut für Normung e.V.: ISO 1310 – Zusammensetzung von Mischphasen (Gasgemische, Lösungen, Mischkristalle), Deutsche Fassung, Beuth-Verlag, Köln, 1984
- [9] Döring, K.: Abwässer aus der Bleikristallveredlung durch Schleifen und Säurepolieren. In: Glastechnische Berichte 57 (1984), Nr. 11, S. 280-285
- [10] Duden Fremdwörterbuch, 5. Auflage, Dudenverlag Mannheim
- [11] Fleischer, G. (Hrsg.): Produktionsintegrierter Umweltschutz, EF-Verlag Neuruppin, 1994
- [12] Fleischer, G. ; Ackermann, R. ; Hermanns, S. ; Ibal, N. ; C. ; Roth, S.: Environmental and Economic Plant Optimization. In: Euromat-Proceedings 99 München, (2000), Nr. 3, Weinheim: WILEY-VCH, S. 385-391
- [13] Fleischer, G. ; Ackermann, R. ; Ibal, N. ; Jäkel, C. ; Roth, S.: Optimierung von Anlagen. In: Metalloberfläche 52 (1998), Nr. 5, S. 356-360
- [14] Fleischer, G. ; Ackermann, R. ; Schilling, R.: Ein Schritt auf dem Weg zur Ökobilanz. In: Abfallwirtschaftsjournal (1993), Nr. 5, S. 379-395
- [15] Frank, W.: Maßnahmen zur Emissionsminderung von Luftverunreinigungen bei Anlagen zum Säurepolieren von Glas. In: Haustechnik-Bauphysik-Umwelttechnik-Gesundheitsingenieur 105 (1984), Nr. 6, S. 26-31
- [16] Friedman, F. ; Ramirez, W. F.: Convergence Properties of Systems of Algebraic Equations – Explicit Loops. In: AiChE Journal 19 (1973), No.3, S. 566-574
- [17] Gruhn, G. ; Hartmann, K.: Systemverfahrenstechnik I. Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1976
- [18] Hähre, S. ; Spengler, T. ; Renz, O.: Kopplung von Flowsheeting-Modellen und Petri-Netzen zur Planung industrieller Stoffstromnetzwerke – Konkretisierung für den Zinkkreislauf in der Metallindustrie. In: UmweltWirtschaftsForum 6 (1998), Nr. 2, S. 9-15
- [19] Hartinger, L.: Handbuch der Abwasser- und Recycling-Technik, München: Carl Hanser Verlag, 1991
- [20] Hermanns, S. ; Beyaz, C.: Branchenspezifische und branchenübergreifende Modularisierung an Beispiel einer Kupferbeize. In: Fleischer, G. (Hrsg): Umweltschutz im neuen Jahrhundert - Vom medialen Umweltschutz zum Sicherheitsdenken. Neuruppin: TK Verlag, 2000, S. 183-195
- [21] Hoffmann, H.-J.: Behandlungsmethoden und Auflagen für Abwässer aus Anlagen zur Herstellung und Bearbeitung von Glas. In: Haustechnik-Bauphysik-Umwelttechnik-Gesundheitsingenieur 105 (1984), Nr. 6, S. 61-66

- [22] Hübler, A.: Das Polieren mit Flusssäure - ein Lösungsvorgang. In: Glas-Email-Keramo-Technik (1952), Nr. 5, S. 155-158
- [23] Ibal, N. ; Hildenbrand, J. ; Ackermann, R. ; Fleischer, G.: Eloxalverfahren ökologisch und ökonomisch optimiert. In: Metalloberfläche 54 (2000) Nr. 9, S. 44 -49
- [24] Jäkel, C.: Input-Output-Modelle komplexer, stoffumwandelnder Prozesse. In: Fleischer, G. (Hrsg): Umweltschutz im neuen Jahrhundert - Vom medialen Umweltschutz zum Sicherheitsdenken. Neuruppin: TK Verlag, 2000, S. 195-212
- [25] Kaiser, A. ; Schmidt H. ; Scholze H.: Untersuchungen zum Verfahren der Säurepolitur von Kristall- und Bleikristallgläsern. Glastechnische Berichte 58 (1985), Nr. 7, S. 200-209
- [26] Klöckner, R.: Statistische Fehlerabschätzung in Sachbilanzen. Berichte des Forschungszentrums Jülich, Nr. 3657, Diss., 1999
- [27] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Betriebliches Energie- und Stoffstrommanagementsysteme – Methoden, Praxiserfahrungen, Software – eine Marktanalyse. 1. Auflage, Baden Baden: Kolbin Druck & Verlag, 2000
- [28] Lohe, B. ; Futterer, E.: Stationäre Flowsheet-Simulation. In: Schuler, H. (Hrsg.): Prozesssimulation, Weinheim: VCH, 1995, S. 81-105
- [29] Marquardt, W.: Rechnergestützte Erstellung verfahrenstechnischer Prozessmodelle. Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992), Nr. 1, Weinheim: VCH, S.25-40
- [30] Martinek, K.-P.: Stoffverlustminimierte Prozesstechnik zum Säurepolieren von Bleikristall, Tagungsband UTECH Berlin. Berlin: Wissenstransfer TU Berlin, 1998, S. 81-89
- [31] Müller, B. ; Sulzer, G. ; Auer, A.: Ökobilanzierung mit Softwareunterstützung - Optimierungspotentiale ausschöpfen. In: Chemie Anlagen und Verfahren 30 (1997), Nr. 12, S. 76-77
- [32] Munsch, M. ; Mohr, T. ; Futterer, E.: Exergetische Analyse und Bewertung verfahrenstechnischer Prozesse mit einem Flow-Sheeting-Programm. In: Chem.-Ing.-Tech. 62 (1990), Nr.12, S. 995-1002
- [33] Neumann, B.: Expertensysteme zur Konstruktion - Anforderungen an ein Werkzeugsystem. Konferenz-Einzelbericht: Expertensysteme für Ingenieure, GVC-Tagung, Köln, 1988, S. 1-22
- [34] Quesada, I. ; Grossmann, I. E.: Global Optimization of Bilinear Process Networks with Multicomponent Flows. In: Computers Chemical Engineering 19 (1995), Nr. 12, S. 1219-1242
- [35] Ragot, J. ; Luong, M. ; Maquin, D.: Observability of systems involving flow circulation. In: International Journal of Mineral Processing (1996), Nr. 47, S. 125-140
- [36] Riedmann F. und Ramirez, W.F.: Convergence Properties of Systems of Algebraic Equations - Explicit Loops. In: AIChE Journal (1973), Nr. 19, S. 566-574
- [37] Ropohl, G.: Eine Systemtheorie der Technik. München: Carl Hanser Verlag, 1979
- [38] Roth, S.: Grenzen der Stoffkreislaufschließung. In: Fleischer, G. (Hrsg): Umweltschutz im neuen Jahrhundert - Vom medialen Umweltschutz zum Sicherheitsdenken. Neuruppin: TK Verlag, 2000, S. 155-166
- [39] Roth, S. ; Martinek, K.-P. ; Ackermann, R. ; Fleischer, G.: Säurepolieren von Bleikristall - Ökologische Betriebsoptimierung am Beispiel der Altsäurerückgewinnung in der Bleikristallproduktion. In: Metalloberfläche 54 (2000), Nr. 7, S. 42-46
- [40] Roth, S. ; Ackermann, R. ; Fleischer, G.: Modellgestützte Stoffflussanalyse – ökologisch und ökonomisch optimierte nasschemische, oberflächenaktive Fertigungsverfahren. In: Metalloberfläche 54 (2000), Nr. 11, S. 33-34
- [41] Salama, A. I. A.: Sampling schemes for mass balance of flowsheets with multi-component streams. In: International Journal of Mineral Processing 55 (1999), S. 219-229
- [42] Salama, A. I. A.: The maximum entropy approach and comparison with least squares approach for flowsheet mass balance. In: International Journal of Mineral Processing 57 (1999), S. 219-241

-
- [43] Schloen, C.: Qualitative Abbildungsgenauigkeit von Modellen des Kernsystems in Abhängigkeit der Detaillierungstiefe. Technische Universität Berlin, Fachgebiet 6, Diplomarbeit, 2000
- [44] Schmidt, M.: Die Modellierung von Stoffrekursionen in Ökobilanzen. In: Schmidt, M. ; Schorb, A. (Hrsg.): Stoffstromanalysen in Ökobilanzen und Ökoaudits, Berlin: Springer Verlag, 1995
- [45] Schoenmakers, H. ; Mayer H.H.: Einsatz von CAPE-Werkzeugen in der Prozessentwicklung am Beispiel BASF. Vortrag, Workshop des SFB 476 IMPROVE, RWTH Aachen, 2000
- [46] Schudak, H.: Bestimmung der Umweltbelastungen für Glasherstellungsprozesse. Technische Universität Berlin, Fachgebiet 6, Diplomarbeit, 1998
- [47] Schulze, J. ; Hassan, A.: Methoden der Material- und Energiebilanzierung bei der Projektierung von Chemieanlagen. Weinheim: VCH, 1981
- [48] Schweimer, G. W.: Umweltbilanzen – Vergleich kommerzieller Softwarepakete. Forschungsbericht Nr. K-EFV 9701 V/5, Volkswagen AG Wolfsburg, 1997
- [49] Spengler, T. ; Sieverdingbeck, A. ; Hähre, S. ; Rentz, O.: Produktionsintegrierter Umweltschutz in der Eisen- und Stahlindustrie - Untersuchung innovativer Technologien zur Stoffkreislaufschließung im Rahmen des Stoffstrommanagements. In: Abfallwirtschaftsjournal (1997), Nr. 6, S. 38-43
- [50] Walther, C.: Systemtechnisches Verfahren zur Bestimmung der Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Funktionsstruktur technischer Systeme. Technische Universität München, Lehrstuhl für Raumfahrttechnik, Dissertation, 1994
- [51] Wallner, B.: Statische versus dynamische Stoffflussmodellierung - Ergebnisrelevanz. Technische Universität Berlin. Fachgebiet 6, Diplomarbeit, 2000
- [52] Westerberg, I.: Process Flowsheeting. Cambridge: Cambridge University Press, 1979
- [53] Winkel, P.: Wasser und Abwasser. Saulgau: Eugen Leuze Verlag, 1992, S. 215-216
- [54] Wozny, G.: Simulation in der Verfahrensentwicklung. In: Schuler, H. (Hrsg.): Prozesssimulation, Weinheim: VCH, 1995
- [55] Wozny, G.: Skript zur Prozeß- und Anlagendynamik. Technische Universität Berlin, 1994

9 Anhang – Dokumentation gleichungsorientierter Sachbilanzmodule

9.1 Basisch Waschen (Abbildung 4-9)

Tabelle 4-6: Kenngrößen des Moduls *basisch Waschen*

| Modul <i>basisch Waschen</i> | | | | | | | | | |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{P-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_b = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| 2 | y | 3 | 1 | 0 | $3 + 3 + 2 + (y - 1) = 7 + y$ | 4 | $3 + y$ | 1 | $2 + y$ |

y Anzahl beliebig unter Berücksichtigung der Zusammensetzung

Tabelle 4-7: Phänomenologische Kenngrößen

| Modul <i>basisch Waschen</i> | | | | | |
|------------------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 2 | $\{H_2O, NaOH\}$ | 2 | 2 | 2 | 0 |

Funktionale Abhängigkeiten:

$$m_{\text{basisch Waschen, Sodium Hydroxide}} = \frac{m_{\text{basisch Waschen, NaOH, ab}}}{C_{\text{basisch Waschen, Sodium Hydroxide, NaOH}}}$$

Parameter: $C_{\text{basisch Waschen, Sodium Hydroxide, NaOH}}$ · $C_{\text{basisch Waschen, NaOH}}$

9.2 Basisch Spülen (Abbildung 4-12)

Tabelle 4-10: Kenngrößen des Moduls *basisch Spülen*

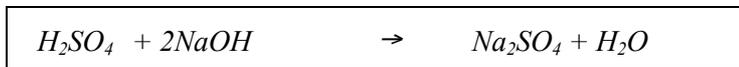
| Modul <i>basisch Spülen</i> | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-----|-------|-----|-----|---|---------------|-----------------|-----|-------------|
| n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| x | 1 | $x+1$ | 0 | 0 | $x+1+2x+3=4+4x$ mit $K_x=2$ | $x+2$ | $2x+2$ | 2 | $2x$ |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-11: Phänomenologische Kenngrößen *basisch Spülen*

| Modul <i>basisch Spülen</i> | | | | | |
|-----------------------------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_k | $K_{zu} = \alpha_{k,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{k,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{k,zu} \cap \alpha_{k,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 4 | $\{H_2O, NaOH, H_2SO_4, Na_2SO_4\}$ | 3 | 3 | 2 | 1 |

Tabelle 4-12: Reaktionsgleichungen *basisch Waschen*



Funktionale Abhängigkeiten:

$$C_{\text{basischSpülen}, Na_2SO_4} = \frac{m_{\text{basischSpülen}, H_2SO_4, zu} \frac{M_{Na_2SO_4}}{M_{H_2SO_4}}}{m_{\text{basischSpülen}, zu}}$$

$$C_{\text{basischSpülen}, NaOH} = \frac{m_{\text{basischSpülen}, NaOH, zu} - m_{\text{basischSpülen}, H_2SO_4, zu} \frac{2M_{NaOH}}{M_{H_2SO_4}}}{m_{\text{basischSpülen}, zu}}$$

Keine Parameter

9.3 Altsäureaufbereitung (Abbildung 4-15)

Tabelle 4-15: Kenngrößen des Moduls *Altsäureaufbereitung*

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|--|
| r | n | m | P | z | p | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ | |
| Prozess <i>Mischen vor Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | | |
| | x | 2 | $x+1$ | 1 | 0 | $x+1 + 3x+3+1 = 4x+5$ mit $v_{z=1}=2, K_x=3$ | $x+2$ | $3x+3$ | 2 | $3x+1$ | |
| Prozess <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | | | | | | | |
| | 1 | $y+1$ | 3 | 1 | 0 | $3+3+4+(y-1)=9+y$ mit $v_{z=1}=y, K_x=3$ | 4 | $5+y$ | 2 | $3+y$ | |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $x+3+3x+7+(1+y-1) = 4x+10+y$ mit $v_{z=1}=(1+y), K_x=3,$ | $\sum -r$ | $V=V_0-G_0$ | Σ | $F=V-G$ | |
| 1 | x | $y+2$ | $x+3$ | 1 | 0 | | $x+5$ | $3x+5+y$ | 4 | $3x+1+y$ | |

x : Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen
 y : Anzahl beliebig unter Berücksichtigung der Zusammensetzung

Tabelle 4-16: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Altsäureaufbereitung*

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| K | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 3 | $\{H_2O, HF, H_2SO_4\}$ | 3 | 3 | 3 | 0 |

Funktionale Abhängigkeiten:

$$C_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, } H_2SO_4} = \frac{m_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, } H_2SO_4, zu}}{m_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, zu}}}$$

$$C_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, HF}} = \frac{m_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, HF, zu}}}{m_{\text{Mischen vor Altsäureaufbereitung, zu}}}$$

$$m_{\text{Altsäureaufbereitung, Altsäure}} = \frac{m_{\text{Altsäureaufbereitung, } H_2SO_4, ab}}{C_{\text{Altsäureaufbereitung, Altsäure, } H_2SO_4}}$$

$$C_{\text{Altsäureaufbereitung, HF, Abluft}} = \frac{m_{\text{Altsäureaufbereitung, Altsäure, HF}}}{m_{\text{Altsäureaufbereitung, Abluft}}}$$

Parameter: $C_{\text{Altsäureaufbereitung, Kochsäure, } H_2SO_4}$

9.4 Polieren (Abbildung 4-18)

Tabelle 4-19: Kenngrößen des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|------------|------------|------------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|--|
| <i>r</i> | <i>n</i> | <i>m</i> | <i>P</i> | <i>z</i> | <i>p</i> | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ | |
| Prozess <i>Mischen vor Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
| | <i>x</i> | <i>l</i> | <i>x+1</i> | 0 | 0 | $x+1 + 4x+4 = 5x+5$ mit $K_x=4$ | <i>x+2</i> | $4x+3$ | 3 | $4x$ | |
| Prozess <i>Polieren</i> | | | | | | | | | | | |
| | 4 | 3 | 7 | 0 | 1 | $7+12+13+1=33$ mit $v_{p=l}=2$ | 8 | 25 | 11 | 14 | |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $x+7+(4x+8)+17+1 = 5x+33$ mit $K_x=4, v_{p=l}=2$ | $\sum -r$ | $V=V_0-G_0$ | Σ | $F=V-G$ | |
| <i>l</i> | <i>x+3</i> | <i>x+3</i> | <i>x+7</i> | 0 | 1 | | $x+9$ | $4x+24$ | 14 | $4x+10$ | |

x: Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-20: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Polieren*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | |
|-----------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| <i>K</i> | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 12 | { $K_2O, Na_2O, PbO, SiO_2, H_2O, HF, H_2SO_4, Na_2SO_4, SiF_4, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, PbSO_4$ } | 8 | 8 | 4 | 4 |

Tabelle 4-21: Integrale Reaktionsgleichungen für das *Polieren*

| | | | |
|---------|------------------|---------------|----------------------|
| SiO_2 | $+ 4 HF$ | \rightarrow | $SiF_4 + 2 H_2O$ |
| Na_2O | $+ SiO_2 + 6 HF$ | \rightarrow | $Na_2SiF_6 + 3 H_2O$ |
| K_2O | $+ SiO_2 + 6 HF$ | \rightarrow | $K_2SiF_6 + 3 H_2O$ |
| PbO | $+ H_2SO_4$ | \rightarrow | $PbSO_4 + H_2O$ |

Funktionale Abhängigkeiten:

Die mittlere Zusammensetzung der eingetragenen Prozesslösung wird im Prozess *Mischen vor Polieren* über drei implizite Modellgleichungen bestimmt.

$$c_{Mischen\ vor\ Polieren, H_2SO_4} = \frac{m_{Mischen\ vor\ Polieren, H_2SO_4, zu}}{m_{Mischen\ vor\ Polieren, zu}}$$

$$c_{Mischen\ vor\ Polieren, HF} = \frac{m_{Mischen\ vor\ Polieren, HF, zu}}{m_{Mischen\ vor\ Polieren, zu}}$$

$$c_{Mischen\ vor\ Polieren, Na_2SO_4} = \frac{m_{Mischen\ vor\ Polieren, Na_2SO_4, zu}}{m_{Mischen\ vor\ Polieren, zu}}$$

Zur Berechnung der SiF_4 -Teilmasse in der Reaktionsabluft existiert ebenfalls ein stöchiometrische Gleichung.

$$m_{Polieren, Abluft, SiF_4} = (m_{Polieren, SiO_2, zu} - m_{Polieren, K_2O, zu} \frac{M_{SiO_2}}{M_{K_2O}} - m_{Polieren, Na_2O, zu} \frac{M_{SiO_2}}{M_{Na_2O}}) \frac{M_{SiF_4}}{M_{SiO_2}}$$

Die Teilmassen der drei Komponenten in der festen Ätzenschlammphase und darüber die Ätzenschlammphase werden über die stöchiometrischen Zusammenhänge in Tabelle 4-21 berechnet.

$$m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } K_2SiF_6} = m_{\text{Polieren, } K_2O, zu} \frac{M_{K_2SiF_6}}{M_{K_2O}}$$

$$m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } Na_2SiF_6} = m_{\text{Polieren, } Na_2O, zu} \frac{M_{Na_2SiF_6}}{M_{Na_2O}}$$

$$m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } PbSO_4} = m_{\text{Polieren, } PbO, zu} \frac{M_{PbSO_4}}{M_{PbO}}$$

$$m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm}} = (m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } K_2SiF_6} + m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } Na_2SiF_6} + m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } PbSO_4}) \left(1 + \frac{I}{\text{Restfeuchte}_{\text{Ätzenschlamm}}}\right)$$

Die Natriumsulfatkonzentration in der Prozesslösung ist von dem Na_2SO_4 -Eintrag abhängig (*implizite Variable*):

$$c_{\text{Polieren, } Na_2SO_4} = \frac{m_{\text{Polieren, } Na_2SO_4, zu}}{m_{\text{Polieren, Altsäure}} + m_{\text{Polieren, Ätzenschlamm}} \text{Restfeuchte}_{\text{Ätzenschlamm}}}$$

Die flüssige Ätzenschlammphase gleicht in der Zusammensetzung der Prozesslösung, deren Zusammensetzung bekannt ist (Modellparameter). Die Teilmassen werden über die Restfeuchte, die ein Parameter des Modells ist, ermittelt.

$$c_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } HF} = c_{\text{Polieren, } HF} \text{Restfeuchte}_{\text{Ätzenschlamm}}$$

$$c_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } H_2SO_4} = c_{\text{Polieren, } H_2SO_4} \text{Restfeuchte}_{\text{Ätzenschlamm}}$$

$$c_{\text{Polieren, Ätzenschlamm, } Na_2SO_4} = c_{\text{Polieren, } Na_2SO_4} \text{Restfeuchte}_{\text{Ätzenschlamm}}$$

Der Flusssäureverbrauch entspricht dem stöchiometrischen Bedarf zuzüglich der ausgetragenen und verdunsteten Masse HF abzüglich der eingetragenen Masse, dividiert durch die Konzentration der frischen Flusssäure.

$$m_{\text{Polieren, Hydrofluoric Acid}} = \frac{I}{c_{\text{Polieren, Hydrofluoric Acid, } HF}} \left(m_{\text{Polieren, } HF, ab} - m_{\text{Polieren, Prozesslösung, } HF} + \frac{m_{\text{Polieren, } SiF_4, ab} 4M_{HF}}{M_{SiF_4}} + \frac{m_{\text{Polieren, } K_2SiF_6, ab} 6M_{HF}}{M_{K_2SiF_6}} + \frac{m_{\text{Polieren, } Na_2SiF_6, ab} 6M_{HF}}{M_{Na_2SiF_6}} \right)$$

Die Masse verbrauchter Schwefelsäure entspricht der Menge, die zur Aufrechterhaltung der H_2SO_4 -Konzentration (Modellparameter) benötigt wird. Aus dem Glasabtrag kann die Masse an chemisch umgesetztter Schwefelsäure berechnet werden. Ein Großteil der Schwefelsäure und Flusssäure kompensiert Reaktionswasser und eingetragene Prozesslösung.

$$\begin{aligned}
m_{\text{Polieren, Sulphuric Acid}} &= \left(\frac{0 - C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Polieren, Sulfuric Acid, H}_2\text{SO}_4}} \right) \left(m_{\text{Polieren, PbO, zu}} \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4} C_{\text{Polieren, Sulfuric Acid, H}_2\text{O}}}{M_{\text{PbO}} C_{\text{Polieren, Sulfuric Acid, H}_2\text{SO}_4}} + \right. \\
&+ \left(m_{\text{Polieren, Hydrofluoric Acid}} - m_{\text{Polieren, Abluft, HF}} - m_{\text{Polieren, K}_2\text{O, zu}} \frac{6M_{\text{HF}}}{M_{\text{K}_2\text{O}}} - m_{\text{Polieren, Na}_2\text{O, zu}} \frac{6M_{\text{HF}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}}} \right) + \\
&+ m_{\text{Polieren, Reaktionswasser}} \left. \right) + m_{\text{Polieren, Pr ozesslösung}} \left(\frac{C_{\text{Polieren, Pr ozesslösung, H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4}}{C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4} - C_{\text{Polieren, Sulfuric Acid, H}_2\text{SO}_4}} \right) + \\
&+ m_{\text{Polieren, PbO, zu}} \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{PbO}} C_{\text{Polieren, Sulfuric Acid, H}_2\text{SO}_4}} \\
C_{\text{Polieren, Na}_2\text{SO}_4} &= \frac{m_{\text{Polieren, Na}_2\text{SO}_4, \text{zu}}}{m_{\text{Polieren, Altsäure}} + m_{\text{Polieren, Ätzschlamm}} \text{Restfeuchte}_{\text{Ätzschlamm}}}
\end{aligned}$$

Parameter: $C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4, \text{Sulfuric Acid}}$, $C_{\text{Polieren, HF, Hydrofluoric Acid}}$, $m_{\text{Polieren, Glas}}$, $C_{\text{Polieren, K}_2\text{O, Glas}}$, $C_{\text{Polieren, Na}_2\text{O, Glas}}$,
 $C_{\text{Polieren, PbO, Glas}}$, $m_{\text{Polieren, Glas, Abluft}}$, $C_{\text{Polieren, H}_2\text{SO}_4, \text{Altsäure}}$, $C_{\text{Polieren, HF, Altsäure}}$, $\text{Restfeuchte}_{\text{Ätzschlamm}}$

9.5 Abluftwäsche (Abbildung 4-21)

Tabelle 4-24: Kenngrößen des Moduls *Abluftwäsche*

| Modul <i>Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
|---|-------------|-----------|-------------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|--------------|
| <i>r</i> | <i>n</i> | <i>m</i> | <i>P</i> | <i>z</i> | <i>p</i> | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - 1) + \sum_p (v_p - 1)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | <i>G</i> | $F = V - G$ |
| Prozess <i>Mischen vor Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
| | <i>x</i> | 1 | <i>x</i> +1 | 0 | 0 | $x+1 + 3x+3 = 4+ 4x$ mit $K_x = 3$ | <i>x</i> +2 | 3 <i>x</i> +2 | 2 | 3 <i>x</i> |
| Prozess <i>Abluftwäsche</i> | | | | | | | | | | |
| | 3 | 2 | 5 | 0 | 0 | $5+6+5=16$ | 6 | 10 | 2 | 8 |
| Systembezogenen Kenngrößen | | | | | | | | | | |
| | $\sum -r$ | $\sum -r$ | $\sum -r$ | Σ | Σ | $x+5+3x+3+8 = 4x+ 16$ mit $K_x = 3$ | $\sum -r$ | $V = V_0 - G_0$ | Σ | $F = V - G$ |
| 1 | <i>x</i> +2 | 2 | <i>x</i> +5 | 0 | 0 | | <i>x</i> +7 | 3 <i>x</i> +9 | 4 | 5+3 <i>x</i> |

x: Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-25: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Abluftwäsche*

| Modul <i>Altsäureaufbereitung</i> | | | | | |
|-----------------------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| <i>K</i> | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 4 | { <i>H</i> ₂ <i>O</i> , <i>HF</i> , <i>SiF</i> ₄ , <i>H</i> ₂ <i>SiF</i> ₆ } | 3 | 3 | 2 | 1 |

Tabelle 4-26: Reaktionsgleichung *Abluftwäsche*



Funktionale Abhängigkeiten:

$$C_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, HF}} = \frac{m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, HF, zu}}}{m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, zu}}}$$

$$C_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, SiF}_4} = \frac{m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, SiF}_4, zu}}{m_{\text{Mischen vor Abluftwäsche, zu}}}$$

$$m_{\text{Abluftwäsche, Hydrofluoric Acid}} = \frac{m_{\text{Abluftwäsche, SiF}_4, zu} \cdot 2M_{HF} - m_{\text{Abluftwäsche, Abluft1, HF}} + m_{\text{Abluftwäsche, Abfallsäure, HF}} + m_{\text{Abluftwäsche, Abluft2, HF}}}{M_{SiF_4}} \cdot C_{\text{Abluftwäsche, Hydrofluoric Acid, HF}}$$

$$m_{\text{Abluftwäsche, Abfallsäure}} = \frac{m_{\text{Abluftwäsche, SiF}_4, zu} \cdot \frac{M_{H_2SiF_6}}{M_{SiF_4}}}{C_{\text{Abluftwäsche, Abfallsäure, H}_2\text{SiF}_6}}$$

Parameter: $C_{\text{Abluftwäsche, Hydrofluoric Acid, HF}}$, $C_{\text{Abluftwäsche, Abfallsäure, H}_2\text{SiF}_6}$, $C_{\text{Abluftwäsche, Abfallsäure, HF}}$, $C_{\text{Abluftwäsche, Abluft, HF}}$, $m_{\text{Abluftwäsche, Water}}$

9.6 Neutralisation (Abbildung 4-24)

Tabelle 4-29: Kenngrößen des Moduls *Neutralisation*

| Modul <i>Polieren</i> | | | | | | | | | |
|-----------------------|----------|----------|----------|----------|---|---------------|-----------------|----------|-------------|
| <i>n</i> | <i>m</i> | <i>P</i> | <i>z</i> | <i>p</i> | $V_0 = P + \sum_{i=1}^n K_i + \sum_{j=1}^{p-n} K_j + \sum_z (v_z - I) + \sum_p (v_p - I)$ | $G_0 = I + P$ | $V = V_0 - G_0$ | G | $F = V - G$ |
| 2 + x | 2 | 4 + x | 0 | 1 | 4 + x + 2 + 4x + 21 + 1 = 28 + 5x | 5 + x | 23 + 4x | 13 | 10 + 4x |

x: Anzahl und Zusammensetzung beliebig unter Berücksichtigung der phänomenologischen Kenngrößen

Tabelle 4-30: Phänomenologische Kenngrößen des Moduls *Neutralisation*

| Modul <i>Neutralisation</i> | | | | | |
|-----------------------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---------------------|
| <i>K</i> | α_K | $K_{zu} = \alpha_{K,zu} $ | $K_{ab} = \alpha_{K,ab} $ | $K_{\cap} = \alpha_{K,zu} \cap \alpha_{K,ab} $ | $K_{ab} - K_{\cap}$ |
| 12 | { H ₂ O, HF, H ₂ SO ₄ , NaOH, Na ₂ SO ₄ , Ca(OH) ₂ , CaSO ₄ , CaF ₂ , Ammonia, Arsenic, Dissolved Matter, Fluorides, Lead, Nitrates, Sulphates } | 6 | 12 | 3 | 9 |

Tabelle 4-31: Reaktionsgleichungen für die *Neutralisation*



Funktionale Abhängigkeiten:

Die Masse des Neutrags geht aus der Masse der festen Phase und der Restfeuchte hervor.

$$m_{Neutralisation, Neutrags} = (m_{Neutralisation, Lime} - m_{Neutralisation, HF, zu} \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2M_{HF}} + (m_{Neutralisation, H_2SO_4, zu} - m_{Neutralisation, HaOH, zu} \frac{M_{H_2SO_4}}{2M_{NaOH}}) \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2SO_4}} + m_{Neutralisation, HF, zu} \frac{M_{CaF_2}}{2M_{HF}} + (m_{Neutralisation, H_2SO_4, zu} - m_{Neutralisation, HaOH, zu} \frac{M_{H_2SO_4}}{2M_{NaOH}}) \frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}}) (I + \frac{I}{Restfeuchte_{Neutrags}})$$

Die Konzentrationen der Komponenten in der festen Phase des Neutrags werden wie folgt berechnet:

$$c_{Neutralisation, Neutrags, Ca(OH)_2} = (m_{Neutralisation, Lime} - m_{Neutralisation, HF, zu} \frac{M_{Ca(OH)_2}}{2M_{HF}} + (m_{Neutralisation, H_2SO_4, zu} - m_{Neutralisation, HaOH, zu} \frac{M_{H_2SO_4}}{2M_{NaOH}}) \frac{M_{Ca(OH)_2}}{M_{H_2SO_4}}) (\frac{I}{m_{Neutralisation, Neutrags}})$$

$$c_{Neutralisation, Neutrags, CaSO_4} = \frac{(m_{Neutralisation, H_2SO_4, zu} - m_{Neutralisation, HaOH, zu} \frac{M_{H_2SO_4}}{2M_{NaOH}}) \frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}}}{m_{Neutralisation, Neutrags}}$$

$$c_{Neutralisation, Neutrags, CaF_2} = \frac{m_{Neutralisation, HF, zu} \frac{M_{CaF_2}}{2M_{HF}}}{m_{Neutralisation, Neutrags}}$$

Die Na_2SO_4 -Konzentration im Abwasser ist durch einen stöchiometrischen Zusammenhang bestimmt.

$$c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{Neutralisation, NaOH, zu}} \frac{M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{NaOH}}}}{m_{\text{Neutralisation, Abwasser}}}$$

Acht der neun Teilmassen der flüssigen Phase des Neutragsips können berechnet werden. Der Rest wird als Wasser betrachtet und über die triviale Komponentenbilanzgleichung berechnet.

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Na}_2\text{SO}_4} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Na}_2\text{SO}_4} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Ammonia}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Ammonia}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Arsenic}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Arsenic}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Dissolved Matter}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Dissolved Matter}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Fluorides}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Fluorides}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Lead}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Lead}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Nitrates}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Nitrates}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

$$c_{\text{Neutralisation, Neutragsips, Sulphates}} = c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Sulphates}} \text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$$

Parameter: $m_{\text{Neutralisation, Water}}$ › $m_{\text{Neutralisation, Lime}}$ › $\text{Restfeuchte}_{\text{Neutragsips}}$ › $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Ammonia}}$ ›
 $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Arsenic}}$ › $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Dissolved Matter}}$ › $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Fluorides}}$ ›
 $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Lead}}$ › $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Nitrates}}$ › $c_{\text{Neutralisation, Abwasser, Sulphates}}$