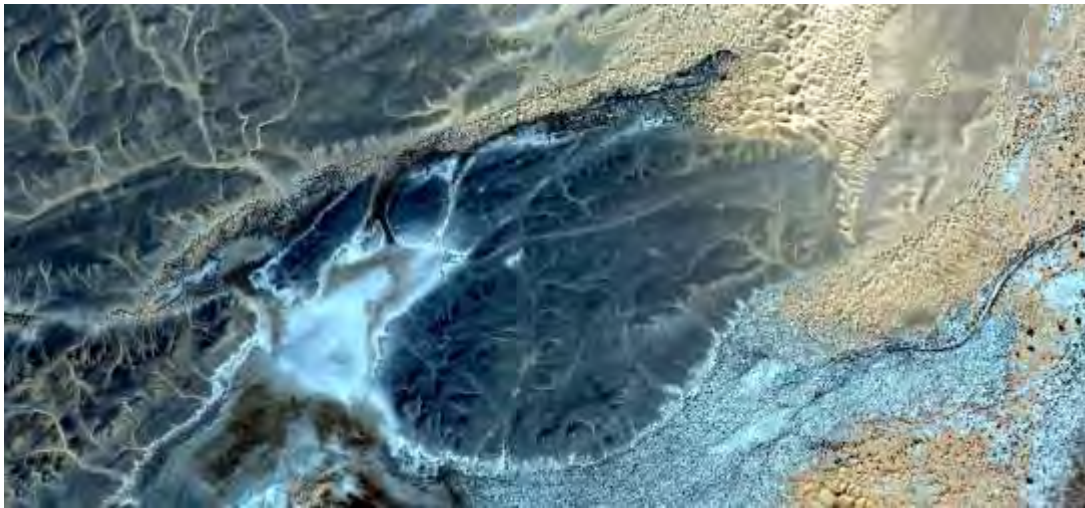


Ralf Holzhauer, Cordula Obergassel, Astrid Rehorek
(Hrsg.)

Ressourcen-Wissen

Hebung ungenutzter Potenziale



Tagungsband

Vortragsveranstaltung der Fachgruppe Ressourcen des
Graduierteninstitutes NRW, 16. März 2017, Hochschule
Bochum

Ralf Holzauer, Cordula Obergassel, Astrid Rehorek
(Hrsg.)

Ressourcen-Wissen

Hebung ungenutzter Potenziale

Tagungsband
Vortragsveranstaltung der Fachgruppe Ressourcen des
Graduierteninstitutes NRW, 16. März 2017, Hochschule
Bochum

Redaktion: Cordula Obergassel

Abbildung auf dem Umschlag: Shutterstock, Stockfoto-ID: 409587403

© Graduierteninstitut NRW 2017

Druck: Ruhrpottdrucker, Hamm

ISBN 978-3-9819028-1-5

Vorwort

Die Beiträge dieser Veröffentlichung basieren auf Vorträgen, die im Rahmen der Doktorandentagung „Ressourcen-Wissen: Hebung ungenutzter Potentiale“ im März 2017 an der Hochschule Bochum gehalten wurden sowie auf Postern, die Promovierende während dieses Tages präsentierten.

Ausgerichtet hat die Tagung die Fachgruppe Ressourcen im Graduierteninstitut für angewandte Forschung der Fachhochschulen in Nordrhein-Westfalen (GI NRW). Das GI NRW wurde 2016 gegründet und ist eine gemeinsame wissenschaftliche Einrichtung der 16 staatlichen und vier staatlich refinanzierten Fachhochschulen/Hochschulen für angewandte Wissenschaften sowie der Fachhochschule für öffentliche Verwaltung NRW. Das GI NRW hat den hochschulgesetzlichen Auftrag, kooperative Promotionen an FH/HAW und Universitäten nachhaltig zu stärken und auszubauen.

Die Fachgruppen bilden den Kern des Graduierteninstituts. In den thematisch organisierten Gruppen vernetzen sich Professorinnen, Professoren und Promovierende aus Fachhochschulen/Hochschulen für angewandte Wissenschaften und Universitäten. Sie tauschen sich fachlich aus, verabreden und initiieren miteinander konkrete Forschungs- und Promotionsvorhaben und entwickeln Promotionsprogramme. Das Forschungsfeld der Fachgruppe Ressourcen beinhaltet den Umgang mit Ressourcen, gespiegelt an der Ökonomie, der Effizienz und der Nachhaltigkeit der jeweiligen Anwendung. Hierbei werden die zumeist endlichen, natürlichen Ressourcen in den Fokus genommen. Dazu zählen Wasser, Luft, Rohstoffe, Boden/Fläche und allgemein das Ökosystem. Darüber hinaus werden Kommunikation, Information, Lebensmittel, Mobilität und Energie als Ressourcen wahrgenommen und eingesetzt. Je nach Entwicklungsperspektive, dem sich vollziehenden Wertewandel und den politischen Rahmenbedingungen kann sich diese Aufreihung ändern.

Ein Ziel der Fachgruppen ist es, den wissenschaftlichen Austausch zwischen ihren Mitgliedern zu fördern und ihren Doktorandinnen und Doktoranden Möglichkeiten zur Vernetzung, zur Präsentation ihrer Arbeit und zu Veröffentlichungen zu bieten. Aus diesem Gedanken heraus entstand die Reihe „Ressourcen Wissen“, deren Auftakt die Veranstaltung „Hebung ungenutzter Potentiale“ bildete. In vier Sektionen, die die facettenreiche, inhaltlich breite Ausrichtung der Fachgruppe widerspiegeln, hatten Promovierende die Gelegenheit, ihre Arbeiten zu präsentieren. Diese Sektionen waren im Einzelnen: „Sicheres und nachhaltiges Wirtschaften“, „Materialien als Basis zukunftsweisender Techniken“, „Nachhaltige Lebensmittelproduktion“ sowie „Neue Lösungen bei der Energienutzung“. Entlang dieser Sektionen der Doktorandentagung gliedert sich der vorliegende Band. Es folgen alle Ausführungen, die sich auf die präsentierten Poster beziehen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Peter Kaul und Herrn Prof. Dr. Marcus Mergenthaler, die unsere Tagung unterstützt haben, indem sie zwei der Sektionen moderiert haben. Frau Dr. Caroline Schuchert und Herrn Lutz Baberg danken wir für die Mitarbeit bei der inhaltlichen und organisatorischen Vorbereitung der Tagung.

Informationen zum GI NRW, zu den Fachgruppen sowie zur Möglichkeit der Mitgliedschaft bzw. Kooperation für Professorinnen und Professoren sowie Promovierende finden sie unter: www.gi-nrw.de.

Prof. Dr. Ralf Holzhauser

Prof. Dr. Astrid Rehorek

Dr. Cordula Obergassel

Inhalt

Vorwort.....	3
Teil I – Sicheres und nachhaltiges Wirtschaften	
<i>Bernd Pölling, Marcus Mergenthaler</i>	
Boden als knappe Ressource in städtischen Metropolen – Einflussfaktoren auf Diversifizierungsentscheidungen von Betrieben der urbanen Landwirtschaft.....	7
<i>Dominik Wild, Peter Kaul, Gerhard Holl</i>	
Zivile Sicherheit: Detektion von Explosivstoffen mittels Laserbohren.....	20
<i>Thomas Spiecker</i>	
Klassifizieren gebrauchter Dauermagnete – Rückschlüsse auf die Sortierquote durch Übertragung der Berechnung magnetischer Kreise von permanenten Synchronmaschinen.....	30
Teil II - Materialien als Basis zukunftsweisender Techniken	
<i>Nico Schmidt, Frank Tappe, Andre Da Mota Cardoso, Jörg Meyer, Klaus Huber</i>	
Poly(lactic acid) – a transparent bioplastic for optical components in LED lighting applications.....	45
<i>Benedikt Thimm</i>	
Ressourceneffizienz durch Simulation – Erhöhung des Nutzungsgrades von Produktionsprozesssimulationen durch optimierte Materialmodelle.....	61
Teil III – Nachhaltige Lebensmittelproduktion	
<i>Daniel Klein, Claudia Wickleder, Peter Kaul</i>	
Raman-Microspectroscopy for the Detection of Spoilage Bacteria.....	74
<i>Kathrin Meinhold</i>	
Enhancing food security and promoting rural development through commercialisation of food products stemming from underutilized resources – the example of baobab (<i>Adansonia digitata</i> L.) in Southern and Eastern Africa.....	82
Teil IV – Neue Lösungen bei der Energienutzung	
<i>Johannes Goebel, Marek Kowalski, Mario Adam</i>	
Abwasser als Wärmequelle und -senke für Wärmepumpen: Auswahl von Typen für Test und Dimensionierung mit Hilfe von Cluster-Verfahren.....	92
<i>Irén Juhász Junger, Nils Grimmelsmann, Sarah Vanessa Homburg, Hubert Meissner, Thomas Grethe, Anne Schwarz-Pfeiffer, Johannes Fiedler, Andreas Herrmann, Tomasz Blachowicz, Andrea Ehrmann</i>	
Einfluss des pH-Wertes von Anthocyan-Farbstoffen auf die elektrischen Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen.....	111
<i>Matthias Balsam, Christoph Steiner, Karl Mocha, Astrid Rehorek</i>	
Hebung ungenutzter Potentiale: Stoffkreislaufschließungen – Fallbeispiel zur Berücksichtigung anthropogener Stoffe im Biogasbereich.....	119

Teil V – Ausarbeitungen der Posterpräsentationen

Tobias Althoff, Ralf Holzhauer

Smartphone-Anwendungen in der Abfallwirtschaft des Ruhrgebietes.....134

Maksim Barbashov, Andrej Batos, Andreas Jahr

Experimentelle und theoretische Grundlagenuntersuchung landtechnischer Schnittprozesse bei verschiedenen Klingengeschwindigkeiten.....142

Dirk Grommes, Olaf Bruch, Johannes Geilen, Dirk Reith

Ressourceneffiziente Optimierung von Hohlkörpern aus Kunststoff mittels Multiskalensimulation.....147

Martin R. Schenk, Karl N. Kirschner, Dirk Reith

Kraftfeldentwicklung für molekulare Simulationen – Einfluss der Auswahl verschiedener Punktladungssätze auf potentielle Energien und ausgewählte thermodynamische Observablen.....155

Tobias Schwanekamp, Martin Reuber, Andreas Ostendorf

PräziGen – Generative Herstellung anwendungsoptimierter Präzisionswerkzeuge aus Hartverbundstoffen.....162

Lucas Oliveira de Sousa, Marcelo Dias Paes Ferreira, Marcus Mergenthaler

Resource-efficient raw material supply of proteins: Institutional economics analysis of sunflower production chains in Brazil.....170

Anhang

Verzeichnis der Autorinnen und Autoren.....174

Teil I

Sicheres und nachhaltiges Wirtschaften

Boden als knappe Ressource in städtischen Metropolen – Einflussfaktoren auf Diversifizierungsentscheidungen von Betrieben der urbanen Landwirtschaft

Abstract: Verbraucherorientierte Diversifizierungen, wie Direktvermarktung („deepening“) und Tourismusangebote („broadening“), sind häufig genutzte Geschäftsstrategien von stadtnahen Landwirtschaftsbetrieben. Diese empirische Studie untersucht Determinanten für Diversifikationsentscheidungen durch die Analyse eines Datensatzes von 123 Landwirten in der Metropole Ruhr. Binäre logistische Regressionen werden als ökonometrische Methode verwendet, um diejenigen Merkmale zu bestimmen, die die Diversifikationsentscheidung beeinflussen. Landwirtschaftliche Merkmale, die „deepening“-Strategien fördern, sind zunehmende Betriebsgröße, der Anbau von Sonderkulturen, ökologischer Landbau und Tierhaltung. Im Gegensatz dazu überwiegen verbraucherorientierte „broadening“-Strategien in kleineren Betrieben und in Betrieben mit Pferden und höheren Grünlandanteilen. Landwirtschaftliche Beratung erhöht die Chance der Diversifizierung. Die Ergebnisse der binären logistischen Regressionen zeigen zunehmende Chancen für „deepening“ und „broadening“ mit Annäherung an die Stadt. Die Standortvorteile stadtnaher Betriebe können am besten genutzt werden, wenn sie verbraucherorientierte „deepening“- oder „broadening“-Strategien anwenden; nämlich Direktvermarktung oder andere kurze Wertschöpfungsketten, touristische Dienstleistungen und soziale Landwirtschaft.

1 Einleitung

Fast 200 Jahre nach der Standorttheorie VON THÜNEN (1826) greifen Agrarwissenschaftler und Agrargeographen den Einfluss der Stadt auf Produktions- und Marktentscheidungen von Landwirten verstärkt wieder auf (WÄSTFELT und ZHANG, 2016). Trotz Kritik an dem Modell und veränderter Rahmenbedingungen (Globalisierung, Transportkosten marginal, technischer Fortschritt im Agrarsektor, etc.) erlebt die Standorttheorie parallel zum wachsenden Interesse an stadtnaher Landwirtschaft und regionaler Ernährung eine Renaissance. Bereits 1991 konnte ILBERY in einer britischen Studie feststellen, dass die Entscheidung zu diversifizieren auch maßgeblich von der Betriebslage abhängt. Die Lage wird nach dem Hauptfaktor Steigerung des Einkommens als zweitwichtigster Einflussfaktor genannt. LANGE et al. (2013) und MERANER et al. (2015) betonen auch heute noch fehlendes Wissen zu diesem Thema.

1.1 Diversifizierung

Die Diversifizierung als Entwicklungsstrategie landwirtschaftlicher Betriebe reicht zurück bis in die 1960er Jahre. Seit nunmehr fast 30 Jahren spielt sie eine große Rolle; besonders auch durch die verstärkte Einbringung öffentlicher Gelder in diesen Sektor (GASSON, 1988; ILBERY, 1991; BRYANT et al., 1992; LANGE et al., 2013; MERANER et al., 2015). Landwirtschaftsnahe Diversifizierungen streuen die Einkommensquellen, so dass sich dadurch die Einkommensvolatilität verringert und parallel die Widerstandsfähigkeit gegen einzelne Preisfluktuationen steigt (BARBIERI und MAHONEY, 2009; ZASADA et al., 2011). Etwa ein Drittel der Betriebe in Europa ist diversifiziert.

Aufbauend auf vorherige Arbeiten, entwickelten VAN DER PLOEG und ROEP (2003) eine Klassifizierung und Terminologie der Diversifizierung: ‚deepening‘, ‚broadening‘ und ‚re-grouping‘. Die vertikale Integration angebaute Produkte über Weiterverarbeitung und Vermarktung außerhalb langer Wertschöpfungsketten wird unter dem Begriff ‚deepening‘ zusammengefasst. Hingegen umfasst ‚broadening‘ eine Vielzahl von landwirtschaftsnahen Dienstleistungen, wie Tourismus, Erholung, Gesundheit, Sport, Kultur und Bildung. Daneben gibt es öffentliche Dienstleistungen des ‚broadening‘, wie z.B. Winterdienst, Landschafts- und Grünflächenpflege. Diversifizierungen außerhalb des Betriebes (‚re-grouping‘) besitzen keinen direkten Bezug zur eigentlichen landwirtschaftlichen Produktion. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf die ‚deepening‘ und ‚broadening‘ Diversifizierungsstrategien für Privatpersonen; insbesondere Direktvermarktung, Tourismusangebote und soziale Landwirtschaft. Diese kundenorientierten Diversifizierungsstrategien spielen in dicht besiedelten Regionen eine besondere Rolle und nutzen die Nähe zu vielen potenziellen Kunden (BEAUCHESNE und BRYANT, 1999; PRÆSTHOLM und KRISTENSEN, 2006). LANGE et al. (2013) und MERANER et al. (2015) erkennen die Bedeutung von Diversifizierungen für den Agrarsektor und auch das gewachsene wissenschaftliche Interesse an, jedoch betonen sie, dass fundiertes Wissen über Einflussfaktoren – besonders auch der Betriebslage – auf landwirtschaftliche Diversifizierungsentscheidungen fehlt. Deshalb adressiert der vorliegende Beitrag diese Forschungslücke und untersucht anhand des polyzentralen Ballungsraumes Metropole Ruhr Einflussfaktoren aus den Bereichen Betriebsstruktur, Betriebsinhaber und Betriebslage auf die Entscheidung kundenorientiert zu diversifizieren.

1.2 Der städtische Kontext

Urbane Räume können – in Abhängigkeit von konkreten Betriebsausrichtungen und -entscheidungen – für die Landwirtschaft sowohl Risiken als auch Chancen bieten (HEIMLICH und BARNARD, 1992; GARDNER, 1994; ZASADA, 2011). Aufgrund der urbanen Rahmenbedingungen sind landwirtschaftliche Betriebe in und am Rande von Städten gezwungen sich anzupassen, um mittel- und langfristig wettbewerbsfähig zu sein (ILBERY, 1991; ZASADA, 2011). Stadt-angepasste Geschäftsmodelle nutzen die sich bietenden Vorteile durch die ‚Vermarktung‘ ihrer Lage. Eine wachsende Anzahl von Landwirten sieht nicht mehr primär die städtischen Nachteile, sondern erkennt die gute Erreichbarkeit und das Kundenpotential als komparativen Vorteil (LANGE et al., 2013; WÄSTFELT und ZHANG, 2016). Des Weiteren unterstützen – im Vergleich zu ländlichen Räumen – Wettbewerbsnachteile in der Agrarproduktion sowie umkämpfte Agrarmärkte mit niedrigen Produktionspreisen die Etablierung von Diversifizierungsstrategien in Ballungsräumen (GARDNER, 1994; PRÆSTHOLM und KRISTENSEN, 2006; ZASADA et al., 2011; LANGE et al., 2013). So wird die Betriebslage im Stadtkontext zunehmend als wichtiger Einflussfaktor auf die Diversifizierungsentscheidung gesehen.

1.3 Kundenorientiertes ‚deepening‘ und ‚broadening‘

In Ballungsräumen wie der Metropole Ruhr sind kundenorientierte ‚deepening‘ und ‚broadening‘ Diversifizierungen mit direktem Landwirt-Kunden-Kontakt von besonderem Interesse. Eine wichtige ‚deepening‘ Strategie ist die Direktvermarktung. Heutzutage steht die moderne Agrarwirtschaft mit Teilen ihrer Produktionsbedingungen und langen, komplexen Wertschöpfungsketten in der Kritik; besonders bei der Stadtbevölkerung. Daher nutzen stadtnahe Landwirte vermehrt Vermarktungswege außerhalb der etablierten und kostenoptimierten Wertschöpfungsketten. Hierfür sprechen insbesondere das Kundenpotenzial, die wachsende Nachfrage nach regionalen Produkten, höhere Umsät-

ze und die verringerte Abhängigkeit von schwankenden Weltmarktpreisen (AUBRY UND KEBIR, 2013; LANGE et al., 2013; MERANER et al., 2015; WÄSTFELT und ZHANG, 2016; PÖLLING et al., 2016). Mehrere Studien belegen die Bedeutung kurzer Wertschöpfungsketten für stadtnahe Landwirte: 60 % der Landwirte in Rom vermarkten Produkte direkt (CAVALLO et al., 2016); mehr als ein Viertel der Ile-de-France-Landwirte nutzt kurze Wertschöpfungsketten (AUBRY und KEBIR, 2013); Montreal (BRYANT et al., 1992) und Barcelona (RECASENS et al., 2016). In der Metropole Ruhr – dem Untersuchungsraum dieses Beitrags – sind diese Tendenzen ebenfalls abgebildet (PÖLLING et al., 2016).

Kundenorientierte ‚broadening‘ Diversifizierungen umfassen eine breite Palette an Strategien. Hier konzentrieren wir uns auf Tourismusangebote und die soziale Landwirtschaft, die in der Metropole Ruhr von besonderer Bedeutung sind. Tourismusangebote spielen im Zusammenhang mit Lebensqualität und Erholung eine Rolle; besonders in dicht bebauten Stadtregionen (ZASADA, 2011). Bereits ILBERY (1991) betonte die günstigen Voraussetzungen betriebsgebundener Tourismusangebote auf stadtnahen Betrieben. Studien aus Dänemark (PRÆSTHOLM und KRISTENSEN, 2006; ZASADA et al., 2011), den Niederlanden (MERANER et al., 2015), Spanien (RECASENS et al., 2016), Deutschland (LANGE et al., 2013; PÖLLING et al., 2016) und Nordamerika (HEIMLICH und BARNARD, 1992; BRYANT et al., 1992; AKIMOWICZ et al., 2016) bestätigen die Bedeutung des Agrartourismus für die stadtnahe Landwirtschaft. Die soziale Landwirtschaft (care farming) kombiniert die Agrarproduktion mit sozialen, Bildungs- und Gesundheitsdienstleistungen (HASSINK et al., 2007; EWEG und HASSINK, 2009). Hierbei bildet die Arbeit auf dem Hof einen wichtigen Baustein der Rehabilitation, Therapie und Bildung von verschiedenen Klienten; insbesondere Personen mit besonderen Bedürfnissen (mental, physisch), Abhängige, Langzeitarbeitsuchende sowie auch Kinder, Jugendliche und Senioren. Bereits vor zehn Jahren sahen Hassink et al. (2007) care farming als eine der am schnellsten wachsenden Geschäftsfelder der multifunktionalen Landwirtschaft Europas. Die größere Anzahl möglicher Klienten macht die soziale Landwirtschaft besonders für Betriebe in der Nähe zu Städten und Agglomerationsräumen interessant (WISKERKE, 2009; MERANER et al., 2015; CAVALLO et al., 2016).

1.4 Betriebsstruktur und Betriebsinhaber als Einflussfaktoren

Diverse Studien belegen einen signifikanten Einfluss der *Betriebsgröße* auf die Entscheidung zur Diversifizierung, wenngleich die Einflussrichtung unklar ist. Einige dieser Arbeiten sehen einen positiven Zusammenhang zwischen Diversifizierung und Betriebsgröße (GASSON, 1988; ILBERY, 1991; MCNALLY, 2001; MCNAMARA und WEISS, 2005; AKIMOWICZ et al., 2016). Vergleichsweise große Betriebe können einfacher Ressourcen in die Diversifizierung einbringen. Die großen Betriebe in den Niederlanden tendieren dazu, Natur- und Landschaftsschutzmaßnahmen durchzuführen, während Agrartourismus und soziale Landwirtschaft eher auf kleinen Betrieben angeboten wird (MERANER et al., 2015). KRUGMAN (1991) und MISHRA et al. (2004) sehen Diversifizierungen vornehmlich auf kleinen Betrieben. Des Weiteren zeigen andere Studien auch, dass eher die mittelgroßen Betriebe diversifizieren (ILBERY, 1991; PRÆSTHOLM und KRISTENSEN, 2006).

Der Einfluss der Produktionsausrichtung auf die Diversifizierung zeigt wie auch die Betriebsgröße in unterschiedliche Richtungen. Die Intensität ist eng verzahnt mit dem *Grünland-Ackerland-Verhältnis*, der Tierhaltung und dem Anbau von wertschöpfungsstarken Kulturen. Ältere Studien sehen Diversifizierungen eher auf Ackerbaubetrieben (ILBERY et al., 1999). Dies wird im Wesentlichen damit begrün-

det, dass Ackerbaubetriebe aufgrund ihrer Saisonalität außerhalb der Hauptsaison Kapazitäten für zusätzliche Tätigkeiten haben, während Tierhaltungsbetriebe kontinuierlich hohe Arbeitsbelastungen haben; besonders in der Milchviehhaltung (MCNALLY, 2001). Diese kontinuierlich hohe Arbeitsbelastung verhindert demnach die Etablierung von Diversifizierungsstrategien, während LANGE et al. (2013) bei Ackerbaubetrieben aufgrund ihrer relativ hohen Bodenfruchtbarkeit und Erträge keine Notwendigkeit der Diversifizierung sehen und somit eher die Tierhaltungsbetriebe diversifizieren. Die aktuelle niederländische Studie von MERANER et al. (2015) zeigt, dass Agrartourismus, Direktvermarktung und soziale Landwirtschaft vermehrt auf Tierhaltungsbetrieben und weniger in Ackerbaubetrieben etabliert sind.

Pferdehaltung ist ein typisches Beispiel stadtnaher Landwirtschaft. Dienstleistungen rund um das Pferd bilden eine wichtige Einnahmequelle des Agrarsektors in dicht besiedelten Räumen von Schweden, Dänemark, Schottland, Deutschland und Kanada (BRYANT et al., 1992; ELGÅKER und WILTON, 2008; ZASADA et al., 2011; ZASADA et al., 2013; PÖLLING et al., 2016; WÄSTFELT und ZHANG, 2016).

Der Einfluss der *Nutztierhaltung* auf Diversifizierungsentscheidungen ist komplex. Der konstant hohe Arbeitsaufwand in manchen Tierhaltungsbetrieben wird häufig damit in Verbindung gebracht, dass die notwendigen Personalressourcen zur Diversifizierung daher nicht gegeben sind (MCNALLY, 2001). Diese Studien betonen den Vorzug zur Diversifizierung für Ackerbau- und Gemischtbetriebe. Im Gegensatz zu diesen Aussagen, sehen JONGENEEL et al. (2008) und MERANER et al. (2015) gute Diversifizierungsvoraussetzungen für tierhaltende Betriebe.

Wertschöpfungsstarke Kulturen ermöglichen die flächengebundene Umsatzsteigerung. Somit werden Sonderkulturen häufig in urbanen Regionen angebaut, um mit der begrenzt zur Verfügung stehenden Fläche möglichst hohe Erlöse zu erzielen (WÄSTFELT und ZHANG, 2016). Wertschöpfungsstarke Kulturen konzentrieren sich auch heute noch in der Nähe vieler Städte: Paris, Bordeaux, Lille und Lissabon (PERON und GEOFFRIAU, 2007), Kopenhagen (ZASADA et al., 2011), Den Haag (KORTHALS ALTES und VAN RIJ, 2013) sowie Montreal und Toronto (BRYANT et al., 1992; BEAUCHESNE und BRYANT, 1999; AKIMOWICZ et al., 2016). In der Metropole Ruhr nimmt die Bedeutung wertschöpfungsstarker Kulturen ebenfalls zum Zentrum des Ballungsraumes hin zu (PÖLLING et al., 2016). AUBRY und KEBIR (2013) betonen die Fragilität für wertschöpfungsstarke Kulturen in langen Wertschöpfungsketten mit niedrigen Agrarmarktpreisen. Darauf aufbauend begründen sie die große Bedeutung kurzer Wertschöpfungsketten rund um Paris. MERANER et al. (2015) zeigen, dass Betriebe, die Sonderkulturen anbauen, signifikant häufiger Direktvermarktung und signifikant weniger ‚broadening‘-Strategien nutzen.

GOY und MAACK (2003) zeigen die Bedeutung der Direktvermarktung im *Ökolandbau* auf. Der Verbindung zwischen Ökolandbau und Stadtnähe ist zweideutig: Einige Studien zeigen, dass mit Annäherung an die Stadt der Anteil der Ökobetriebe zunimmt, wie in Großbritannien (ILBERY et al., 1999), Dänemark (ZASADA et al., 2011) und Kanada (BEAUCHESNE und BRYANT, 1999). Dieses Muster ist nicht gültig für die Schweiz (TOBIAS et al., 2005) und die Metropole Ruhr (PÖLLING et al., 2016).

Landwirtschaftliche Beratung trägt insbesondere dann zu erfolgreichen Betrieben bei, wenn sie geeignete Informationen bereitstellen, Betriebsentscheidungen fachkundig unterstützen und zu Innovationen ermutigen (MISHRA et al., 1999; KNICKEL et al., 2009; CLARK, 2009). Mit direktem Bezug zu

Diversifizierungen konnte CLARK (2009) ein gewisses Desinteresse der Beratungsorgane in Großbritannien aufdecken.

Alter und Bildungsstand des Betriebsleiters zeigen inkonsistente Ergebnisse in Bezug auf Diversifizierung. PRÆSTHOLM und KRISTENSEN (2006) können keinen linearen Einfluss des Alters aufzeigen, während ILBERY (1991) Diversifizierungen eher bei den erfahrenen Landwirten sieht. Hingegen argumentieren andere Wissenschaftler, dass eher junge Landwirte sich dazu entscheiden zu diversifizieren (MCNAMARA und WEISS, 2005; BARBIERI und MAHONEY, 2009; MERANER et al., 2015). CHAPLIN et al. (2004) betont, dass Betriebsleiter mit höherem Bildungsstand eher zur Diversifizierung neigen, wobei MCNAMARA und WEISS (2005) dies konkret auf Diversifizierungen außerhalb des landwirtschaftlichen Betriebes fokussieren.

2 Empirische Methoden und Analyserahmen

2.1 Material

123 Datensätze von Landwirten aus der Metropole Ruhr, die über eine adressierte, selbst-administrierte Web-Umfrage im Frühjahr 2016 erhoben wurden, sind in dieser Studie ausgewertet worden. Die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen hat per E-Mail eine Ankündigung mit direktem Link zur Web-Umfrage an alle Landwirte in der Metropole Ruhr geschickt, von denen sie eine E-Mail-Adresse hat. Eine Erinnerungsmail erfolgte etwa zwei Wochen später. Hierüber konnten etwa 70 % der Landwirte des Ballungsraumes erreicht werden. Insgesamt 17 Pretests wurden durchgeführt. Die breit angelegte Befragung beinhaltet Fragen zur Betriebsstruktur, zum Betriebsleiter, zu Produktion, Vermarktung und Dienstleistungen, zur Lage und zur Beratung.

2.2 Binäre logistische Regression

Die kundenorientierten ‚deepening‘ und ‚broadening‘ Diversifizierungen bilden wichtige Stadtanpassungsstrategien für Landwirte in dicht besiedelten Regionen. Die binäre Abfrage nach den auf dem Betrieb vorkommenden Diversifizierungen untersucht die Einflüsse von zehn zuvor eingeführten Größen mithilfe der binären logistischen Regression. Die Mittelwerte bzw. Häufigkeiten dieser zehn Einflussfaktoren auf die Direktvermarktung und kundenorientierte ‚broadening‘-Strategien sind in Tabelle 1 dargestellt. Unter den kundenorientierten ‚broadening‘-Strategien werden neben der sozialen Landwirtschaft die Agrartourismusangebote Beherbergung, Gastronomie, Raummiete, Pferdedienstleistungen und sonstige Sport- und Erholungsangebote zusammengefasst. Über die binäre logistische Regression kann der Einfluss des Faktorensatzes sowie auch der einzelnen Faktoren für die Diversifizierungsentscheidung in die ‚deepening‘ und ‚broadening‘ Strategien ermittelt werden.

Tabelle 1: Mittelwerte und Häufigkeiten der untersuchten Determinanten

Determinanten (Einheit)	Mittelwert/Häufigkeit
Betriebsgröße (ha)	60,34
Anteil Grünland (%)	37
Anteil Ökolandwirtschaft (%)	4

Betriebe mit Sonderkulturen (%)	17
Betriebe mit Tierhaltung außer Pferde (%)	61
Betriebe mit Pferden (%)	40
Selbsteinschätzung der städtischen Lage (0-100) ^a	65,16
Betriebe mit Nutzung von Beratung (%)	66
Alter des Betriebsleiters (Jahre)	49,5
Betriebsleiter mit Hochschulabschluss (%)	43

^a: Selbsteinschätzung der Lage durch die Betriebsleiter von 0 (sehr ländlich) bis 100 (sehr städtisch)

3 Ergebnisse und Diskussion

Die beiden durchgeführten binären logistischen Regressionen zur Ermittlung der Einflussfaktoren auf die Diversifizierungsentscheidung in die kundenorientierte ‚deepening‘ und ‚broadening‘-Strategien sind beide hochsignifikant (s. Tabelle 2).

Tabelle 2: Modellzusammenfassung für die beiden binären logistischen Regressionen

Kundenorientierte Diversifizierung	Qui ² test	Sig	-2 Log Likelihood	Nagelkerkes R ²
Direktvermarktung	48,201	,000	105,462	,455
Kundenorientiertes ‚broadening‘	72,467	,000	79,623	,627

Mit Ausnahme des Alters des Betriebsleiters zeigen alle gewählten Einflussfaktoren bei mindestens einer der beiden binären logistischen Regressionen einen auf dem 10%-Niveau signifikanten Einfluss (s. Tabelle 3).

Tabelle 3: Ergebnisse der binären logistischen Regressionen

Einflussfaktor	Direktvermarktung			Kundenorientiertes ‚broadening‘		
	Regressionskoeffizient B	Sig ^b	Exp (B)	Regressionskoeffizient B	Sig ^b	Exp (B)
Betriebsgröße	,008	,093	1,008	-,014	,060	,986
Anteil Grünland	,010	,338	1,010	,037	,002	1,038
Anteil Ökolandwirtschaft	2,032	,093	7,630	-,063	,967	,939
Betriebe mit Sonderkulturen	2,021	,005	7,544	-,521	,543	,594
Betriebe mit Tierhaltung außer Pferde	1,224	,031	3,399	-,179	,772	,836
Betriebe mit Pferden	-,455	,416	,635	2,651	,000	14,166

Selbsteinschätzung der Lage ^a	,026	,015	1,026	,021	,065	1,022
Betriebe mit Beratung	1,520	,022	4,574	2,536	,002	12,635
Alter des Betriebsleiters	-,002	,938	,998	,004	,891	1,004
Betriebsleiter mit Hochschulabschluss	-1,253	,036	,286	-2,208	,004	,110
Konstante	-4,882	,005	,008	-5,095	,011	,006

^a: Selbsteinschätzung der Lage durch die Betriebsleiter von 0 (sehr ländlich) bis 100 (sehr städtisch)

^b: Unsicherheiten von unter 10 % sind fett markiert

Größere Betriebe tendieren dazu direkt zu vermarkten, während kleinere Betriebe bevorzugt in Richtung Agrartourismus oder soziale Landwirtschaft gehen. Diese Ambivalenz innerhalb der Diversifizierungen bestätigt die unterschiedlichen Aussagen vorheriger Studien. Das in dieser Studie erzielte Ergebniss, dass eher kleine Betriebe in Richtung Agrartourismus oder soziale Landwirtschaft diversifizieren, stimmt mit weiteren Studien überein (KRUGMAN, 1991; MISHRA et al., 2004; MERANER et al., 2015). Je höher der Grünlandanteil im Betrieb, desto eher werden kundenorientierte Diversifizierungen etabliert; insbesondere Pferdedienstleistungen. Sowohl der Grünlandanteil als auch das Vorhandensein von Pferden hat keinen Einfluss auf die Direktvermarktung. Hingegen führen der Ökolandbau, der Anbau von Sonderkulturen sowie die Tierhaltungen außer der Pferdehaltung statistisch abgesichert verstärkt zu Direktvermarktungsangeboten. Die Ergebnisse passen teilweise zu den Ergebnissen von MERANER et al. (2015). Sie konnten für die Niederlande darlegen, dass Direktvermarktung, Agrartourismus und soziale Dienstleistungen vermehrt in Tierhaltungsbetrieben und weniger auf Ackerbaubetrieben genutzt werden. In Bezug auf die Direktvermarktung zeigen die Ergebnisse in die gleiche Richtung, während für die kundenorientierten ‚broadening‘-Strategien dies nur für die Pferdehaltung bestätigt werden kann. Je städtischer sich ein Betrieb selbst wahrnimmt, desto eher nutzt der Betrieb Direktvermarktung, Agrartourismus oder soziale Landwirtschaft als Stadtanpassungsstrategien. Am stärksten ist dieser Zusammenhang bei der Direktvermarktung. Aufgrund der Inkonsistenz in der Literatur kann mit dieser Studie in der Metropole Ruhr ein Teil der Literatur bestätigt werden, während andere Studien dieser Aussage konträr entgegenstehen. MERANER et al. (2015) untersuchten auch den Lageeinfluss für die einzelnen Diversifizierungsfelder: Für die Direktvermarktung und Agrartourismusangebote konnten sie in den Niederlanden einen statistisch signifikanten Zusammenhang mit der Bevölkerungsdichte herstellen. Diese Aussagen passen überein mit den Ergebnissen dieser Studie, die für beide kundenorientierten Diversifizierungswege des ‚deepening‘ und ‚broadening‘ signifikante positive Zusammenhänge konstatiert.

Auch zeigen sich positive Zusammenhänge zwischen beiden Diversivizierungsansätzen und der Inanspruchnahme von Beratung, so dass sich die Wahrscheinlichkeit zu diversifizieren mit der Beratung um ein Vielfaches erhöht. Die von CLARK (2009) und KNICKEL et al. (2009) aufgeführten Anzeichen von Desinteresse an Diversifizierungen und Innovationshemmnissen durch Berater kann nicht bestätigt werden.

Betriebsleiter mit Hochschulabschluss neigen weniger zu Diversifizierungen als ihre Berufskollegen ohne einen Hochschulabschluss. Somit kann die Aussage von Chaplin et al. (2004) nicht bestätigt

werden, die nicht zwischen landwirtschaftsnaher Diversifizierung auf dem Betrieb und sonstiger Diversifizierung in anderen Branchen (off-farm) unterscheidet.

3 Fazit

Diversifizierungen auf Landwirtschaftsbetrieben sind vielfältig. Daher lassen sich auch unterschiedliche Erklärungsansätze für unterschiedliche Strategien der Diversifizierung identifizieren. Der hier verfolgte auf MERANER et al. (2015) aufbauende Ansatz unterscheidet zwischen den beiden kundenorientierten Diversifizierungsstrategien der Direktvermarktung von Produkten als ‚deepening‘-Strategie und landwirtschaftsnahen Dienstleistungen im Bereich Tourismus und Soziales als ‚broadening‘-Strategie. Beide Diversifizierungsrichtungen zeigen positive Zusammenhänge mit der Stadtnähe und der Beratung. Je städtischer sich ein Betrieb von der Lage einschätzt, desto höher wird die Wahrscheinlichkeit in Direktvermarktung, Agrartourismus und soziale Landwirtschaft einzusteigen. ‚Deepening‘ findet bevorzugt auf Betrieben mit viel Fläche, mit ökologischem Anbau, mit Sonderkulturen und mit Nutztierhaltung statt. Hingegen werden kundenorientierte ‚broadening‘-Strategien eher von kleineren Betrieben mit Pferdehaltung und Grünlandwirtschaft genutzt. Unterschiede innerhalb des ‚broadening‘ können aufgrund des begrenzten Umfangs der Erhebung nicht herausgearbeitet werden. Hier kann weitere Forschung mit größeren Datensätzen weitere Aufschlüsse zur Diversifizierung in der stadtnahen Landwirtschaft liefern. Mit der Untersuchung wird eine stärker räumlich betrachtende Sichtweise auf die stadtnahe Landwirtschaft unterstrichen und die Notwendigkeit begründet diese Dimension in Beratung und Politikgestaltung neben betriebsstrukturellen Merkmalen stärker zu beachten, wenn durch kundenorientierte Diversifizierungsstrategien eine stärkere Einbindung der Betriebe in das städtische Umfeld gefördert werden soll.

Wettbewerbsfähige, gesellschaftlich nachgefragte und mit der Stadtbevölkerung direkt verzahnte ‚deepening‘ und ‚broadening‘ Diversifizierungen erhöhen die Chancen des Erhalts von landwirtschaftlich genutzten Grünflächen in dicht besiedelten Ballungsräumen zur mittel- und langfristigen ökonomisch rentablen Nutzung der Ressource Boden. Des Weiteren kommt die Ressource Ernährung seit einigen Jahren wieder verstärkt in den Blickpunkt der (Stadt-)Gesellschaft. Die stadt-ausgerichtete Vermarktung von Agrarprodukten der urbanen Landwirtschaft kann hierüber einen Beitrag zu einer resilienten, leistungsfähigen und regional verankerten Ernährungswirtschaft leisten.

Literatur

- AKIMOWICZ, M., H. CUMMINGS, und K. LANDMAN (2016): Green lights in the Greenbelt? A qualitative analysis of farm investment decision-making in peri-urban Southern Ontario. In: *Land Use Policy* 55: 24-36.
- AUBRY, C. und L. KEBIR (2013): Shortening food supply chains: A means for maintaining agriculture close to urban areas? The case of the French metropolitan area of Paris. In: *Food Policy* 41: 85-93.
- BARBIERI, C. und E. MAHONEY (2009): "Why is diversification an attractive farm adjustment strategy? Insights from Texas farmers and ranchers." In: *Journal of Rural Studies* 25 (1): 58-66.

- BEAUCHESNE, A. und C. BRYANT (1999): Agriculture and Innovation in the Urban Fringe: The Case of Organic Farming in Quebec, Canada. *Tijdschrift voor Economische en Social Geografie* 90(3): 320-328. BRYANT, C., P. DESLAURIERS und C. MAROIS (1992): Diversification strategies in agriculture in the rural-urban fringe. In: MOHAMMAD, N. (eds.): *Spatial dimensions of agriculture*, Concept Publishing Company, New Dehli.
- CAVALLO, A., B. DI DONATO und D. MARINO (2016): Mapping and assessing urban agriculture in Rome. In: *Agriculture and Agricultural Science Procedia* 8: 774-783.
- CHAPLIN, H., S. DAVIDOVA und M. GORTON (2004): Agricultural adjustment and the diversification of farm households and corporate farms in Central Europe. In: *Journal of Rural Studies* 20: 61-77.
- CLARK, J. (2009): Entrepreneurship and diversification on English farms: Identifying business enterprise characteristics and change processes. In: *Entrepreneurship and Regional Development* 21 (2): 213-236.
- DOERNBERG, A., I. ZASADA, K. BRUSZEWSKA, B. SKOCZOWSKI und A. PIORR (2016): Potentials and Limitations of Regional Organic Food Supply: A Qualitative Analysis of Two Food Chain Types in the Berlin Metropolitan Region. In: *Sustainability* 8, 1125, doi:10.3390/su8111125.
- ELGÅKER, H. und B. WILTON (2008): Horse farms as a factor for development and innovation in the urban-rural fringe with examples from Europe and Northern America. In: *Forest & Landscape Working Papers* 27: 43-55.
- EWEG, H. P. A. und J. HASSINK (2009): Business models of Green Care in the Netherlands. Paper presented at the International PENZA Conference Sao Paulo, 2009.
- GARDNER, B. L. (1994): Commercial Agriculture in Metropolitan Areas: Economics and Regulatory Issues. In: *Agricultural and Resource Economics Review* 23(1): 100-109.
- GASSON, R. (1988): Farm diversification and rural development. In: *Journal of Agricultural Economics* 39: 175-182.
- HASSINK, J., C. ZWARTBOL, M. ELINGS und J. THISSEN (2007): Current status and potential of care farms in the Netherlands. In: *Journal of Life Science* 55 (16): 21-36.
- HEIMLICH, R. E. und C. H. BARNARD (1992): Agricultural Adaption to Urbanization: Farm Types in Northeast Metropolitan Areas. In: *NJARE*. April 1992, 50-60.
- ILBERY, B. (1991): Farm Diversification as an Adjustment Strategy on the Urban Fringe of the West Midlands. In: *Journal of Rural Studies* 7: 207-218.
- ILBERY, B., L. HOLLOWAY und R. ARBER (1999): The Geography of Organic Farming in England and Wales in the 1990s. In: *Tijdschrift voor Economische en Sociale Geografie* 90 (3): 285-295.
- JONGENEEL, R. A., N. B. POLMAN und L. H. SLANGEN (2008): Why are Dutch farmers going multi-functional? In: *Land Use Policy* 25 (1): 81-94.
- KNICKEL, K., G. BRUNORI, S. RAND und J. PROOST (2009): Towards a better conceptual framework for innovation processes in agriculture and rural development: from linear models to systemic approaches. In: *Journal of Agricultural Education and Extension* 15 (2): 131-146.

- KORTHALS ALTES, W. K., und E. VAN RIJ (2013): Planning the horticultural sector: Managing greenhouse sprawl in the Netherlands. In: *Land Use Policy* 31 (1): 486-497.
- KRUGMAN, P. (1991): Increasing returns and economic geography. In: *Journal of Political Economy* (3): 483-499.
- LANGE, A., A. PIORR, R. SIEBERT und I. ZASADA (2013): Spatial differentiation of farm diversification: How rural attractiveness and vicinity to cities determine farm households' response to the CAP. In: *Land Use Policy* 31: 136-144.
- MCNALLY, S. (2001): Farm diversification in England and Wales—What can we learn from the farm business survey? In: *Journal of Rural Studies* 17: 247–257.
- MCNAMARA, K. T. und C. R. WEISS (2005): Farm household income and on- and off-farm diversification. In: *Journal of Agricultural and Applied Economics* 37: 37-48.
- MERANER, M., W. HEIJMAN, T. KUHLMAN, T. und R. FINGER (2015): Determinants of farm diversification in the Netherlands. In: *Land Use Policy* 42: 767-780.
- MISHRA, A. K., H. S. EL-OSTRA und C. L. SANDRETTO (2004): Factors affecting farm enterprise diversification. In: *Agricultural Finance Review* 64 (2): 151-166.
- PÉRON, J.-Y. und E. GEOFFRIAU (2007): Characteristics and Sustainable Development of Peri-Urban Vegetable Production in Europe. *International Symposium on Horticultural Plants in Urban and Peri-Urban Life*. In: *ISHS Acta Horticulturae* 762: 159-170.
- PÖLLING, B., M. MERGENTHALER und W. LORLEBERG (2016): Professional urban agriculture and its characteristic business models in Metropolis Ruhr, Germany. In: *Land Use Policy* 58: 366-379.
- PRAESTHOLM, S. und S. P. KRISTENSEN (2007): Farmers as initiators and farms as attractors for non-agricultural economic activities in peri-urban areas in Denmark. In: *Danish Journal of Geography* 107 (2): 13-27.
- RECASENS, X., O. ALFRANCA und L. MALDONADO (2016): The adaptation of urban farms to cities: The case of the Alella wine region within the Barcelona Metropolitan Region. In: *Land Use Policy* 56: 158-168.
- TOBIAS, S., A. NUESCH, R. NEBEL und A. L. GUILMAIN (2005): Suburbane Landwirtschaft oder Landschaftsmanagement? In: *Agrarforschung* 12 (7): 306-311.
- VAN DER PLOEG, J. D. und D. ROEP (2003): Multifunctionality and rural development: the actual situation in Europe. In: VAN HUYLENBROECK, G. und G. DURAND (eds.): *Multifunctional Agriculture. A New Paradigm for European Agriculture and Rural Development*. Ashgate, Hampshire, England: 37-54.
- VON THÜNEN, J. H., 1826. *Der isolirte Staat in Beziehung auf Landwirthschaft und Nationalökonomie oder Untersuchungen über den Einfluß, den die Getreidepreise, der Reichthum des Bodens und die Abgaben auf den Ackerbau ausüben*. Perthes, Hamburg.
- WÄSTFELT, A. und Q. ZHANG (2016): Reclaiming localisation for revitalising agriculture: A case study of peri-urban agricultural change in Gothenburg, Sweden. In: *Journal of Rural Studies* 47: 172-185.
- WISKERKE, H., 2009. On regions lost and regions regained: reflections on the alternative food geography and sustainable regional development. In: *International Planning Studies* 14 (4): 369-387.

- ZASADA, I., 2011. Multifunctional peri-urban agriculture – A review of societal demand and the provision of goods and services by farming. In: *Land Use Policy* 28 (4): 639-648.
- ZASADA, I., C. FERTNER, A. PIORR und T. S. NIELSEN (2011): Peri-urbanisation and multifunctional adaptation of agriculture around Copenhagen. In: *Geografisk Tidsskrift. Danish Journal of Geography* 111 (1): 59-72.
- ZASADA, I., R. BERGES, J. HILGENDORF und A. PIORR (2013): Horsekeeping and the peri-urban development in the Berlin Metropolitan Region. In: *Journal of Land Use Science* 8 (2): 199-214.

Zivile Sicherheit: Detektion von Explosivstoffen mittels Laserbohren

Abstract: Die Detektion von Explosivstoffen stellt ein zentrales Feld der zivilen Sicherheitsforschung dar. Eine besondere Herausforderung liegt hierbei in dem Nachweis verpackter Substanzen, wie es bei Unkonventionellen Spreng- und Brandvorrichtung (USBV) häufig der Fall ist. Derzeit eingesetzte Verfahren arbeiten meist mit bildgebenden Techniken, durch die sich ein Anfangsverdacht ergibt. Der tatsächliche chemische Inhalt der USBV lässt sich jedoch nicht exakt ermitteln. Eine genaue Beurteilung der Gefährdung durch solche Substanzen ist allerdings von großer Bedeutung, insbesondere wenn die Entschärfung des Objekts in bewohntem Gebiet stattfinden muss. In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren vorgestellt, das sich als Verifikationsverfahren bei bestehendem Anfangsverdacht gezielt einsetzen lässt. Hierzu wird mittels Laserbohrtechnik zunächst die äußere Hülle des zu untersuchenden Gegenstandes durchdrungen. Anschließend finden eine lasergestützte Probenahme des Inhalts sowie die Detektion unter Verwendung geeigneter Analysemöglichkeiten statt. Der Bohr- und Probenahmefortschritt wird über verschiedene spektroskopische und sensorische Verfahren begleitend überwacht. Zukünftig soll das System abstandsfähig auf Entschärfungsrobotern eingesetzt werden.

1 Einleitung und Motivation

1.1 Sicherheitsszenario

Unkonventionelle Spreng- und Brandvorrichtungen (USBV) werden oftmals in Alltagsgegenständen getarnt und stellen ein großes Sicherheitsrisiko an öffentlichen Plätzen wie Bahn- oder Flughäfen dar. Mit derzeit verfügbaren Detektionstechnologien lässt sich oftmals keine ausreichend schnelle und sichere Identifizierung der Materialien im verdächtigen Objekt vornehmen [1-3]. Bekannte und vor Ort eingesetzte Verfahren zur Untersuchung verdächtiger Gegenstände nutzen überwiegend Röntgen- oder Terahertzstrahlung für eine bildgebende Darstellung des Inhalts [4, 5]. Auch mobile chemische Detektoren zur Identifizierung von Spuren auf Oberflächen kommen zum Einsatz. Hierbei werden Wischproben von dem zu untersuchenden Objekt genommen und einem Spurendetektor, zumeist einem Ionenmobilitäts-Spektrometer (IMS), zugeführt. Liefern bildgebende Verfahren keine eindeutigen Hinweise auf Vorliegen einer USBV und finden sich keine Spuren der Explosivstoffe auf dem Objekt, so sind neue Lösungsansätze gefordert. In der vorgestellten Arbeit werden daher neue Ansatzpunkte diskutiert, die an die genannte Problematik anschließen.

1.2 Ansatz

Die hier vorgestellte Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuartigen Laserbohr- und Probenahmeverfahrens zur Detektion von verborgenen Explosivstoffen. Mit Hilfe von miniaturisierten und fasergekoppelten Laserstrahlquellen sollen gezielte Mikrobohrungen durch die Außenhülle von verdächtigen Objekten vorgenommen werden. Anschließend werden die über den Bohrkanal zugänglichen Inhaltsstoffe mit einem Probenahmeverfahren gesammelt und mit bekannten und verfügbaren Detektionstechnologien analysiert.

Die Untersuchung eines verdächtigen Objektes unter Verwendung des Laserbohrverfahrens wird in Abbildung 1 illustriert und kann in drei Abschnitte untergliedert werden. Zunächst wird mit Hilfe eines gepulsten Lasers die äußere Umhüllung bzw. Verpackung des Objektes durchbohrt (1). Daraufhin findet die Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und dem eigentlichen Zielstoff statt, bei dem auch ein Austrag von Material erfolgt (2). Der zu identifizierende Stoff wird anschließend durch ein Probenahmesystem aufgenommen und kann mit verschiedenen chemischen Detektoren untersucht werden (3).

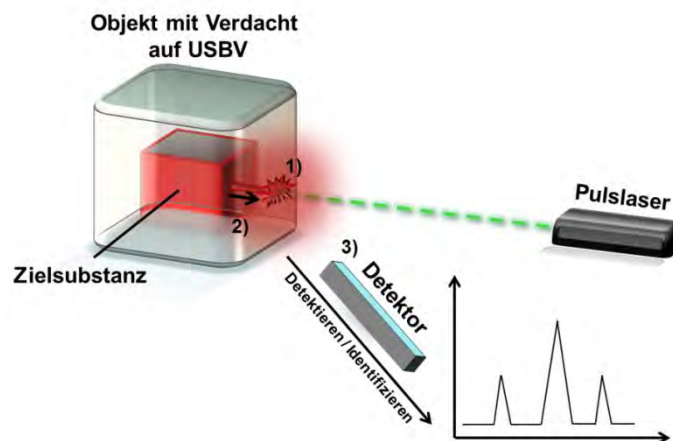


Abbildung 1: Skizze des Laserbohr- und Probenahmeverfahrens. Durchdringen der Hülle (1), Austragen und Sammeln des Materials (2), Analyse der gesammelten Stoffe (3)

Vorteile des Laserbohrens gegenüber klassischen mechanischen Bohrtechniken liegen in einer geringeren mechanischen Einwirkung, der berührungslosen Bearbeitung sowie der Nutzung der Laserenergie für einen kontrollierten Probenahmeprozess. Durch das Laserverfahren wird zudem die Detektion schwerflüchtiger Substanzen ermöglicht, von denen sich unter Normalbedingungen nur geringste Spuren finden lassen. Die gewonnenen Proben können ferner als Rückstellproben für weitergehende forensische Laboruntersuchungen dienen, was im Sinne einer Beweissicherung wie auch bei der Bewertung des Tathergangs von Bedeutung ist. Der Bohr- und Probenahmeprozess wird mit unterschiedlichen und möglichst echtzeitfähigen Sensortechniken überwacht. In der vorliegenden Arbeit werden hierzu zwei Verfahren vorgestellt: laserinduzierte Plasmaspektroskopie (Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) sowie Luftschallmessungen bei der Laserbearbeitung. Auch der Einsatz von Halbleitersensoren zur Messung der beim Bohrvorgang entstehenden Gase und Reaktionsprodukte ist möglich [6].

2 Experimentelles

2.1 Laseraufbauten

Die Experimente werden mit zwei diodengepumpten Nd:YAG-Lasersystemen in Oszillator-Verstärker-Anordnung durchgeführt. In Abbildung 2 ist ein Foto eines Systems dargestellt. Der Nd:YAG-Kristall wird über eine Hochleistungs-Laserdiode faseroptisch gepumpt und emittiert Pulspakete („bursts“) bei einer Wellenlänge von 1064 nm mit Pulslängen im Bereich einiger Nanosekunden [7]. Messungen mit 100 m langen Glasfasern zeigen keinen signifikanten Verlust der Pumpleistung, so dass ein abstandsfähiger Einsatz des Lasersystems möglich ist.

Das zweite Lasersystem ist in ähnlicher Weise konstruiert, bietet jedoch die Auswahl zusätzlicher Wellenlängen bei 532 nm und 355 nm durch Frequenzverdopplung bzw. -verdreifung mit Lithiumtriborat-Kristallen (LBO). Zudem ist über eine variable Abschwächungseinheit mittels Dünnschichtpolarisatoren eine Veränderung der Pulsenergie möglich. Dadurch bietet das zweite System vielfältigere Möglichkeiten, Einfluss auf die Bearbeitungsparameter beim Laserbohren zu nehmen.

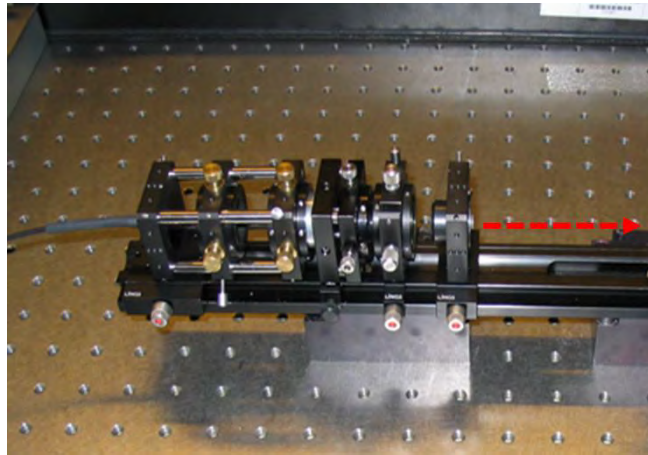


Abbildung 2: Foto des ersten Nd:YAG-Lasersystems mit Pulsemission bei 1064 nm

Beide Systeme erlauben die Bearbeitung einer breiten Palette unterschiedlicher Materialien (Metalle, Polymere, Textilien u.a.). Typische Bohrlochdurchmesser des Verfahrens liegen dabei im Bereich zwischen 60 und 150 μm , je nach verwendeter Wellenlänge und Fokussieroptik. Bei den in dieser Arbeit vorgestellten Experimenten wird zur Fokussierung eine plankonvexe Linse der Brennweite 170 mm verwendet, die mit einer zur jeweiligen Wellenlänge passenden Antirefektivbeschichtung versehen ist. In Tabelle 1 sind die wichtigsten Parameter beider Lasersysteme vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 1: Übersicht der Laserparameter

System 1 (Nd:YAG)	System 2 (Nd:YAG mit LBO)
Wellenlänge 1064 nm	Wellenlängen 1064, 532 und 355 nm
Pulsenergie 3,5 mJ	Pulsenergie 0,04 – 3,4 mJ
Repetitionsrate 25 - 350 Hz	Repetitionsrate 2 kHz

2.2 Messaufbauten zur Bohrüberwachung

Während des Bohrvorgangs kommen unterschiedliche Sensorverfahren zur Prozessüberwachung zum Einsatz. Für die Messungen mittels laserinduzierter Plasmaspektroskopie (LIBS) wird ein optischer Aufbau verwendet, der das bei der Laserbearbeitung entstehende Plasmasignal auskoppelt und in ein fasergekoppeltes Spektrometer (HR2000+, 350 nm bis 800 nm, Ocean Optics) leitet. Dies wird über einen Parabolspiegel realisiert, in dessen Zentrum eine Bohrung für den Laserstrahl vorgesehen ist und der das Plasmasignal seitlich in die Faser einkoppelt. Das Spektrometer wird dabei auf die steigende Flanke der Pumpdiode getriggert und arbeitet mit einer Integrationszeit von 1 ms. Die parallel zur optischen Achse des Lasers erfolgende LIBS-Messung soll auch aus tieferen Bohrkanälen Spektren mit noch ausreichender Signalstärke für eine Tiefenprofilmessung ermöglichen. Alle LIBS-Messungen werden mit Lasersystem 1 durchgeführt.

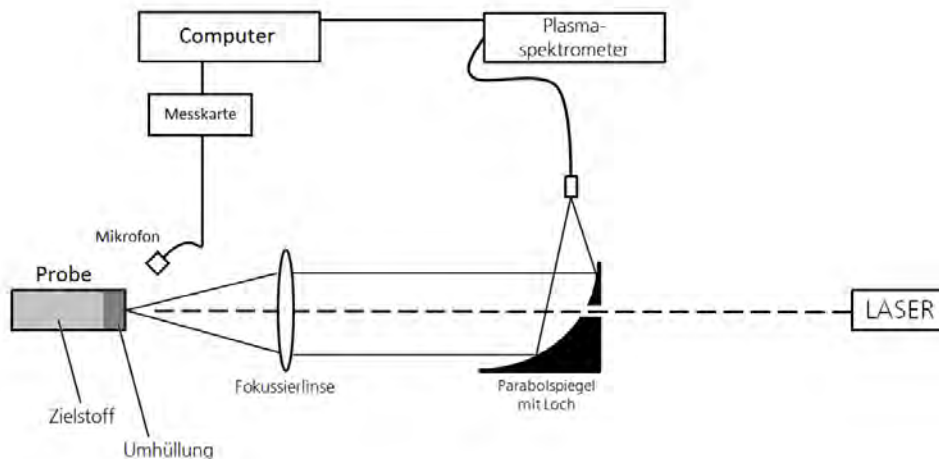


Abbildung 3: Messaufbau zur Bohrüberwachung mittels LIBS und Luftschallmessung

Für die Messungen des beim Bohrvorgang entstehenden Luftschalls wird ein ca. 10 cm von der bearbeiteten Probe entfernt angebrachtes Elektret-Mikrofon verwendet (Messbereich ca. 25 Hz – 30 kHz). Das Mikrofon wird mit einer Samplingrate von 120 kHz ausgelesen. Zur Detektion des Durchbruchs des Bohrvorgangs dient ein hinter der Probe angeordnetes Leistungsmessgerät. Zur Auswertung wird aus den Rohdaten eine schnelle Fourier-Transformation (Fast Fourier Transformation, FFT) berechnet, die dem Audiosignal jedes Laserbursts ein akustisches Frequenzspektrum zuweist. Für die Berechnung wird ein LabView© - Programm verwendet. Der zur Auswertung gewählte Bereich erfolgt durch Triggerung auf die steigende Flanke der Schallintensität und wird durch ein Hann-Fenster begrenzt. Für die FFT-Analyse werden jeweils 1024 Datenpunkte zur Berechnung des logarithmisch skalierten Leistungsspektrums verwendet. Alle Messungen zur akustischen Bohrüberwachung werden mit Lasersystem 1 durchgeführt. Eine Skizze des verwendeten Messaufbaus ist in Abbildung 3 dargestellt.

2.3 Probenpräparation, Probenahme und Analytik

Die explosivstoffhaltigen Proben für die Bohr- und Probenahmeversuche werden in speziellen Probenkörpern aus Messing präpariert. Der Explosivstoff wird in zylindrischen Einsätzen unterschiedlicher Länge und Breite präpariert. Zudem können verschiedene Metall- und Polymerplättchen eingesetzt werden, um eine Verpackung des Explosivstoffs nachzubilden. Bei den untersuchten Explosivstoffen handelt es sich um SEMTEX 1A (Hauptexplosivstoff PETN) sowie HMX. In weiteren Arbeiten wurden zudem TNT, Schwarzpulver und TATP untersucht [8]. Die erfolgreiche Laserbearbeitung auch empfindlichster Zündstoffe wie TATP – ohne dass es hierbei zu einer Umsetzung kommt – ist eine elementare Grundvoraussetzung für den späteren Einsatz der Technologie.

Für die Versuche zur Probenahme kommen als Filtermedium poröse Aluminium-Gusskörper (AGK) zum Einsatz. Hierbei handelt es sich um zylindrische Sinterkörper aus AlSi₇Mg (Exxentis AG, Schweiz) mit einer zentralen Durchgangsbohrung. Während der Probenahme werden die AGK vor der explosivstoffhaltigen Probe platziert, so dass der Laserstrahl das Zentrum ungehindert durchstrahlen kann und die beim Bohrprozess freigesetzten Substanzmengen in direkter Bohrlochnähe aufgesammelt werden können. Nach dem Probenahmeprozess werden die AGK im Ultraschallbad in Acetonitril eluiert. Die Lösung wird anschließend mittels HPLC/MS analysiert.

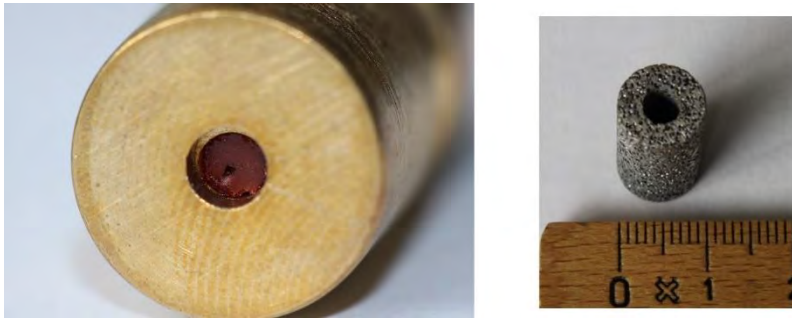


Abbildung 4: Mit SEMTEX 1A befüllter Testkörper mit Bohrloch (links), AGK-Filtermedium für Probenahme (rechts)

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bohrüberwachung

Ergebnisse zur Bohrüberwachung mittels LIBS zeigen, dass eine Klassifizierung des Hüllenmaterials direkt beim ersten Anbohren der Probe möglich ist. Im Fall von metallischen Verpackungen lässt sich über charakteristische Emissionslinien eine direkte Identifizierung vornehmen. Auch Metalllegierungen können so charakterisiert und voneinander unterschieden werden. Bei polymerbasierten Verpackungen ist eine Klassifizierung schwieriger, da hier im Spektrum überwiegend Wasserstoff- und Kohlenstofflinien auftreten und die Spektren nur geringe Unterschiede aufweisen. Über eine chemometrische Auswertung mit Kalibrierung über die Fläche unter der Bande lassen sich dennoch Materialunterscheidungen erreichen. Diese Informationen können für eine optimale Anpassung der Laserparameter genutzt werden, um einen effektiven und schnellen Bohrprozess durchführen zu können. So ist beispielsweise die Auswahl einer für das jeweils vorliegende Material idealen Bearbeitungswellenlänge denkbar. Ein weiterer wichtiger Punkt sind Tiefenprofilmessungen mittels LIBS, um den Übergang zwischen Hüllenmaterial und Explosivstoff detektieren zu können. Hiermit ließen sich nach erfolgreicher Durchdringung der Verpackung modifizierte Laserparameter für eine optimierte Probenahme einstellen.

Abbildung 5 zeigt hierzu ausgewählte LIBS-Spektren, die während des Bohrvorgangs einer Kombinationsprobe aufgezeichnet wurden. Eine organische Testsubstanz (Diethylsebacat) hinter einer 0,3 mm dicken Kupferhülle wird mit Lasersystem 1 bearbeitet. Dargestellt sind Spektren zu ausgewählten Zeitpunkten der Bohrung. Die ersten drei gezeigten Spektren (20., 50. und 100. Spektrum der Bohrung) weisen starke Emissionslinien der Kupferverpackung auf, besonders zu erkennen an der Cu-typischen Dreifach-Bande zwischen 500 und 550 nm. Für Wasserstoff ist bei 656 nm auch bereits ein Signal erkennbar, was durch den Einfluss von Luftfeuchte oder am Kupfer adsorbiertem Wasser erklärbar ist. Das 112. Spektrum zeigt deutliche Intensitätsänderungen der betrachteten Banden. Die Signale für Kupfer gehen stark zurück, während gleichzeitig die Intensität der Wasserstoffbande ansteigt. Dies korreliert zeitlich mit dem Durchbruch der metallischen Verpackung und der beginnenden Laserwechselwirkung mit dem dahinterliegenden Inhalt, was durch Referenzmessungen an ausschließlich aus Metallverpackung bestehenden Proben bestätigt wurde.

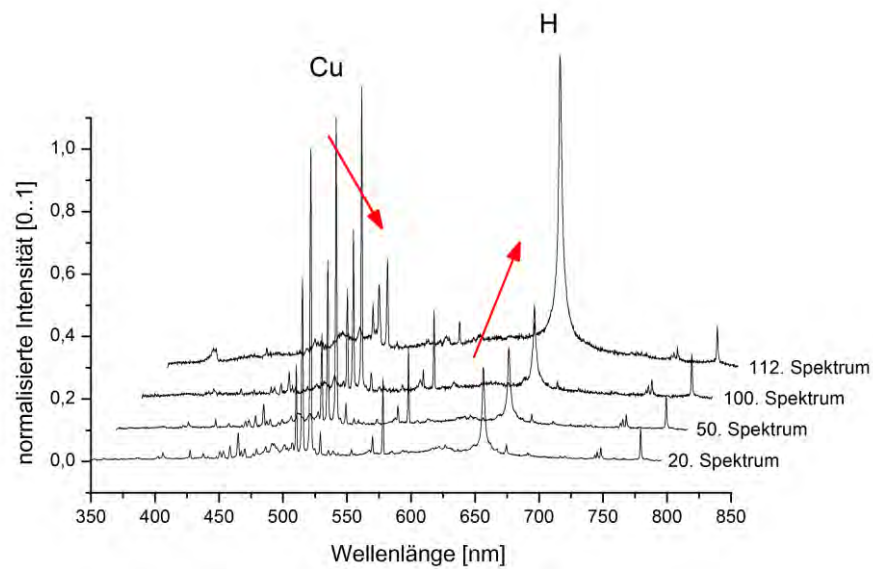


Abbildung 5: Ausgewählte LIBS-Spektren beim Bohren in einer Kombinationsprobe (Diethylsebacat hinter Kupferverpackung). Der Durchbruch zwischen dem 100. und 112. Spektrum zeigt sich deutlich am Absinken der Kupferbanden im Bereich von 500 nm und der Zunahme der Wasserstoffbande bei 656 nm

Eine weitere Darstellungsform derselben Messung ist in Abbildung 6 gezeigt. Hier sind die Intensitäten der relevanten Emissionsbanden zeitlich aufgetragen. Besonders deutlich lässt sich der Durchbruch der Kupferhülle feststellen, wenn das Verhältnis der Intensitäten von Wasserstoff zu Kupfer aufgetragen wird. Da für jeden Laserburst ein eigenes Spektrum aufgezeichnet wird, ist die Echtzeitfähigkeit der Bohrüberwachung mittels LIBS gegeben.

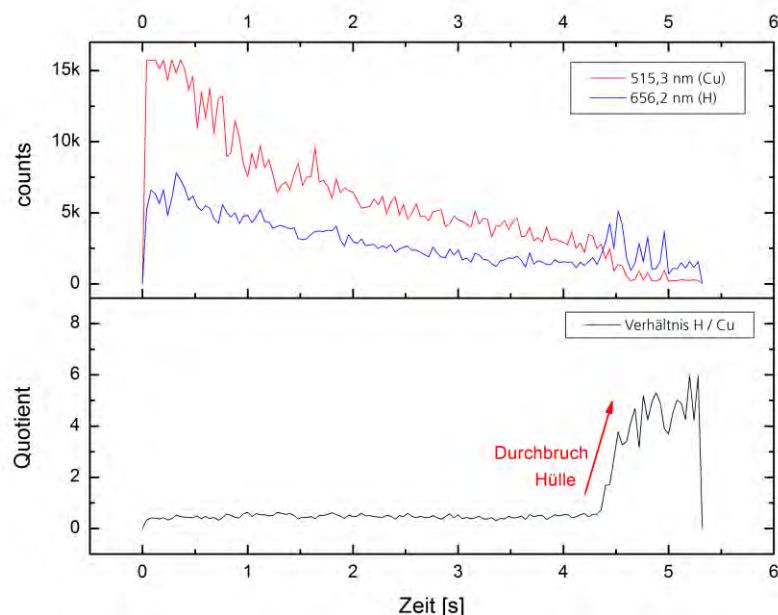


Abbildung 6: Zeitlich aufgetragene Intensitäten ausgewählter Emissionsbanden der Messung aus Abb. 5. Durch Quotientbildung der Intensitäten einer Kupferbande sowie der Wasserstoffbande lässt sich der Durchbruch besonders deutlich identifizieren

Ergebnisse hinsichtlich der Luftschallmessungen zeigen, dass mit dieser Technik eine Erkennung von Materialübergängen und Durchbrüchen beim Bohren möglich ist. Exemplarisch ist in Abbildung 7 das Ergebnis zu einer Bohrung in einer kombinierten Polystyrol/Aluminium-Probe gezeigt. Aufgetragen ist die jeweils dominierende Frequenz im FFT-Spektrum über die Anzahl der Laserpulse, die mit dem zeitlichen Bohrverlauf korreliert. Es lässt sich eine deutliche Änderung der Hauptfrequenz beim Materialwechsel von Polystyrol auf Aluminium und anschließend beim Durchbruch der Gesamtprobe feststellen. Mit der Luftschallmessung ist die Möglichkeit einer echtzeitfähigen Bohrüberwachung gegeben. Nachteilig wirkt sich der Umstand aus, dass sich das Verfahren ausschließlich mit passiv gütegeschalteten Lasersystemen einsetzen lässt, was in weiteren Arbeiten dargelegt wurde [9].

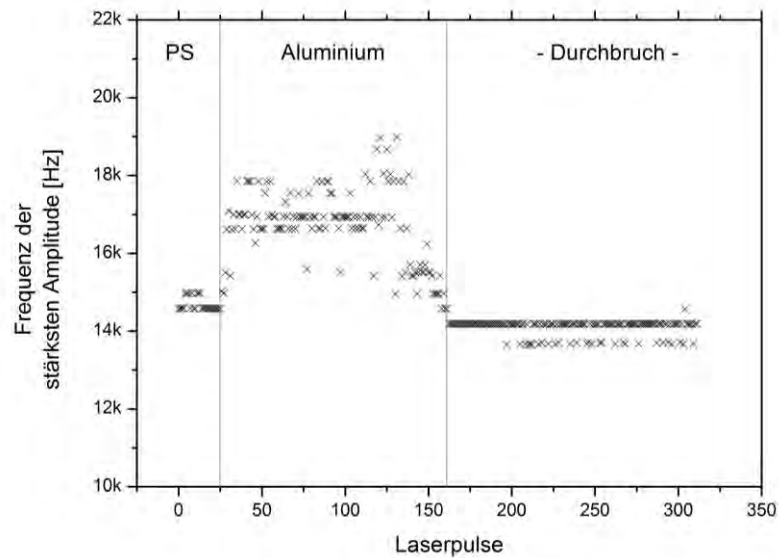


Abbildung 7: Frequenzbewertung einer Luftschallmessung beim Bohren in einer kombinierten Polystyrol/Aluminium-Probe. Aufgetragen ist die dominierende Frequenz im Spektrum gegen die Laserpulsanzahl (zeitlicher Bohrfortschritt)

3.2 Probenahme

Die Analyse der mittels Filter gesammelten Substanzmengen zeigt, dass die laserbasierte Probenahme mit Freisetzung der verpackten Substanzen PETN (in SEMTEX 1A) und HMX durch den Bohrkanal erfolgreich ist (Abb. 8). Es lassen sich ausreichende Mengen im Mikrogrammbereich des chemisch unveränderten Materials nach dem Bohrvorgang nachweisen. Die Experimente wurden anhand von Proben hinter 0,3 mm dicker Kupferverpackung mit Lasersystem 1 (Repetitionsrate 350 Hz, Pulsenergie 3,5 mJ) bei einer Probenahmedauer von 30 Sekunden im Zielstoff durchgeführt. Im Diagramm sind die nachgewiesenen durchschnittlichen Mengen aus 5 Versuchen mit der sich ergebenden Standardabweichung aufgetragen.

Die Probenahme lässt sich anhand unterschiedlicher Effekte bezüglich der Wechselwirkung zwischen hochenergetischer Laserstrahlung und Zielsubstanz erklären. Verdampfungs- und Sublimationsprozesse, Auswurf von Schmelze sowie Ablation von Partikeln können als mögliche Prozesse genannt werden [10, 11]. Trotz der auftretenden photochemischen Effekte wie Zersetzung und Fragmentierung lassen sich hinreichende Mengen des chemisch unveränderten Stoffes nachweisen. Eine Reduzierung der Laserleistung bzw. Pulsenergie kann sich zusätzlich vorteilhaft auf die nachgewiesenen Mengen auswirken, jedoch im Gegenzug zu längeren Bearbeitungsdauern führen.

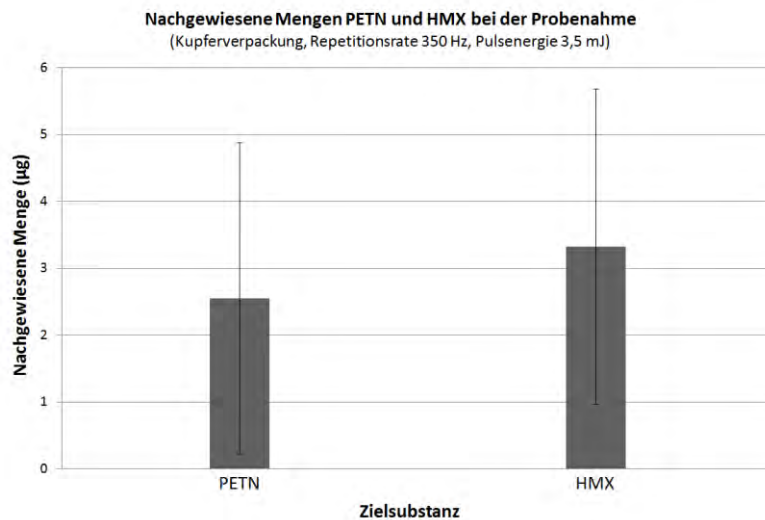


Abbildung 8: Nachgewiesene Mengen PETN und HMX aus Versuchen zur Probenahme hinter Kupferverpackung

In Abbildung 9 sind Ergebnisse zur Probenahme von SEMTEX 1A dargestellt. Die Analyse mittels HPLC/MS wurde nach dem enthaltenen Hauptexplosivstoff PETN durchgeführt. Dargestellt sind Ergebnisse zur Probenahme bei einer Bearbeitungswellenlänge von 532 nm und 355 nm. Zudem wird ein Vergleich zwischen einer offenliegenden SEMTEX-Probe und einer hinter Kupferhülle eingeschlossenen Probe gezogen. Dieser Versuch wird mit Lasersystem 2 und einer Probenahmedauer von 5 Minuten durchgeführt. Erwartungsgemäß können bei der freiliegenden Probe deutlich größere Mengen Explosivstoff gesammelt und nachgewiesen werden als bei der hinter Metall verpackten Probe. Dennoch liegen die Mengen auch hier in einem für die Analytik mehr als ausreichend hohem Bereich. Für die geringere Nachweismenge können mehrere Effekte in Betracht gezogen werden. Zum einen ist der Auswurf von Material durch den geringen Bohrkanaquerschnitt reduziert. Auch ist bei der Wechselwirkung zwischen Laser und der Metallhülle mit einer verstärkten Plasmabildung zu rechnen, die wiederum zu höheren Zersetzungsraten des Explosivstoffs führen kann. Desweiteren lassen sich im Diagramm geringere Nachweismengen für den Probenahmeprozess bei 355 nm erkennen. Auch hier kommt eine möglicherweise verstärkt auftretende Zersetzung aufgrund der kürzeren Wellenlänge in Betracht.

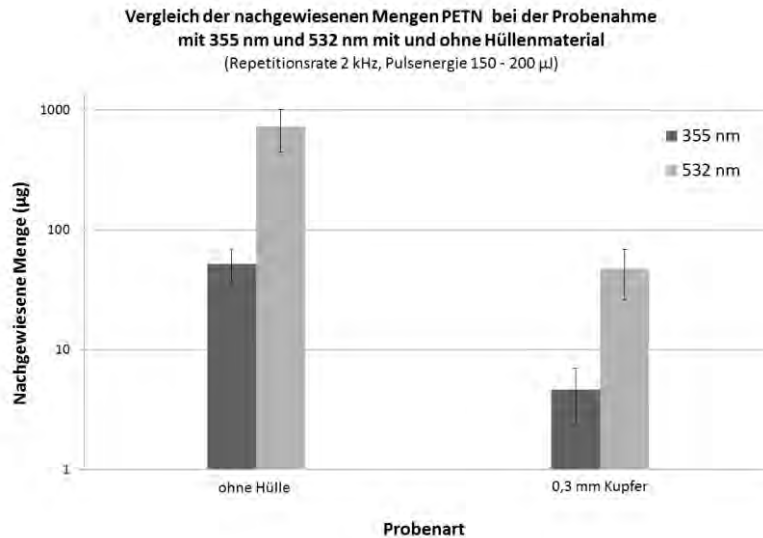


Abbildung 9: Vergleich der nachgewiesenen Mengen PETN aus Versuchen zur Probenahme mit 532 nm und 355 nm mit und ohne Hüllenmaterial (Kupfer)

4 Zusammenfassung

Mit dem hier vorgestellten Verfahren ergibt sich eine Möglichkeit zur Detektion verpackter Explosivstoffe, die mittels Laserbohrens freigelegt und anschließend auf Filtermedien abgeschieden werden. Es können ausreichend hohe Substanzmengen für Analysegeräte (HPLC/MS) gesammelt und nachgewiesen werden. Begleitend eingesetzte Überwachung des Bohr- und Probenahmeprozesses durch spektroskopische sowie sensorische Verfahren liefern gute Ergebnisse hinsichtlich der Prozesskontrolle. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das vorgestellte Verfahren ein hohes Potential für den Einsatz als verifizierende Methode bei der Beurteilung verdächtiger Objekte bietet.

Literatur

- [1] Gares, K. L.; Hufziger, K. T.; Bykov, S. V.; Asher, S. A.: Review of explosive detection methodologies and the emergence of standoff deep UV resonance Raman. In: Journal of Raman Spectroscopy 47 (2016) 1, S. 124-141.
- [2] Caygill, J. S.; Davis, F.; Higson, S. P. J.: Current trends in explosive detection techniques. In: Talanta 88 (2012), S. 14-29.
- [3] Wallin, S.; Pettersson A.; Östermark, H.; Hobro, A.: Laser-based standoff detection of explosives: a critical review. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 395 (2009), S. 259-274.
- [4] Wells, K.; Bradley D. A.: A review of x-ray explosives detection techniques for checked baggage. In: Applied Radiation and Isotopes 70 (2012) 8, S. 1729–1746.
- [5] Leahy-Hoppa M. R.; Fitch M. J.; Osiander R.: Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection. In: Analytical and Bioanalytical Chemistry 395 (2009), S. 247-257.
- [6] Wild, D.; Theiß, C.; Kaul, P.; Holl, G.: Robot-based laser drilling system for the detection of concealed threats. In: Universität Duisburg-Essen (Hrsg.): 15th International Conference on Automatic Fire Detection AUBE 2014.
- [7] Peuser P.; Platz, W.; Holl, G.: Miniaturized, high-power diode pumped, Q-switched Nd:YAG laser oscillator-amplifier. In: Applied Optics 50 (2011) 4, S. 399-404.
- [8] Wild, D.; Pschyklenk, L.; Theiß, C.; Holl, G.: Remote laser drilling and sampling system for the detection of concealed explosives. In: International Society for Optics and Photonics (Hrsg.): SPIE Defense + Security 2017; doi:10.1117/12.2263752.

- [9] Wild, D.; Kaul, P.; Holl, G.: Akustische und optische Echtzeitüberwachung von Bohrprozessen mit passiv-gütegeschaltetem Nd:YAG Laser. In: Association for Sensors + Measurement (Hrsg.): 12. Dresdner Sensor-Symposium 2015, S. 175-178.
- [10] Dowding, C.: Laser ablation. In: Lawrence, J. (Hrsg.); Pou, J.; Low, D. K. Y.; Toyserkani, E.: Advances in Laser Materials Processing. Woodhead Publishing 2010.
- [11] Brown, M. S.; Arnold, C. B.: Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification. In: Sugioka, K.; Meunier, M.; Piqué, A. (Hrsg.): Laser Precision Microfabrication. Springer Series in Materials Science 2010.

Klassifizieren gebrauchter Dauermagnete – Rückschlüsse auf die Sortierquote durch Übertragung der Berechnung magnetischer Kreise von permanenterregten Synchronmaschinen

Abstract: An der Westfälischen Hochschule wird seit 2012 ein Verfahren zur Eisen-Magnettrennung untersucht um Seltene-Erden-Magneten automatisiert aus verschiedenen Stoffströmen der Abfallwirtschaft zu sortieren. Der Fokus liegt dabei insbesondere auf mechanischen Aufbereitungsverfahren in der Prozessvorbereitung und einer anschließenden Rohstoffaufbereitung insbesondere im Bereich Seltener-Erden-Magneten. Aus einem theoretischen Ansatz zur Erweiterung dieses technischen Sortierverfahrens hin zu einem Klassifizierungsverfahren wird in diesem Artikel die Tauglichkeit zur Sortierung von Magneten aus Magnetgemischen diskutiert. Dabei wird insbesondere das Entmagnetisierungsverhalten verschiedener Magnetmaterialien als Trennkriterium betrachtet, indem Berechnung magnetischer Kreise zur Auslegung permanenterregter Synchronmaschinen auf das angedachte Verfahren übertragen und erörtert werden. Als Ergebnis lassen sich Stoffströme hinsichtlich der Umsetzbarkeit eines solchen Verfahrens bewerten, und es liegen erste Erfahrungen vor, die bei der Einstellung der technischen Anlagen in einem Klassifizierungsverfahren genutzt werden können.

1 Validierung und Evaluierung der Magnet-Magnetgemisch-Trennung

Der Wandel der Abfallwirtschaft hin zu einer Kreislaufwirtschaft mit zirkulärer Wertschöpfung fordert die Einführung funktionierender Systeme der automatisierten Aufkonzentration und Klassifizierung von Rohstoffen, Produkten und Gütern. Die Eisen-Magnet-Trennung schafft in potentiellen Recyclingverfahren ein wirtschaftlicheres Werteverhältnis zwischen den Produktgruppen Eisen und Magnet, indem die Magnete ausgeworfen werden und somit die zu behandelnde Verfahrensmasse verringert und somit wesentlich verbessert wird um eine wirtschaftliche Aufbereitung der Magnete zu ermöglichen. Außerdem wird die Verunreinigung des Recyclingprodukts „Magnet“ in einem frühen Verfahrensschritt unterbunden. Magnete sind deswegen ein bedeutendes Recyclinggut, da Sie die Metalle der Seltenen Erden enthalten und gleichzeitig in kleinen Mengen in modernen Technologien vor allem auch in Massen- und Konsumgütern verbaut werden. Das Europäische Kompetenznetzwerk zum Recycling Seltener Erden bezeichnet den Verfahrensschritt der Eisen-Magnet-Trennung als physische Aufkonzentration und schließt eine hydrometallurgische Verfahrenskette an diesen Schritt an (Abbildung 1) [1].



Abbildung 1: Mögliche hydrometallurgische Prozessroute zur Rückgewinnung Seltener Erden aus Magnet-Schrottgemischen mit der physikalischen Aufkonzentration von Dauermagneten zu Beginn der Wertschöpfungskette [1]

Auf Grund des breitbandigen Verbaus verschiedener Magnetmaterialien dürfte sich bei ausreichend großen Mengen, die erst eine wirtschaftliche automatisierte Trennung von Magnet und Eisen zulassen, ein Klassifizierungsverfahren von Dauermagnetmaterialien darstellen lassen. Magnetmaterialien sollten in spezifizierten Wertschöpfungskreisen weiterverarbeitet werden. Dauermagnete, die sich in einem nicht dafür vorgesehen Behandlungsverfahren befinden, können erhebliche Verunreinigungen und Qualitätseinbußen für das Ausgangsprodukt darstellen (Abbildung 2) [2].

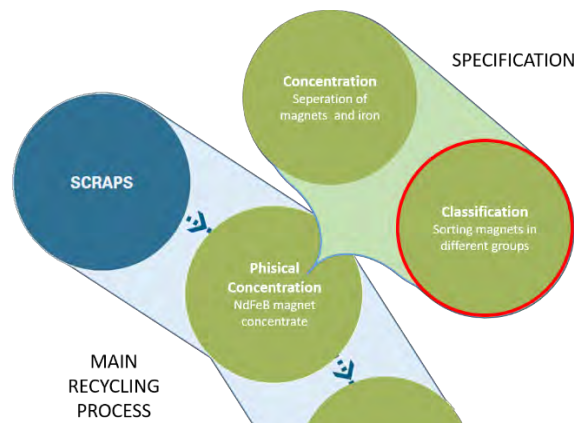


Abbildung 2: Spezifizierung des Verfahrensschritts der physikalischen Aufkonzentration von Magneten aus Schrotten in ein Teilverfahren der Aufkonzentration und ein zusätzliches Verfahren der darauf aufbauenden Klassifizierung verschiedener Magnetmaterialien [1], [2]

Welche Kriterien tatsächlich geeignet wären in einem automatischen Trennverfahren die nötige Trennschärfe sicher zu stellen und wo die technischen Grenzen eines möglichen Verfahrens liegen gilt es genauer zu untersuchen. [2]

2 Idee und Theoretische Grundlage

Die in IEC 60404-8-1:2015 festgelegten Ansprüche an die Zusammensetzung und Eigenschaft von Dauermagnetmaterial spiegeln sich in Form von materialspezifischen Entmagnetisierungskurven wider [3]. Abbildung 3 zeigt diese Eigenschaften für einen temperaturstabilen Seltene-Erden-Magnet aus einer Samarium-Cobalt-Legierung, dessen Volumenverhältnisse von 6:10:30 Rückschlüsse auf die Steigung der Arbeitsgeraden zulassen, deren Schnittpunkt mit der Hystereseschleife den Arbeitspunkt des Magneten widerspiegelt. Das Material, die Volumenverhältnisse und die Magnetisierungsrichtung sind das festzulegende Kriterium bei der Konstruktion von Dauermagneten.

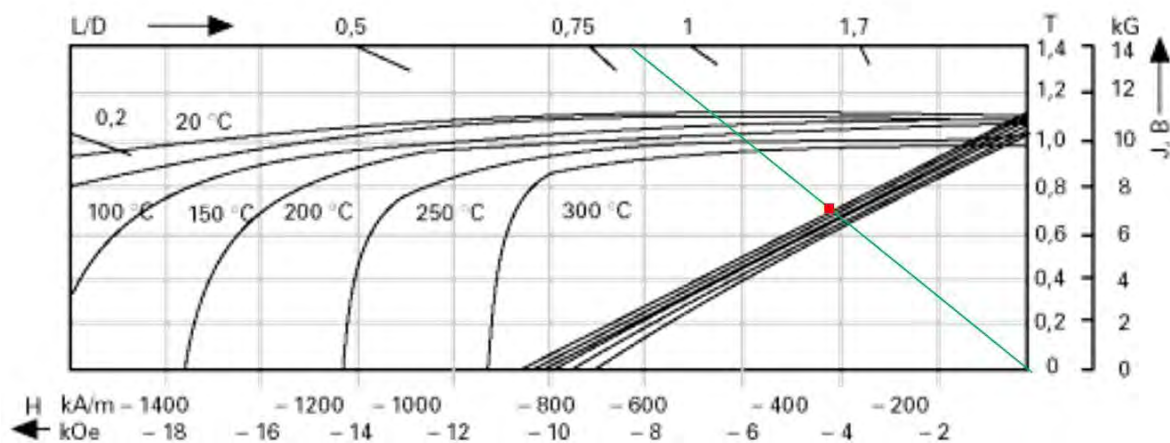


Abbildung 3: Entmagnetisierungskurven (Polarisationskurvenbündel oben und Hysterekurvenbündel unten) eines Sm_2Co_{17} -Dauermagneten mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis (L/D) von 0,82. Eingezeichnete Arbeitsgrade (grün) mit Schnittpunkten in den Temperaturgraden der Hysteresschleife und einem in Rot dargestellten Arbeitspunkt auf der 20°C-Linie [4]

Durch eine mögliche Verschiebung des Arbeitspunktes durch Erwärmung kann in diesem Fall von reversiblen Vorgängen ausgegangen werden, da die Entmagnetisierungskurven von Sm_2Co_{17} -Dauermagneten einen in diesem Quadranten durchgängig linearen Verlauf aufweisen. Anders bei den Seltene-Erden-Magneten in Abbildung 4, wo die Krümmung oder das Knie der Hysteresekurve von links des Arbeitspunktes beginnend mit steigender Temperatur weiter nach rechts verschoben wird. Durchlaufen gekrümmte Teile den Arbeitspunkt in diese Richtung, dann muss von einer irreversiblen Schwächung des Magnetfeldes ausgegangen werden. Außerdem liegen die Kurven über ihren gesamten Verlauf weit auseinander, was für ein unregelmäßiges Temperaturverhalten spricht.

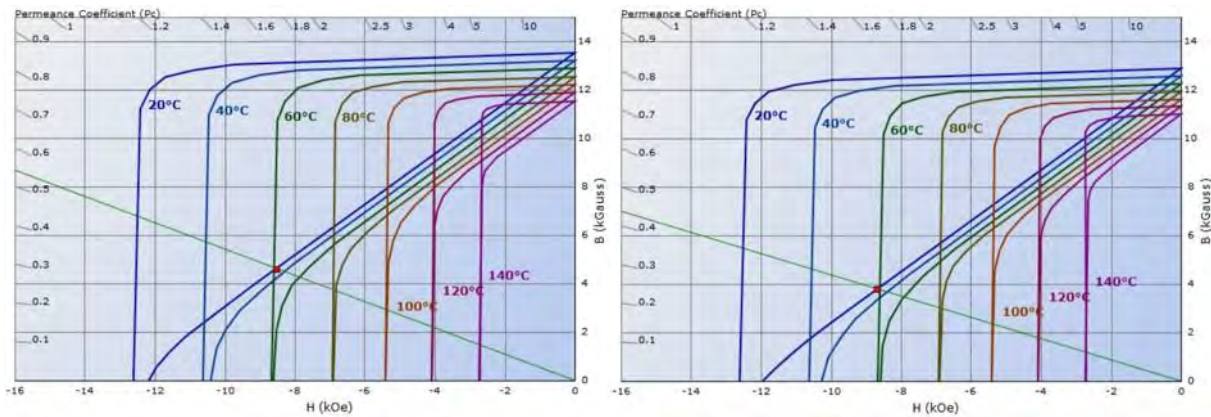


Abbildung 4: Entmagnetisierungskurven (Polarisationskurvenbündel oben und Hysterekurvenbündel unten) von Nd₂Fe₁₄B-Dauermagneten mit einem Längen/Durchmesser Verhältnis (L/D) von 0,55 (links), Volumenverhältnis= (40:15:5) und 0,44 (rechts), Volumenverhältnis= (20:20:5). Eingezeichnete Arbeitsgrade mit Schnittpunkten in den Temperaturgraden der Hystereschleife und einem in Rot dargestellten Arbeitspunkt auf der 20°C-Linie mit der Güte N40 (rechts) und N45 (links) [5]

Hypothese:

Es stellt sich die Frage, ob der Abstand der temperaturabhängigen Hystereskurven unter Berücksichtigung irreversibler Entmagnetisierungsvorgänge als Trennfaktor für das weitere Auftrennen von Dauermagnetgemischen unter anschließender Anwendung des Eisen-Magnet-Trennung-Verfahrens in Betracht gezogen werden kann.

Wenn dies so wäre, könnte ein Ablauf entwickelt werden, bei dem ein Magnetgemisch auf Grund seiner nicht erfolgten Entmagnetisierung am Eisen haften bleibt, was aber das gezielte erneute Verunreinigen des bereits aufkonzentrierten Magnetgemisches bedeuten würde. Alternativ könnte geprüft werden, ob sich sehr stark bis komplett entmagnetisierte Magnete, die sich dann wie Eisen verhalten, von einer Gruppe schwach entmagnetisierter Magnete, die ausgeworfen werden sollen, trennen lassen. Der Ansatz materialabhängiger, trennscharfer Entmagnetisierungserfolge wurde in einem Versuch überprüft.

3 Entmagnetisieren von Dauermagneten

Faktoren bei der Entwicklung eines Prüfversuchs

Um in einem Versuch die irreversiblen Prozesse zu verdeutlichen, wurden die in 1.1 beschriebenen Magnete in 20°C-Stufen erwärmt, abgekühlt und bewertet. Es handelte sich um Dauermagnete, die den Entmagnetisierungskurven und Arbeitsgraden, wie in Abbildung 3 und Abbildung 4 dargestellt, entsprechen. Durch das wiederholte Messen des Magnetfeldes zwischen der in Stufen gesteigerten Temperatur wurde die beschriebene irreversible Auswirkung der Wärmebehandlung auf das Magnetfeld verdeutlicht. Hierzu wurde das in Abbildung 5 dargestellte Gaussmeter GM08 der Firma Hirst verwendet. Eine Hauptproblematik bei der Flussdichtemessung ist die Ortsabhängigkeit des Magnetfeldes. Zur Messung miteinander vergleichbarer Werte, nach dem Durchlaufen der Erwärmungsstufen in einem Laborofen wurde eine Tasche in einer Messvorrichtung eingelassen, die zur wiederholgenauen Positionierung des Sensors unter dem Magneten genutzt werden konnte.

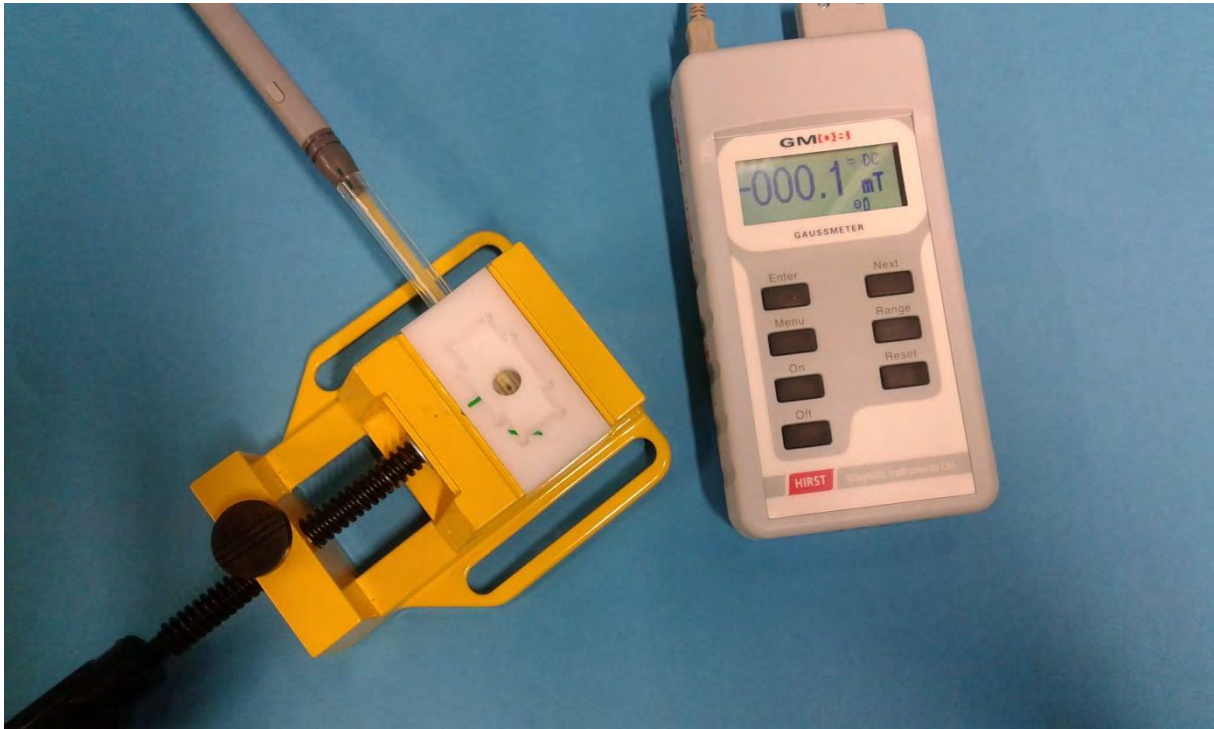


Abbildung 5: Versuchsaufbau zur wiederholgenauen Messung der Flussdichte an ausgewählten Dimensionen von Dauermagneten. Der Hallensensor des Gaussmeter GM08 von Hirst liegt zentriert in der Einspannvorrichtung unter der eingelassenen Tasche

4 Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis des Versuches ist in Abbildung 6 zusammengefasst. Es entstehen keine irreversiblen Schäden des SmCo-Magnetfeldes. Der Kurvenanstieg ist auf Messungenauigkeiten (Messfehler des Gerätes, einige Zehntelmillimeter Passgenauigkeitsspiel in der Konstruktion) zurückzuführen. Für die NdFeB-Dauermagnete konnte sich das dargestellte Temperaturverhalten aus Abbildung 4 bestätigen lassen, weil die Entmagnetisierung bei dem Material der N45-Güte etwas schneller erfolgte.

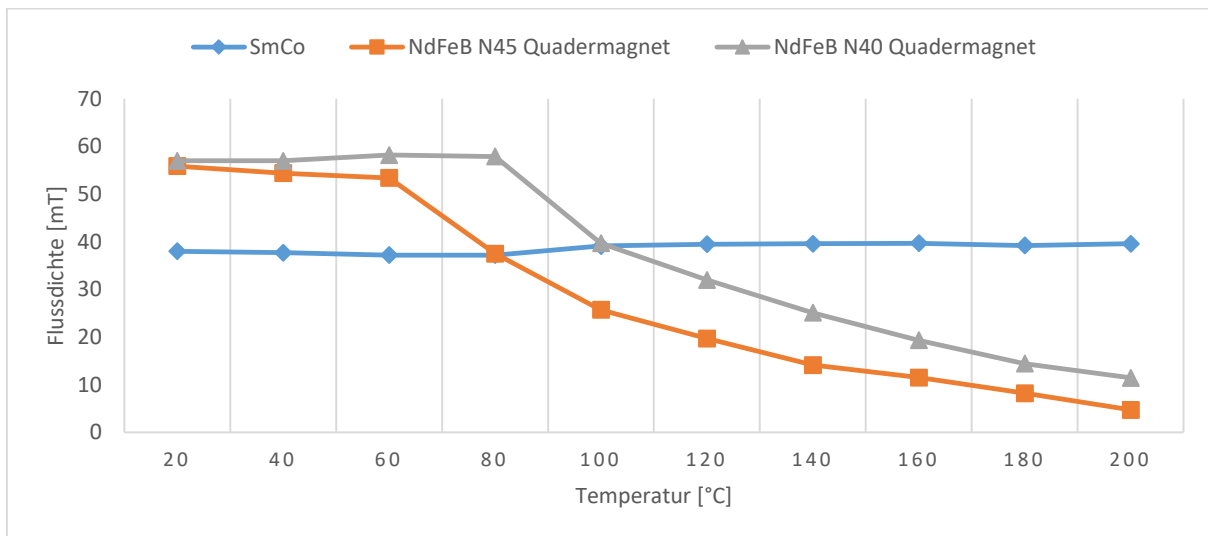


Abbildung 6: Verlauf der magnetischen Flussdichte nach wiederholtem Erhöhen und Senken der Temperatur mit Zwischenbewertungen bei Raumtemperatur für verschiedene Seltene-Erden-Magnete

Zur weiteren Untersuchung einer möglichen Aufkonzentration spezieller Magnetsorten wird ein tieferes Verständnis der Lage des Arbeitspunktes benötigt. Diese kann unter Zuhilfenahme vereinfachter Annahmen berechnet werden. Aus der Literatur zur Konstruktion elektrischer Maschinen liegen hierzu Erkenntnisse vor, deren qualitative Übertragung auf die Trennung von Magnetgemischen zunächst geprüft werden soll. [6]

5 Materialindikator Größenverhältnis

Zur Berechnung eines Dauermagneten wird ein magnetischer Kreis gemäß Abbildung 7 betrachtet. Unter der Annahme eines weichmagnetischen Eisenkerns wird er im Wesentlichen durch die Höhe des Dauermagneten h_m und die Höhe des Luftspaltes δ bestimmt.

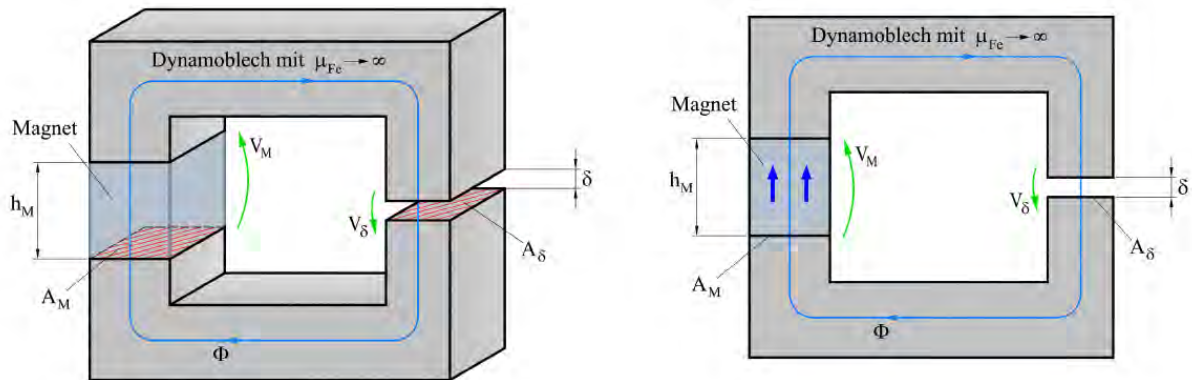


Abbildung 7: Berechnung von permanentmagnetischen Kreisen durch Luftspaltlänge δ , Höhe des Permanentmagneten h_m und der durch die Indizes zugeordneten Geometriegrößen: Fläche A und Volumen V [7]

Das Durchflutungsgesetz

$$\oint \vec{H} d\vec{s} = \theta \quad (1)$$

lässt sich stark vereinfacht als eine Maschengleichung aller Spannungen des magnetischen Kreises ausdrücken, deren Ergebnis 0 ergeben muss. Es gilt:

$$H_\delta \delta + H_{Fe} l_{Fe} + H_M h_m = 0 \quad (2)$$

Durch den weichmagnetischen Eisenkern mit einer Permeabilität μ_{Fe} und durch

$$B_\delta = \mu_0 H_\delta \quad (3)$$

ergibt sich dann

$$B_\delta = -\mu_0 \frac{h_m}{\delta} H_M \quad (4)$$

für

$$H_M < 0 \quad (5)$$

Aus dem Durchflutungsgesetz ergibt sich also für eine positive Flussdichte B eine negative magnetische Feldstärke H . Daraus lässt sich ableiten, dass der Arbeitspunkt von Permanentmagneten im zweiten Quadranten der Hysteresekurve, also auf der Entmagnetisierungskurve, liegen muss.

Dieser Teil der Hysteresekurve lässt sich im Bereich ihres linearen Verlaufs im II Quadranten, dem reversiblen Betriebsbereich des Dauermagneten, durch die Entmagnetisierungsgrade (Abbildung 8) beschreiben.

$$B_M = B_{R,0} (1 + TK_{BR} \Delta\vartheta) + \mu_M H_M \quad (6)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Temperaturkoeffizient der Remanenzinduktion TK_{BR} negativ und je nach Material unterschiedlich ausgeprägt ist, wodurch sich die Entmagnetisierungsgrade material- und temperaturabhängig verschiebt. [7] Einige Werkstoffe wie Ferrite und AlNiCo-Materialien können auch rein Nichtlineare-Anteile in der Entmagnetisierungskennlinie aufweisen [8]. Aus der Quellenfreiheit des magnetischen Feldes und unter Berücksichtigung eines Streuflusses θ_σ gilt:

$$\theta_M = \theta_\delta + \theta_\sigma \quad (7)$$

$$B_\delta = \frac{A_M}{A_\delta} B_M - \frac{\theta_\sigma}{A_\delta} \quad (8)$$

Wird der Streufluss vernachlässigt, ergibt sich

$$B_\delta = \frac{A_M}{A_\delta} B_M \quad (9)$$

Diese Gleichung lässt sich mit Formel 4 kombinieren zur Gleichung der Scherungsgeraden

$$B_M = -\mu_0 \frac{A_\delta}{A_M} \frac{h_M}{\delta} H_M \quad (10)$$

Der Arbeitspunkt liegt an dem Schnittpunkt der Scherungsgeraden mit der Entmagnetisierungskennlinie, kann also durch ein Gleichsetzen der Formeln 6 und 10 für den reversiblen Fall berechnet werden. [7]

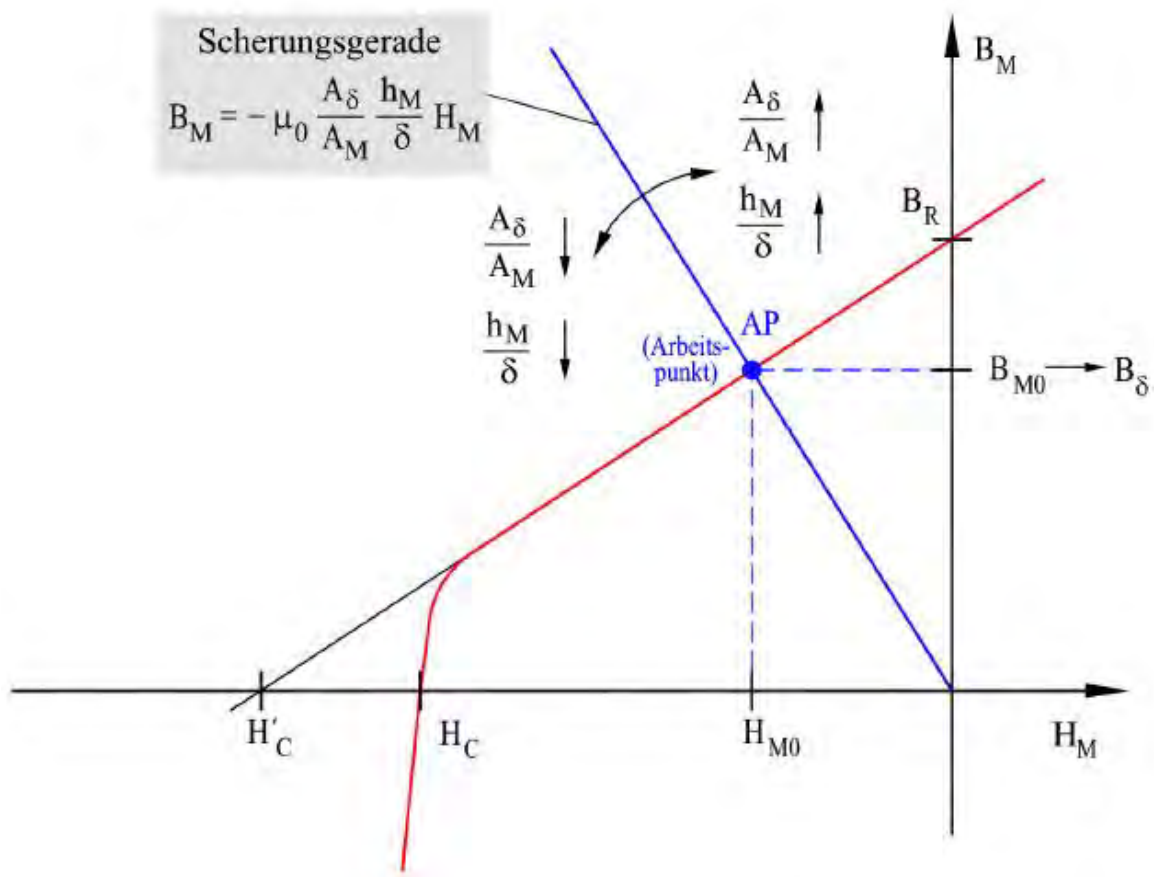


Abbildung 8: Arbeitspunkt als Schnittpunkt der Scherungsgerade (blau) mit der Entmagnetisierungskennlinie (rot). Verlauf der Entmagnetisierungsgraden (schwarz) [7]

Die Lage der Arbeitsgeraden hängt von den geometrischen Ausprägungen $A_\delta, A_M, h_m, \delta$ des Magnetkreises sowie den Streuverlusten ab [8]. Es gilt:

- Je kleiner die Magnethöhe im Verhältnis zur Fläche, desto flacher verläuft die Scherungsgerade. Sie ist nahe am Knie der Kurve und daher temperaturlabil.
- Je größer die Magnethöhe im Verhältnis zur Fläche, desto steiler verläuft die Scherungsgerade. Sie ist weit entfernt vom Knie der Kurve und daher Temperaturstabil.

6 Abhängigkeiten und Definition des Permeabilitätskoeffizienten

Wie aus Abbildung 3 und Abbildung 4 hervorgeht, werden zur Bezeichnung der Arbeitsgeraden verschiedene Begrifflichkeit verwendet. Dabei wird z.B. das Seitenverhältnis L/D , die Luftspaltgerade und der Permeabilitätskoeffizient verwendet. Zu beachten dabei ist, dass einhergehend mit der verschiedenen Nomenklatur auch eine unterschiedliche Definition und Skalierung zu verwenden ist. Während bei einem Permeabilitätskoeffizienten von eins sich eine Gerade leicht oberhalb der Winkelhalbierenden des II Quadranten ergibt, liegt die Arbeitsgerade eines Zylinders mit einem L/D -Verhältnis von eins deutlich steiler im Koordinatensystem in etwa bei einem Permeabilitätskoeffizienten von drei. Bei der Auslegung lagerloser Drehfeldantriebe wird zur Bestimmung der Steigung der Lastkennlinie der Permeabilitätskoeffizient definiert als

$$k_{PC} = \frac{1}{1 - \sigma} \frac{A_M}{A_\delta} \frac{\delta}{h_M} \quad (11)$$

Der Streukoeffizient σ kennzeichnet dabei den Einfluss der Streuverluste, die nicht zur gewünschten Wirkung beitragen [9]. Die Literatur liefert hier aber auch Definitionen, die dieselben Formelzeichen in andere Verhältnisse setzen [10] oder Ansätze ohne Streuflusseinflüsse zur Definition des Permeabilitätskoeffizienten (PC) verwenden [11]. So ergeben sich verschiedene Skalierungen des Permeabilitätskoeffizienten in den Diagrammen, welche bei einem Vergleich beachtet werden müssen.

Die Abschätzung der Streuverluste ist für die Berechnung von Permanentmagneten bedeutend, wenn die tatsächliche Lage des Arbeitspunktes exakt bestimmt werden soll. Analytisch ist dies aber häufig nicht möglich, da Zusammenhänge oft nur stark vereinfacht abgebildet werden können.

Der Permeabilitätskoeffizient ist auf Grund der nichtgegebenen Homogenität des Magnetfeldes im Dauermagneten ortsabhängig, wodurch zwei Scherungsgeraden einen Arbeitsbereich eines Dauermagneten aufspannen. Ein mittlerer Punkt zwischen diesen Arbeitsgeraden kann dann als repräsentativer Arbeitspunkt angenommen werden. [8]

In Abbildung 9 ist für drei Permeabilitätskoeffizienten der Arbeitspunkt eingezeichnet. Dabei ist zu erkennen, wie sich das Knie der Entmagnetisierungskurve auch bei konstanter Temperatur nur durch Verändern des Permeabilitätskoeffizienten, von der linken auf die rechte Seite vom Arbeitspunkt 3 zu 1 hin verschiebt.

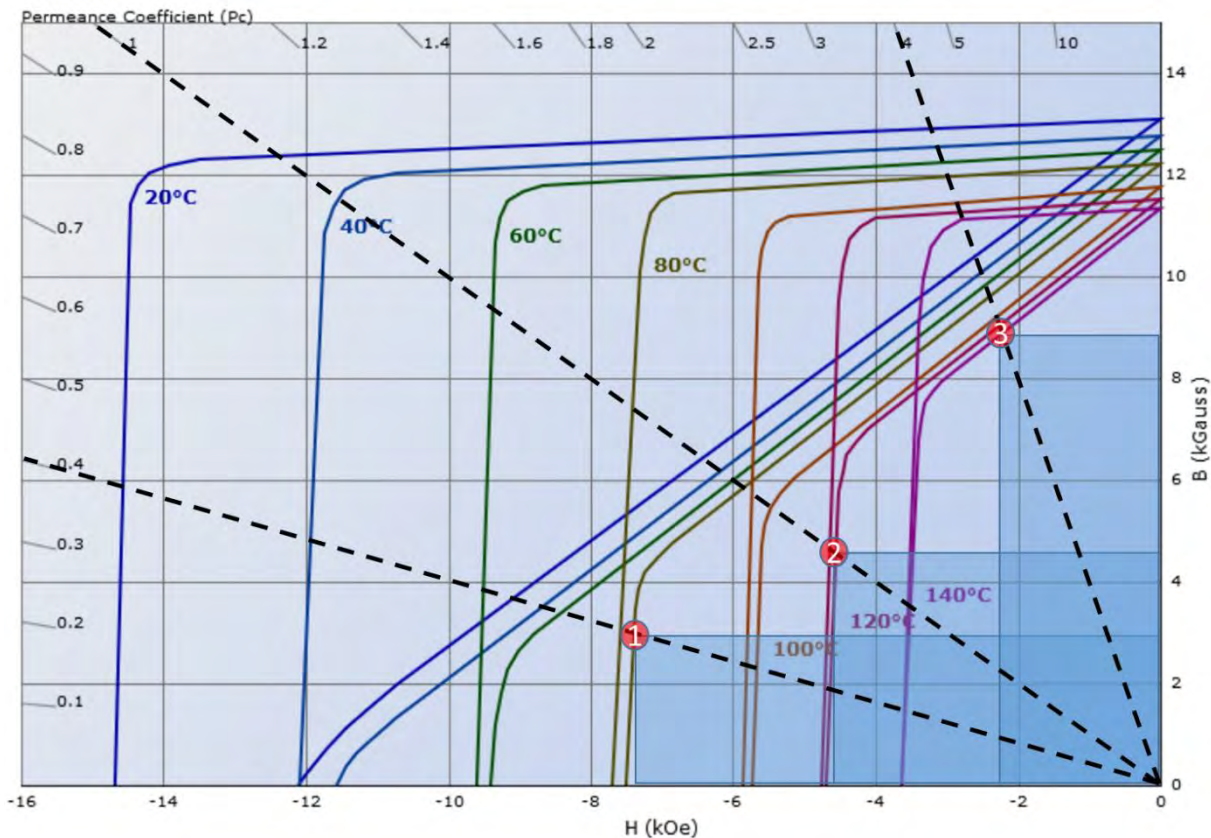


Abbildung 9: Lage der Arbeitspunkte eines Dauermagneten mit N42 Nd Werkstoff in Abhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten, Arbeitspunkt 3 im linearen Bereich temperaturintensiver Entmagnetisierungskurven, Arbeitspunkt 2 im Übergang zum labilen Bereich für hohe Betriebstemperaturen, Arbeitspunkt 1 im labilen Bereich temperaturintensiver Entmagnetisierungskurven; geänderte Abbildung [5]

Es stellt sich die Frage, nach welchem Kriterium Dauermagnete dimensioniert werden und im welchen Bereich sich die Arbeitspunkte zu recycelnder Dauermagnete befinden werden.

7 Arbeitspunktlage verbauter Permanentmagnete

Der Fortschritt seitens der Materialentwicklung bei einhergehender Steigerung des Energieproduktes führte zu einer Miniaturisierung der Dauermagnete. Dabei lassen sich drei wesentliche Trends festhalten:

- Voraussetzung einer hohen Koerzitivfeldstärke ist die Erzeugung einer einachsigen, ferromagnetischen Anisotropie
- Voraussetzung einer hohen Remanenzinduktion ist die Verwirklichung einer hohen magnetischen Sättigungsinduktion
- Schaffung einer hohen Curie-Temperatur [12]

Einhergehend mit dieser Entwicklung bedeutete dies, dass immer kleinere Dauermagneten mit geringeren Permeabilitätskoeffizienten gebaut wurden. Hartmagnetische Werkstoffe mit breiter Hystereseschleife arbeiten mit hoher Energiedichte und flacher Scherungsgraden [8]. Entscheidendes Kriterium bei der Dimensionierung von Dauermagneten ist ein möglichst hohes Energieprodukt. Aus Abbildung 10 lässt sich erkennen, dass moderne Magnetwerkstoffe daher stärkere Magnetfelder erreichen können, da sie einen stärker ausgeprägten reversiblen Betriebsbereich haben.

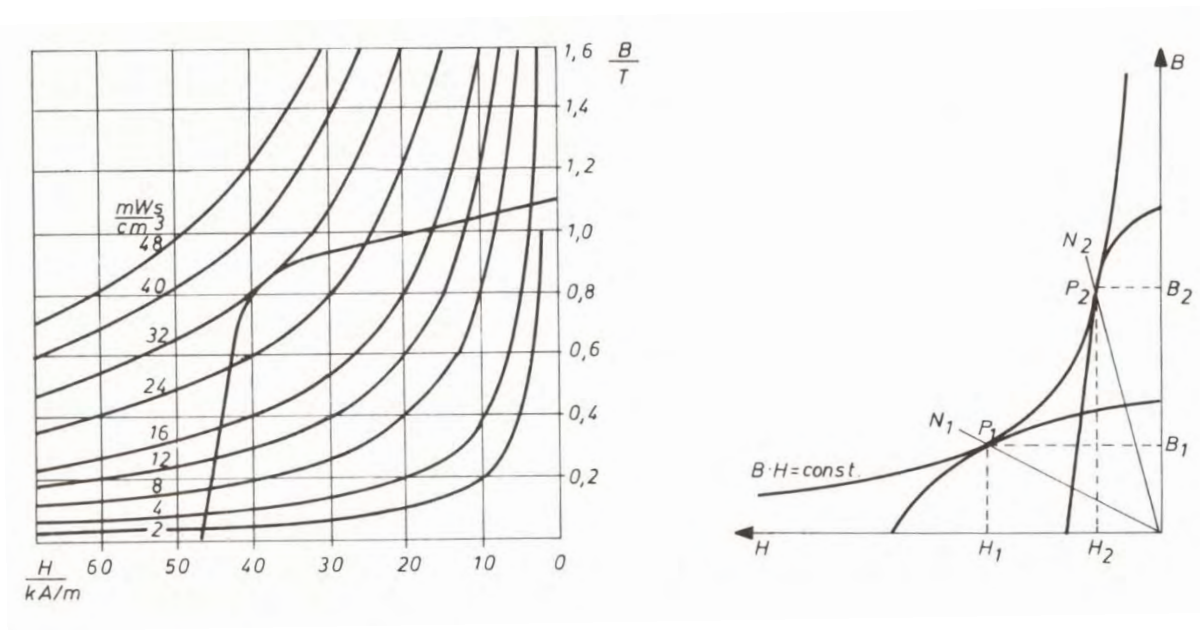


Abbildung 10: Links: Verlauf der Energiedichtehyperbeln, Rechts: Luftspaltgerade verschiedener Werkstoffe bei gleichem Energieprodukt [13]

Somit gibt es ein natürlich vorhandenes Unterscheidungsmerkmal zwischen den Dauermagnetwerkstoffen: die Energiedichte, die einhergehend mit der technischen Entwicklung eine Verflachung der Arbeitsgeraden ermöglichte. Da bei der angedachten Ausstoßung der Dauermagnete auch ein Wirbelstromabscheider in Betracht gezogen werden kann, gilt es die Einflüsse des extern eingepprägten magnetischen Feldes auf den Dauermagneten genauer zu betrachten.

8 Irreversible Gegendurchflutungsverluste

Bei einer automatisierten Eisen-Magnet-Trennung wird der Dauermagnet im elektromagnetischen Wechselfeld temporär einem starken Gegenfeld ausgesetzt. Dieses Gegenfeld führt zu einer Parallelverschiebung der Arbeitsgeraden wie in Abbildung 11 dargestellt, welches eine dauerhafte Entmagnetisierung zu Folge haben kann.

Zunächst wird von einem Betriebszustand, der sich im Arbeitspunkt 1 (AP1) befindet, ausgegangen. Durch das externe Gegenfeld verschiebt sich die Scherungsgerade parallel und der Arbeitspunkt wandert hinter das Knie der Entmagnetisierungskurve (Betriebszustand AP2).

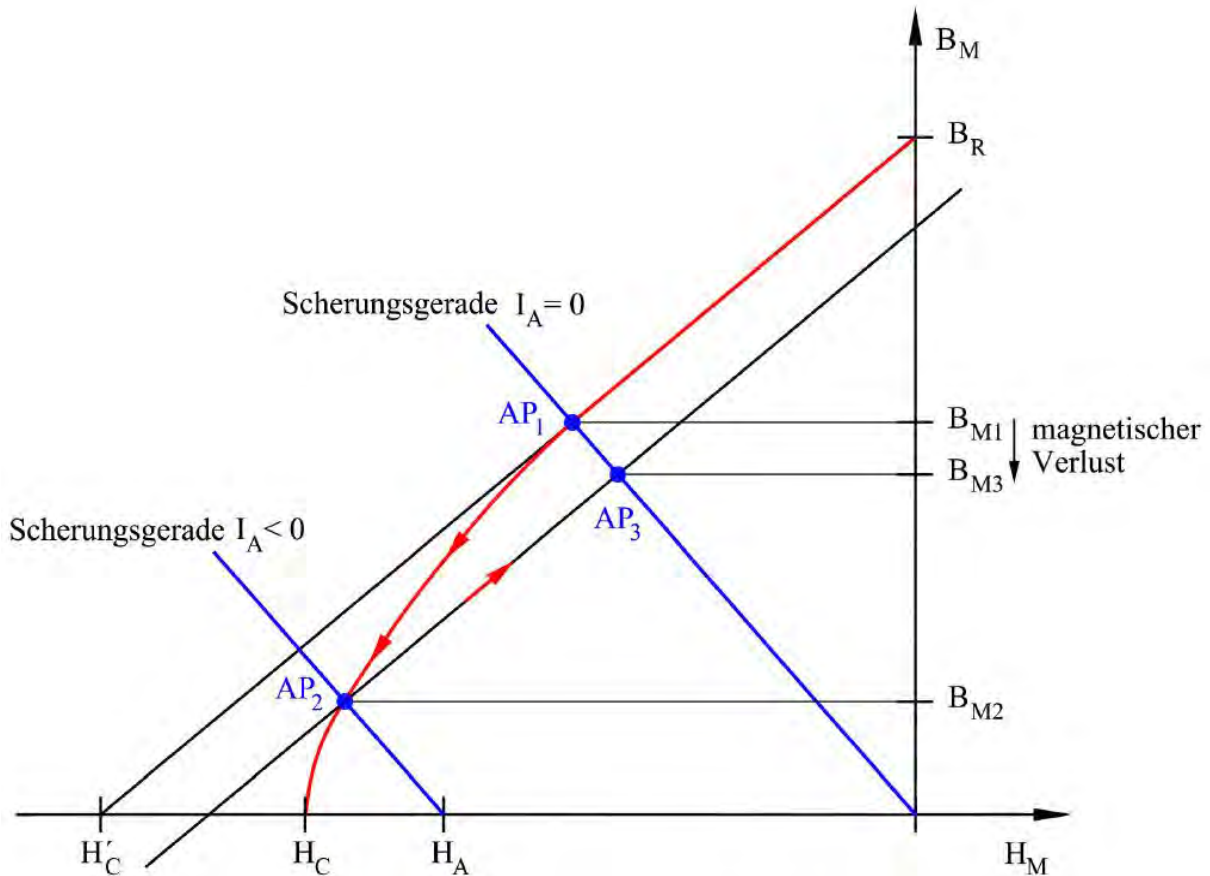


Abbildung 11: Entstehung der Entmagnetisierung vom AP₁ zum AP₃ durch die vorübergehende Parallelverschiebung der Scherungsgrade mit einem temporären Gegenfeld durch das Knie der Entmagnetisierungskurve nach AP₂ [7]

Dieser Betriebsfall kennzeichnet eine wichtige Grenze des Klassifizierungsverfahrens. Er liegt vor, wenn die maximal mögliche Restmagnetisierung einer auszusortierenden Magnetfraktion durch Wärmebehandlung oder einer künstlichen Verschiebung der Scherungsgraden, bspw. durch einen Schredder, nur noch so stark ausgeprägt ist, dass das Einbringen eines starken Gegenfeldes das Feld des Dauermagneten zu stark abschwächt, so dass die Magnetfraktion nicht mehr ausgestoßen werden kann. Bei der Festlegung der erforderlichen Entmagnetisierungswärme sind somit die durch den Wirbelstromabscheider einwirkenden, irreversiblen Gegenstromverluste zu berücksichtigen. Abschließend wird das Einwirken des Schredderns auf die Lage der Scherungsgraden erläutert.

9 Auswirkungen einer Lageveränderung der Arbeitsgeraden auf die Trennschärfe

Durch Veränderung der Größenverhältnisse können günstigere Bedingungen für die Klassifizierung von Magnetmaterialien geschaffen werden. Aus Abbildung 12 geht hervor, dass bei einer flacheren Scherungsgeraden breitere Streifen zwischen den Magnetmaterialien geschaffen werden. Es gibt durch die technische Entwicklung einen Trend zu flacheren Scherungsgeraden bei moderneren Magnetstoffen bei gleichen Energiedichten der Magnete (vgl. Abbildung 10). Um zusätzlich den Einfluss durch Nichtauswurf auf Grund von Gegendurchflutungsverlusten gering zu halten, wäre ein Magnetgemisch, das durch eine einheitliche Korngröße mit der Voraussetzung derselben geometrisch eingepprägten Polarisation auf einer niedrigen Scherungsgrade läge, vorteilhaft.

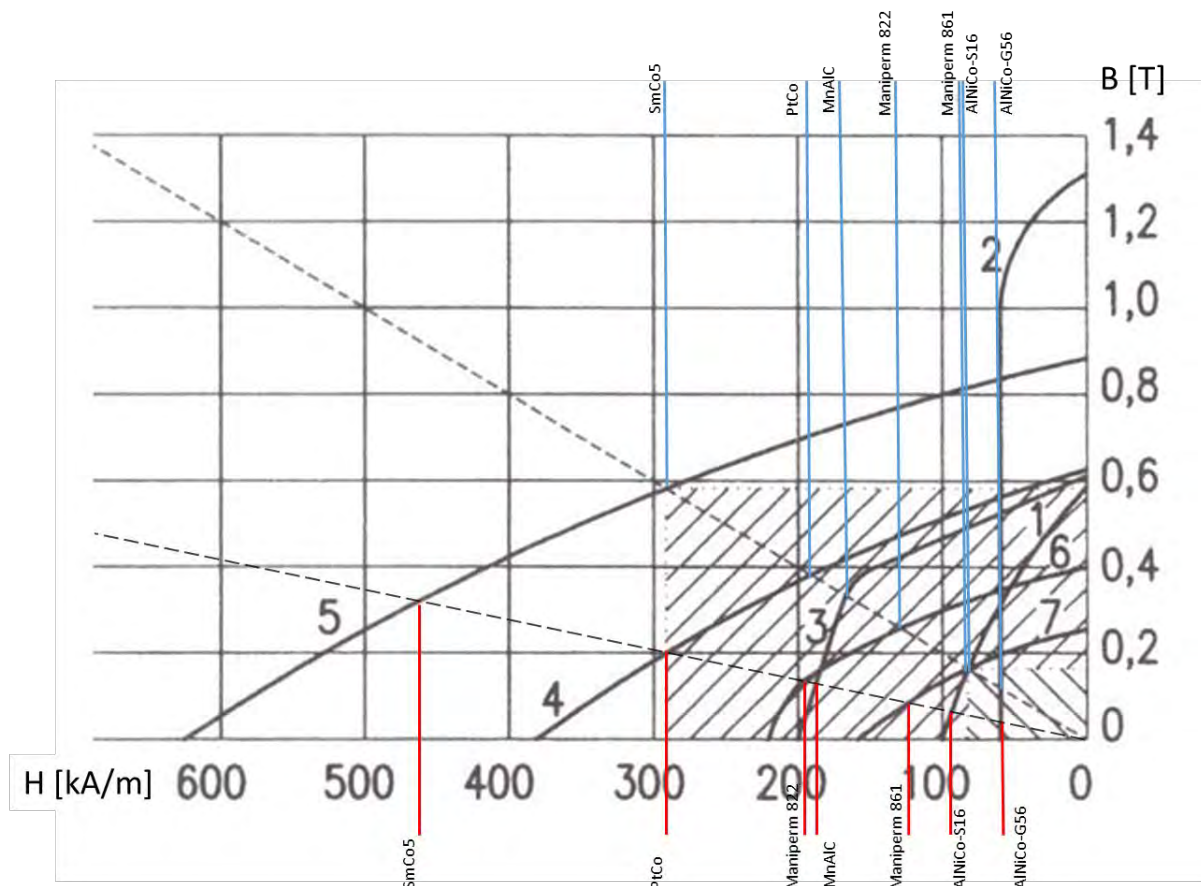


Abbildung 12: Auswirkungen einer Verschiebung der Arbeitsgraden auf das Trennschärfekriterium, geänderte Abbildung [12]

Die Auswirkungen des Schredderns auf eine potentielle Arbeitspunktverschiebung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Beim Schreddern wird durch Schläge und Prellungen das Magnetmaterial mechanisch aufgeschlossen. Große Magnete werden in immer kleinere Elementarmagnete zerlegt. Bei einer groben Zerkleinerung ist das Material inhomogen und wird erst durch ein längeres oder wiederholtes Verweilen im Aktionsbereich homogen und feinkörnig.

Im ungünstigen Fall ändert sich die Scherungsgerade nicht oder steigt sogar an. Dies wäre vor allem mit einem Ansteigen des L/D Verhältnisses zu begründen. Außerdem kann eine zusätzliche Entmagnetisierung durch Schlag hervorgerufen werden. Eine kleine, einheitliche Korngröße mit einem geringen L/D Verhältnis nach dem Schredder ist die notwendige Voraussetzung zum Erreichen einer hohen Sortierquote.

In der Praxis jedoch ist das L/D Verhältnis durch den Schreddervorgang nicht zu beeinflussen. Wie aus Abbildung 13 hervorgeht, handelt es sich bei den Magneten um eine heterogene, aneinanderhaftende Masse mit individuellen Scherungsgraden unterschiedlicher Steigung. Aufgabe der Analyse ist es herauszufinden, wo die Scherungsgraden am häufigsten vorkommen und wann die Partikel am wirkungsvollsten abgetrennt werden können.



Abbildung 133: Links: Magnete in der Schredderschwerfraktion , Rechts: Festplattenschrott aufgeschlüsselt nach Korngrößen von links nach rechts aufsteigend mit getrennter Nd Fraktion (unten) [14]

10 Fazit

Das Klassifizieren von Magnetgemischen ist möglich, es hängt aber stark von externen Faktoren ab, so dass Verfahrensparameter für jeden Einzelfall festzulegen sind. Diese Methode ist in der Abfallwirtschaft gängige Praxis, da sich die Abfallströme regional stark unterscheiden. Die hier aufgeführten Auswirkungen der einzelnen Verfahrensschritte auf das Gesamtergebnis können helfen Einzelfälle leichter einzuordnen und Optimierungen leichter vorzunehmen, da auf diesem Gebiet keine Erfahrungswerte vorliegen.

11 Literatur

- [1] Strengthening the European Rare Earths Supply-Chain. Challenges and Policy Options. Brüssel 2015.
- [2] Spiecker, T.: Gebrauchte Dauermagnete - Entmagnetisierung - Materialindikatoren, Poster 7. Wissenschaftskongress "Abfall- und Ressourcenwirtschaft" der DGAW e.V. Aachen 2017.
- [3] DIN, VDE: Magnetische Werkstoffe - Teil 8-1: Anforderungen an einzelne Werkstoffe (Dauermagnete) (2015) 60404-8-1:2015. Frankfurt am Main. Abrufdatum 28.12.2016.
- [4] IBS Magnet: Dauermagnete aus Samarium-Cobalt. Sm₂Co₁₇ (190/159) Vacomax 225 HR *. URL: <https://www.ibsmagnet.de/products/dauermagnete/deltamagnet.php>. Abrufdatum 02.01.2017.
- [5] K&J Magnetics, I.: Demagnetization (BH) Curves for Neodymium Magnets. URL: <https://www.kjmagnetics.com/bhcurves.asp>. Abrufdatum 12.01.2017.
- [6] Spiecker, T.: Gebrauchte Dauermagnete - Entmagnetisierung - Materialindikatoren: Deutsche Gesellschaft für Abfallwirtschaft e.V. 2017 – Tagungsband.
- [7] Beckert, U.: Berechnung magnetischer Kreise mit Permanentmagneten. Freiberg 2008.
- [8] Marinescu, M.: Elektrische und magnetische Felder. Eine praxisorientierte Einführung, 2., vollständig neu bearbeitete Aufl. Berlin 2009.
- [9] Bikle, U.: Die Auslegung lagerloser Induktionsmaschinen, Dissertation. Zürich 1999.
- [10] Widyan, M. S.: Design, optimization, construction and test of rare earth permanent magnet electrical machines with new topology for wind energy applications.
- [11] Dorrell, D. G.; Hsieh, M.-F.; Popescu, M.; Evans, L.; Staton, D. A.; Grout, V.: A Review of the Design Issues and Techniques for Radial-Flux Brushless Surface and Internal Rare-Earth Permanent-Magnet Motors. In: IEEE Transactions on Industrial Electronics 58 (2011) 9, S. 3741–57.

- [12] Fischer, H.; Hofmann, H.; Spindler, J.: Werkstoffe in der Elektrotechnik. Grundlagen, Aufbau, Eigenschaften, Prüfung, Anwendung, Technologie : mit 75 Tabellen sowie zahlreichen Beispielen, Übungen und Testaufgaben, 6., neu bearb. Aufl. München 2007.
- [13] Döring, E.: Werkstoffkunde der Elektrotechnik 2013.
- [14] Spiecker, T.: Aufkonzentrieren - Vorbereitung von Prozessen des Neodymrecyclings: Tagungsband. 6. Wissenschaftskongress Abfall- und Ressourcenwirtschaft ; am 10. und 11. März 2016 in Berlin. Wustermark 2016.

Teil II

Materialien als Basis zukunftsweisender Techniken

Poly(lactic acid) – a transparent bioplastic for optical components in LED lighting applications

Abstract: PLA was processed into transparent injection molded parts. Transmission properties were compared to standard optical plastics and found to meet the requirements for components in lighting applications. The effects of photo-aging by high-intensity irradiance at 450nm and thermo-aging on the stability of injection molded PLA were investigated. Photo-aging causes both a slight decrease in transparency in the vis and a slight increase in transmission in the UV regime. Aging above the glass transition temperature caused the specimens to turn opaque. Molecular weight loss was observed due to oxidative degradation. Highly transparent blends of PLA and PMMA were obtained by melt blending. Miscibility is discussed in terms of Gordon-Taylor analysis.

1 Introduction

1.1 Plastic optics in lighting

In illumination technology, optical elements serve the purposeful directing of luminous flux from the source to the desired location taking advantage of the physical principles of refraction, diffraction and/or reflection. While primary optics collimate the emitted light of the source, secondary optics and optical fibers are used for beam shaping and guiding. In addition, reflectors optimize the luminous output of a light source, due to the high optical efficiencies they achieve. Transparent surfaces protect light sources from adverse influences from the surroundings. On the other hand, as molded bodies they can contribute to beam shaping by means of structuring, e.g. in diffusers or Fresnel lenses [1].

Because of their advantageous properties, organic glasses, i.e. plastics, are used predominantly as transparent materials instead of mineral glasses in the field of mass optics with low to medium demands on the imaging performance. These properties include, in particular, the possibility of inexpensive mass production of optical components by injection molding, which allows the replication of complicated component geometries with low tolerances and consistent quality. Plastics are also characterized by their low specific weight combined with good impact strength and high tensile strength [2].

The most important transparent plastics in lighting applications in terms of dissemination, production and market volume are polycarbonate (PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), and to a lesser extent cycloolefins and their co-polymers (COP, COC) [3]. Above all, PMMA is distinguished by its excellent optical properties such as transmission and a significantly lower birefringence compared to PC and also a low wavelength dependence of

the refractive index (dispersion). It also has very good mechanical characteristics, in particular hardness and scratch resistance, and shows a very high resistance to weathering [4].

Such optical materials, as described in the previous paragraphs, have in common that they are obtained from petrochemical raw materials and thus cannot contribute to sustainable lighting solutions. To our knowledge, the introduction of a bioplastic material in lighting applications is a novelty.

1.2 Bioplastic poly(lactic acid)

If plastics are classified according to their raw material base and their degradation behavior, bioplastics fulfill at least one, at best both of the following criteria: They can be made from short-term renewable sources and are degraded by biological processes, releasing non-toxic products. Obviously, biodegradable plastics derived from fossil sources as well as non-biodegradable biogenic materials meet one of the above criteria and can be categorized as bioplastics.

Poly(lactic acid) (PLA) is such a polymeric material fulfilling both of the above criteria. PLA is a linear aliphatic polyester which can be derived from non-fossil carbon sources, e.g. annually renewable crops. In addition, the polymer is both bio-compatible as well as bio-degradable [5]. This ecologically friendly polymer is therefore one of the most promising material candidates in the field of sustainable bioplastics [6]. Its synthesis was described by Pelouze [7] for the first time in 1845, but large-scale commercial production of this plastic has only been started since about 2000 [8]. High molecular weight PLA is most efficiently produced by transition metal catalyzed ring-opening polymerization (ROP) of lactide which is the cyclic dimer of lactic acid [9,10]. D-lactic acid (D-LA) and L-lactic acid (L-LA) are the two stereoisomers of lactic acid. The isotactic and optically active homopolymers PLLA and PDLA are crystalline, the atactic and optically inactive heteropolymer P(D,L)LA is amorphous. Common commercial PLA grades are random copolymers of L-lactide and meso(D,L)-lactide [11].

Due to its rich stereo-chemistry PLA is an extremely versatile material [12]. As a thermoplastic compound it can be processed on conventional equipment for extrusion, injection molding and fiber spinning. Integrating PLA into established recycling is possible as well. PLA has found widespread use in biomedical and hygiene applications [13] and is expected to substitute petroleum-based materials in packaging, textile, consumer and automotive markets [14]. Only a few scientific papers are available on PLA as a material for optical and lighting applications. The authors are aware of the works of Yamaguchi *et al.* [15] discussing PLA as a substrate material for optical compact discs (CDs) and Kuo *et al.* [16] proposing reflectors for light emitting diodes (LEDs) made from low-absorbing white PLA foams.

1.3 PLA for optical components in LED lighting

In the present work we want to give experimental support for the potential application of PLA as a transparent bioplastic for optical components in LED lighting applications [17]. To our knowledge this has not been done before. Two aspects are addressed, in particular: First, photochemical stability against optical radiation, second, increasing temperature stability of the material via melt blending PLA with PMMA.

- 1) The degradation behavior of transparent PLA films under UV irradiation was investigated by Janorkar *et al* [18]. They showed that a reduction of the average molecular weight occurs under UV irradiation, which is paralleled by a deterioration of the material characteristics and reduction of the long-term stability. Further works show the material deteriorating potential of near and far UV radiation [19-21]. However, no data is available on the influence of intense optical radiation in the wavelength range from 380 to 780 nm corresponding to both LED emission spectrum and human perception. This applies in particular to the intense blue radiation with wavelengths centered at 450 nm, which occurs with LED illumination, and which already shows potential for the induction of photochemical reactions in polymeric materials [22]. Here, we present first results of our studies on the effect of high intensity irradiation on PLA material properties.
- 2) Numerous publications document efforts to increase the thermal stability of PLA by blending PLA with other transparent polymers [23,24]. Canetti *et al.* report on the miscibility over the whole composition range of solution casted PLA/PMMA blends [25] and Anakabe *et al.* demonstrate the melt blending of PLA and PMMA [26]. However, no detailed information on the effect of blending on optical properties is given. Here we present our findings on miscibility and correlation with material transparency of PLA/PMMA blends.

2 Materials and methods

2.1 Polymers

Commercial PLA grades from Corbion (Corbion NV, Gorinchem, The Netherlands) delivered as pellets were used in this study. The extrusion grade Purapol PLLA LX175 had a melt-flow index of 16 g / 10 min (ISO 1133-A at 210 °C / 2.16 kg) and the injection molding grade Purapol PLLA L130 of 8 g / 10 min (ISO 1133-A at 210 °C / 2.16 kg). Stereochemical purity was 96 % and 99 %, respectively. Residual monomer content of the PLAs was around 0.3 % and polydispersity was around 2.0. PMMA Plexiglas 8N injection grade (Evonik Performance Materials GmbH, Essen, Germany) with a melt-flow index of 3 cm³ / 10min (230°C, 3.8kg, ISO 1133) was used for the blending experiments. Medical-grade PLA Resomer L2210S (Evonik Performance Materials GmbH, Essen, Germany), unstabilized virgin PMMA (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Germany, Mw = 350000 g/mol) and commercial-grade pol(carbonate) Makrolon LED (Evonik

Performance Materials GmbH, Essen, Germany) were used, in addition, for studies on UV/vis transmission properties.

2.2 Processing of PLA test specimens

PLA pellets were preconditioned by drying at 50°C for >24h in a vacuum oven at 20mbar. Extrusion was performed on a Haake MiniLab II Rheomex CTW5 micro compounder (Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany) for processing small amounts of material (approx. 5 g). The double screw extruder is equipped with co-rotating screws (length: 109.5 mm, diameter: 5/14 mm conical) and a back flow channel for circulation. The material was extruded through a die and was inserted into a Haake MiniJet Pro injection molding unit (Thermo Scientific, Karlsruhe, Germany) via a transfer vessel. Discs with $\varnothing = 20.0$ mm and H = 1.5 mm were molded. The vessel temperature was set to 200 °C. Cavity temperature was 25 °C. For discs pressures for injection of 600 bar and 400 bar post pressure were applied. Injection pressure was applied for 10 s and post pressure for 5 s.

2.3 Blending of PLA and PMMA

Blends of PLLA L130 and PMMA Plexiglas 8N were prepared by melt blending in the Haake MiniLab II Rheomex CTW5 micro compounder. Tensile test rods specified according to ISO 527-2-5A and discs with $\varnothing = 20.0$ mm and H = 1.5 mm were injection molded with the Haake MiniJet Pro unit. Extrusion temperature, screw speed, transfer vessel temperature and cavity temperature as well as injection pressures were adjusted according to the blend composition.

2.4 Analyses

UV/vis spectroscopy (UV-2600 UV/vis spectrometer, Shimadzu Co., Kyoto, Japan) was applied to determine spectral transmission of test specimens. The instrument was equipped with a tungsten-halogen lamp and a deuterium lamp to cover the spectral range from 200 – 800 nm.

The molecular weight distribution and relative molecular weight of PLA LX175 were determined by gel permeation chromatography (GPC, Shimadzu Co., Kyoto, Japan). The GPC device was equipped with two columns (SDV 100000 Å 5 μ m 8x300 mm Styrene-divinylbenzene copolymer network, Polymer Standard Service, Mainz, Germany), a refractive index detector (RID-20A, Shimadzu Co.) and a diode array detector (SPD-M20A, Shimadzu Co.). The instrument was calibrated with a polystyrene standard kit (DIN kit polystyrene, 1.4k, 9k, 18k, 100k und 560k, Polymer Standard Service, Mainz, Germany). PLLA specimens were dissolved in tetrahydrofuran (THF ≥ 99.5 %, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Germany). The injection volume was 100 μ l at a concentration of 1 mg/ml. Three to five measurements per sample were performed at 30°C.

Differential scanning calorimetry (Star System DSC1) (Mettler Toledo, Gießen, Germany) was applied to determine glass transition and melting temperature T_g and T_m , respectively, as well as enthalpies of crystallization and melting. The instrument is calibrated with indium and zinc

standards. Weighed-in sample mass was approximately 10 mg in 40 μ l aluminum pans. Purge gas was nitrogen at a flow rate of 50 ml/min. Measurements were performed at rates of 10°C / min for both heating and cooling in the temperature range of 25°C to 220°C. Thermal history of the sample was erased in a first heating run. Analysis was performed for the second heating run. Non-isothermal segments were separated by isothermal segments at 25°C and 220°C, respectively. At least five measurements of each specimen were performed to determine the mean of the respective sample quantity.

2.5 Accelerated aging

The effect of high intensity irradiance and thermal load on the stability of injection molded PLA was investigated by accelerated aging studies. Highly reflecting containers made from PTFE (Bohlender GmbH, **Grünsfeld**, Germany) were available for photo-aging by LED-irradiation (XLamp XP-E, Cree Inc., Durham, USA) with blue light (royal blue, center wavelength 450 nm, 20 nm FWHM, irradiance at sample position 800 W/m²) [27] or (Lumileds Luxeon K 16up, royal blue, irradiance at sample position 1600 W/m²) [28]. These customized devices were heated in an oil bath. Additionally, for storing in dark, i.e. thermal-aging without illumination, an oven (UF110 Plus, Memmert, Schwabach, Germany) was available. Experiments in inert gas atmosphere (argon 5.0, Lange u. Co GmbH, Lippstadt, Germany) were carried out in a glovebox (GS Inertgas Glovebox MEGA E-Line, Glovebox Systemtechnik, Malsch, Germany). Pressure of the protective argon gas atmosphere was $p = 200$ Pa above ambient pressure, oxygen and water content were lower than 2 ppm.

3 Results and discussion

3.1 Transmission properties of injection molded PLA parts

UV/vis transmission properties of injection molded specimens of various PLA grades are compared to standard optical plastics in *Figure 1*.

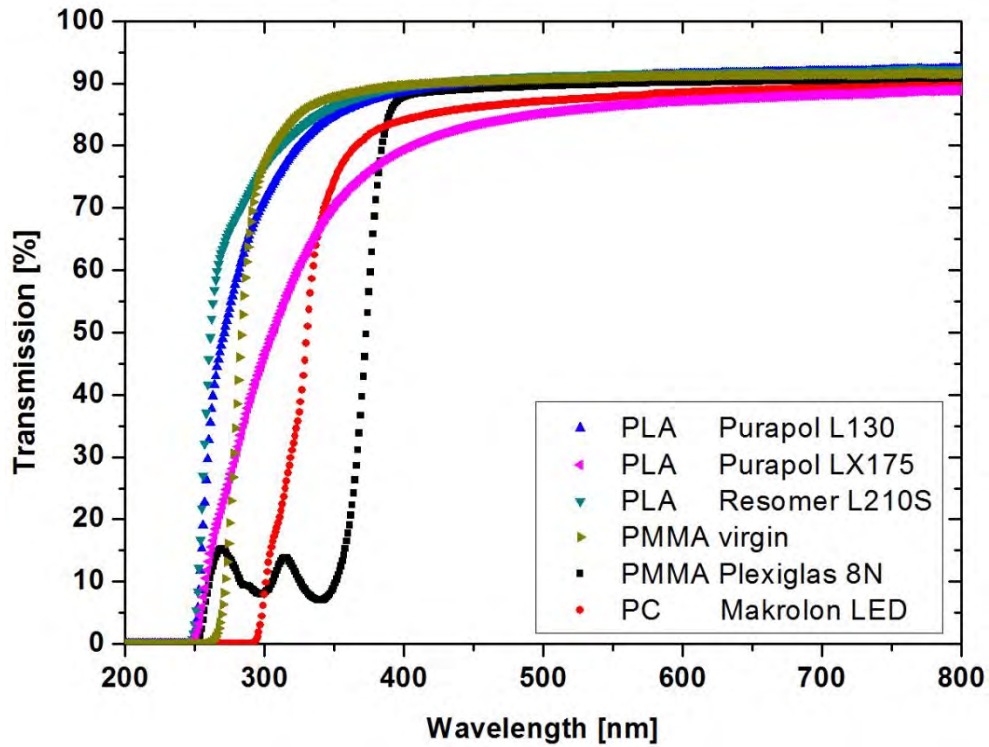


Figure 1: UV/vis transmission properties of injection molded specimens of various PLA grades compared to standard optical plastics.

All plastics show very high transparency in the visual range, i.e. between 380 nm and 780 nm, and opacity in UV and near UV with a grade-specific cut-off behaviour. Overall transmission in the vis-range is summarized in Table 1. Light reflections at the interfaces (front and back of the specimens) cause a decrease in transmission of approximately 8 % in total, further reduction is grade-specific.

Table 1: Average vis-transmission properties of injection molded specimens of various PLA grades compared to standard optical plastics.

	L130	LX175	Resomer	PMMA	Plexiglas	Makrolon
vis-Transmission [%]	91±1	86±3	91±1	91±1	90±2	88±2

Medical-grade PLA Resomer shows the best overall transmission, followed by the injection-grade L130. All plastics show a cut-off wavelength of 250 nm except PC with 300 nm, respectively. Due to UV-stabilization and additivation transmission of PMMA Plexiglas strongly decreases at 380 nm [29].

3.2 Effects of photo-aging and thermo-aging

Photo-aging for nine weeks of Purapol PLA L130 causes transparency above 400nm to drop slightly and to increase slightly between 250nm and 400nm, while the control specimens

stored at 50°C only show an overall slight decrease in transmission compared to the non-aged reference specimens as is depicted in *Figure 2*.

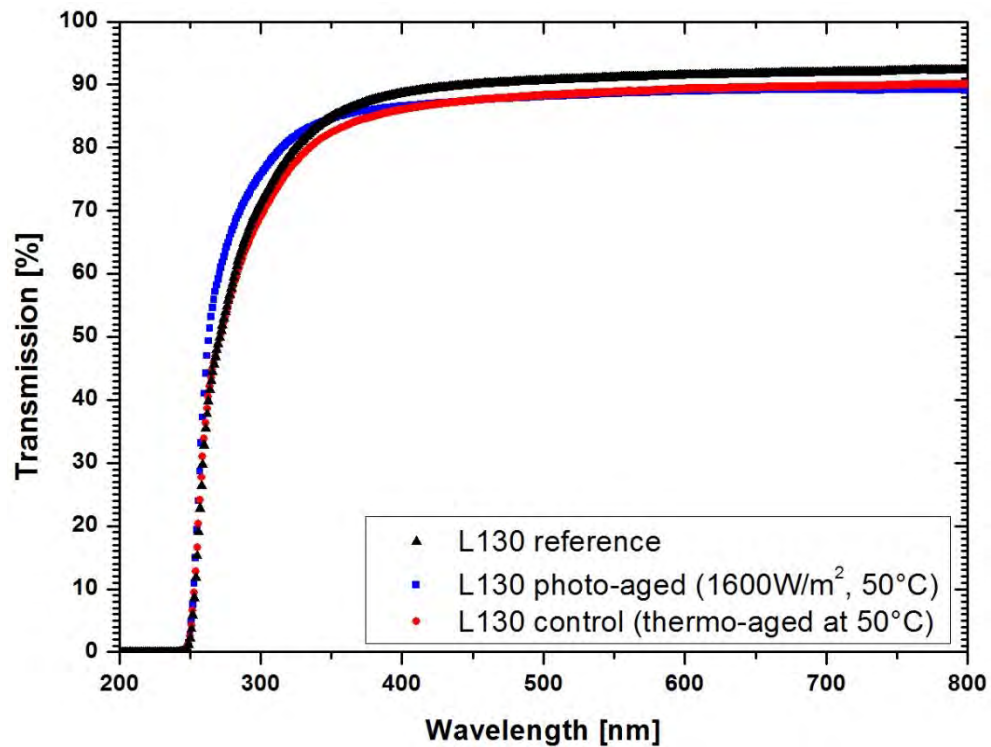


Figure 2: UV/vis spectra of PLA Purapol L130 samples aged for nine weeks under thermo- and photo-aging conditions compared to the non-aged reference.

Similar findings are presented in *Figure 3* for photo-aging of Purapol LX175 for nine weeks. Again, transparency above 400nm dropped slightly and increased slightly between 250nm and 400nm, while the control specimens stored at 50°C did not show any alteration compared to the non-aged reference specimens.

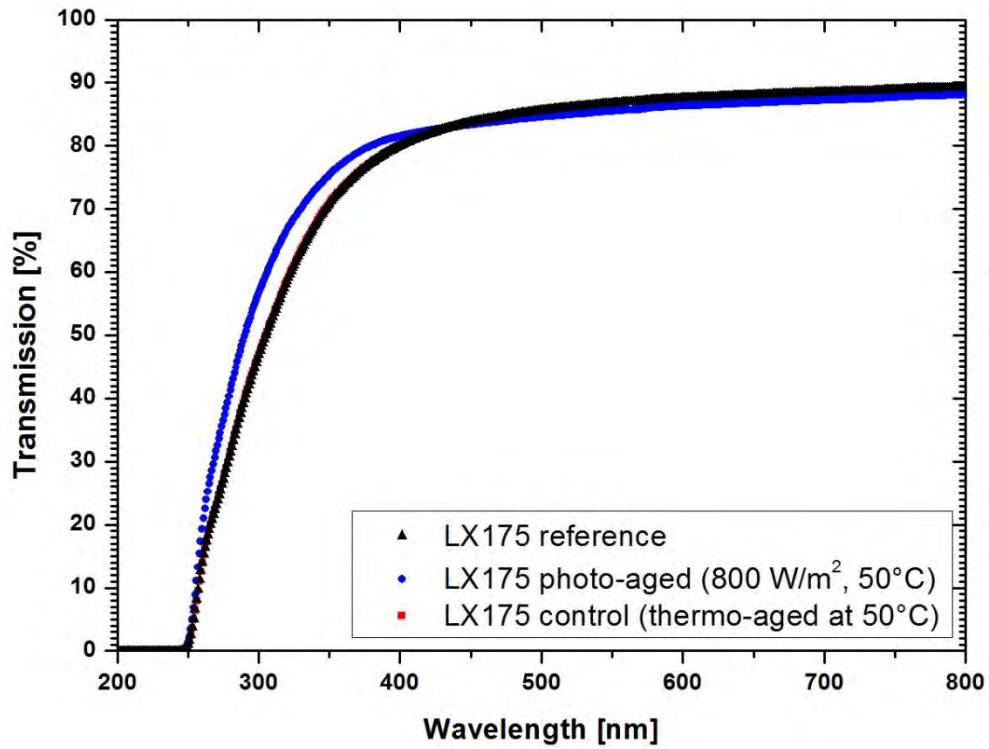


Figure 3: UV/vis spectra of PLA Purapol LX175 samples aged for nine weeks under thermo- and photo-aging conditions compared to the non-aged reference.

In Figure 4 the weight averaged molecular weights of the specimens after nine weeks aged under different conditions are shown. As can be seen no significant effect on the molecular weight is observed. The deviation from the molecular weight of the reference sample $M_w = 1.79 \times 10^5$ g/mol is within experimental uncertainty.

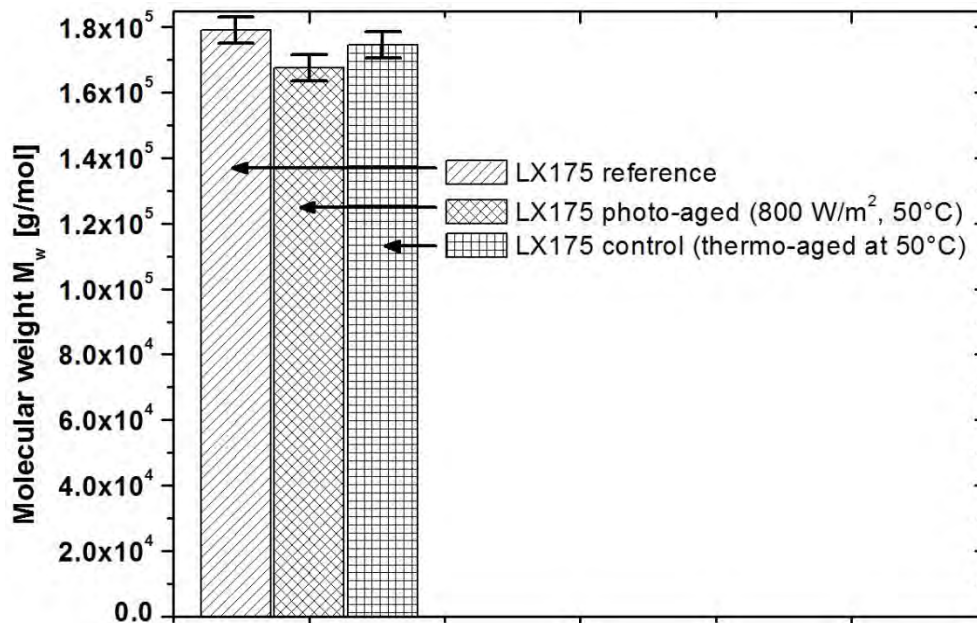


Figure 4: GPC results of weight-average molecular weight measurements of PLA Purapol LX175 samples aged under various load conditions in laboratory atmosphere for nine weeks.

3.3 Effect of atmospheric conditions on accelerated aging

Figure 5 shows the change in the weight averaged molecular weight of LX175 specimens after photo-aging at 800 W/m^2 and temperature of 90°C for three weeks. Processing of PLA LX175 granulate according to the protocol given above yielded specimens with a weight averaged molecular weight of $M_w = (1.28 \pm 0.03) \times 10^5 \text{ g/mol}$. This value is significantly lower than in the previous experiment. It stems from an incomplete drying process step prior to injection molding. Residual water content in the granulate lead to polymer degradation during processing of the material.

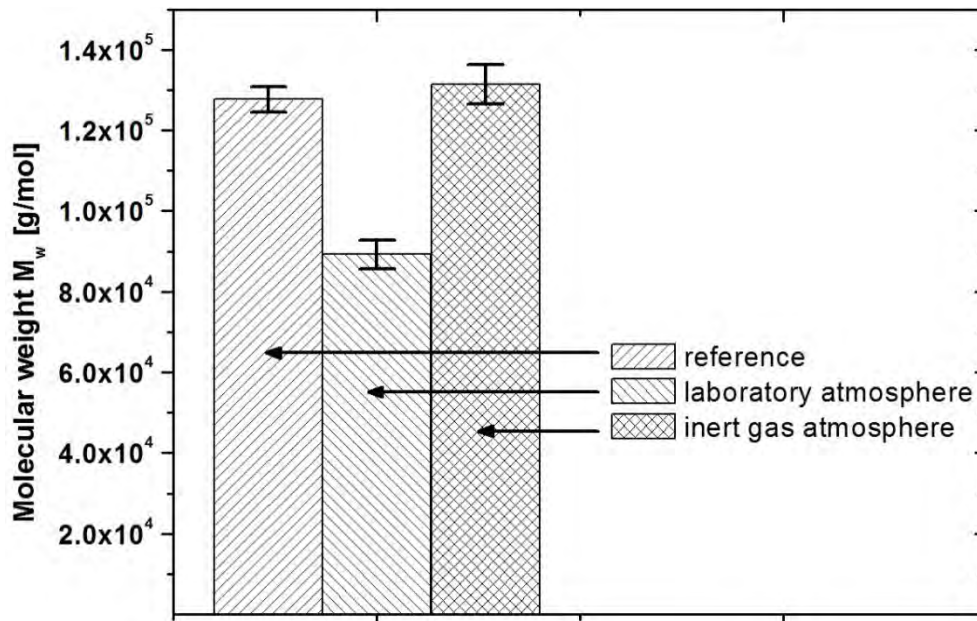


Figure 5: GPC results of weight-average molecular weight measurements of PLA Purapol LX175 samples photo-aged under various atmospheric conditions for three weeks.

Aging in laboratory atmosphere caused a significant loss in the molecular weight, while excluding humidity and/or oxygen, i.e. aging in inert gas atmosphere, caused no change in the molecular weight. It is known that random chain scission of PLA is induced by hydrolytic [30] and oxidative degradation [31,32] which can further be sped up by residual catalyst and monomer [33]. This experiment, however, does not discern between the effects of oxygen or humidity on the degradation and a synergistic effect of photo-aging cannot be quantified.

The specimens were aged at temperatures above the glass transition temperature of the PLA material. This caused post-crystallization of the material and a complete loss of transparency. The specimens turned opaque.

3.4 Miscibility of PLA and PMMA

To increase temperature stability and reduce crystallization tendencies of PLA plastics PLA Purapol L130 was melt blended with PMMA Plexiglas 8N. The DSC-thermograms of the various blend compositions are depicted in Figure 6. The non-blended PLA grade shows a glass transition temperature of 62°C and distinct exo- and endothermic events. The low-temperature endothermic event at around 100°C is associated cold-crystallization followed by melting at around 180°C. With increasing PMMA content the cold-crystallization peak is shifted to higher temperatures and vanishes at approximately 40 wt% PMMA content. No melting is observed for blends with PMMA contents above 50 wt%. Most importantly, the glass transition temperature shifts from 62°C to 116°C with increasing PMMA content above 30 wt%. The existence of a single T_g indicates the miscibility of the two amorphous polymers in this composition range. It should be noted that the width of the glass transition is much broader than in the virgin materials. No significant change of T_g is observed for PMMA

contents lower than 30 wt%. The glass transition of the PMMA component might be masked by the cold-crystallization endotherm of the PLA component.

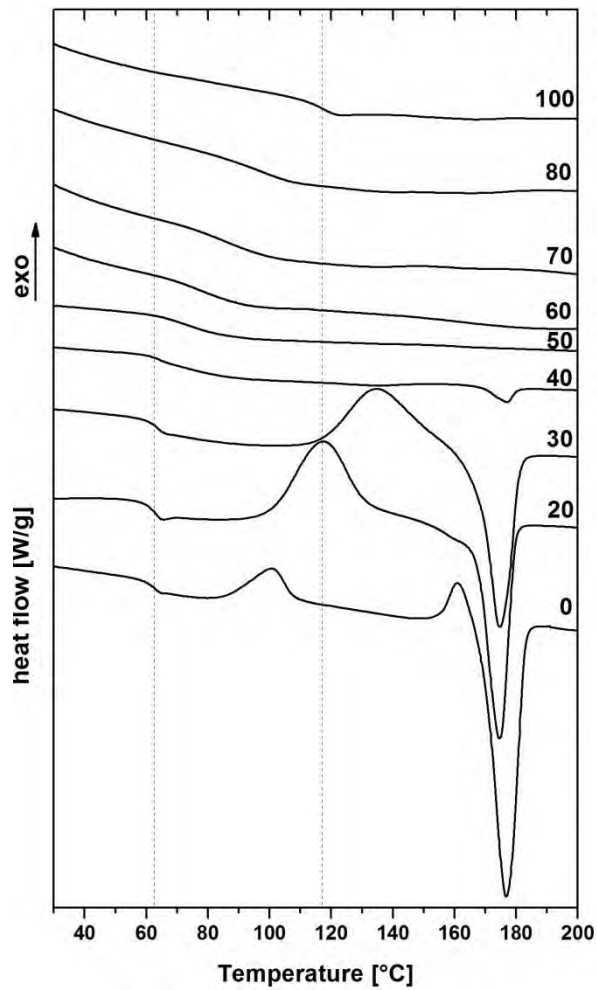


Figure 6: DSC-thermograms of PLA L130 and PMMA Plexiglas 8N blends. PMMA content is increasing from bottom to top and is given as weight percent. The dotted lines indicate the glass transition temperature of PLA L130 at 62°C and of Plexiglas 8N at 116°C.

In *Figure 7* the glass transition temperature T_g of the PLA/PMMA blends is depicted as a function of the PMMA weight-fraction

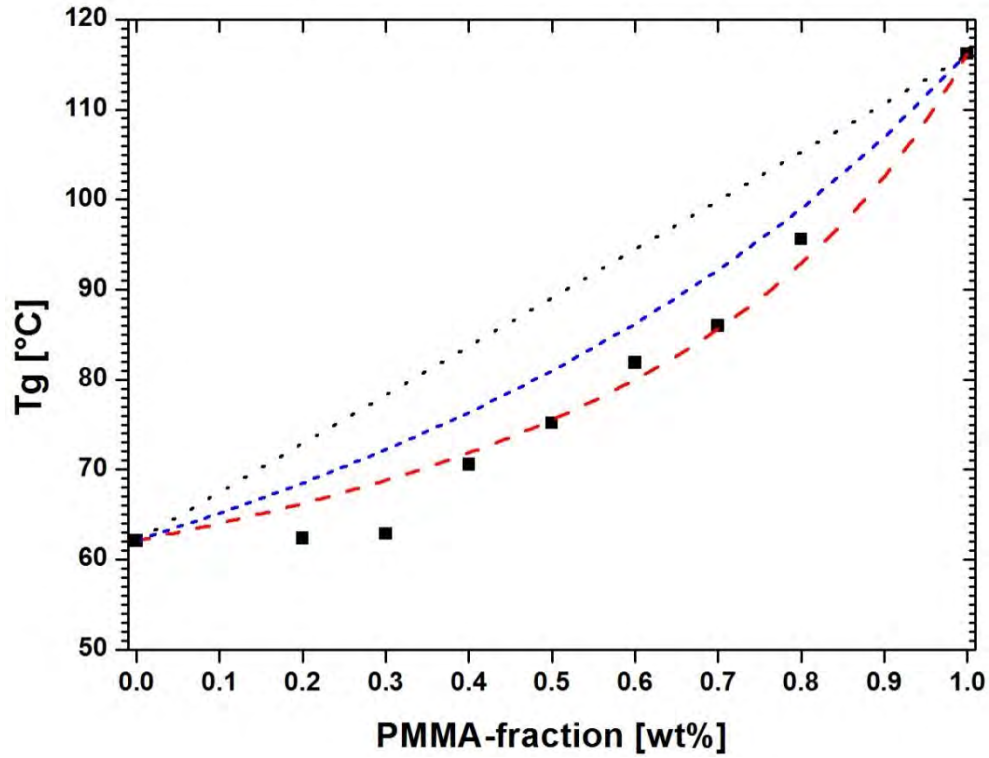


Figure 7: Glass-transition temperature of PLA/PMMA blends as a function of the PMMA weight-fraction (■). The black dotted line (...) is a linear extrapolation of T_g with the PMMA weight-fraction. The red dashed line (---) is an extrapolation of T_g according to Gordon-Taylor theory with $K = 0.33$. The blue short dashed line (---) is an extrapolation of T_g according to the Fox equation.

Gordon-Taylor analysis [34] of the dependence of T_g on the blend composition according to

$$T_g = \frac{x_1 T_{g,1} + K x_2 T_{g,2}}{x_1 + K x_2} \quad (1)$$

with the weight-fractions x_1 and x_2 , respective glass transition temperatures $T_{g,1}$ and $T_{g,2}$ and the glass transition temperature of the blend T_g yields a Gordon-Taylor coefficient of $K = 0.33$. Interpretation of the T_g behaviour in terms of the Fox equation

$$T_g = \frac{x_1}{T_{g,1}} + \frac{x_2}{T_{g,2}} \quad (2)$$

seems to underestimate the change of the glass transition over the whole blend composition range and gives no adequate description.

3.5 Optical properties of PLA/PMMA blends

UV/vis transmission measurements support the observation of miscibility of the two materials (Figure 8). Especially blends with PMMA contents above 50 wt% show transmission properties comparable to PMMA itself, i.e. average VIS transmission is higher than 80 %.

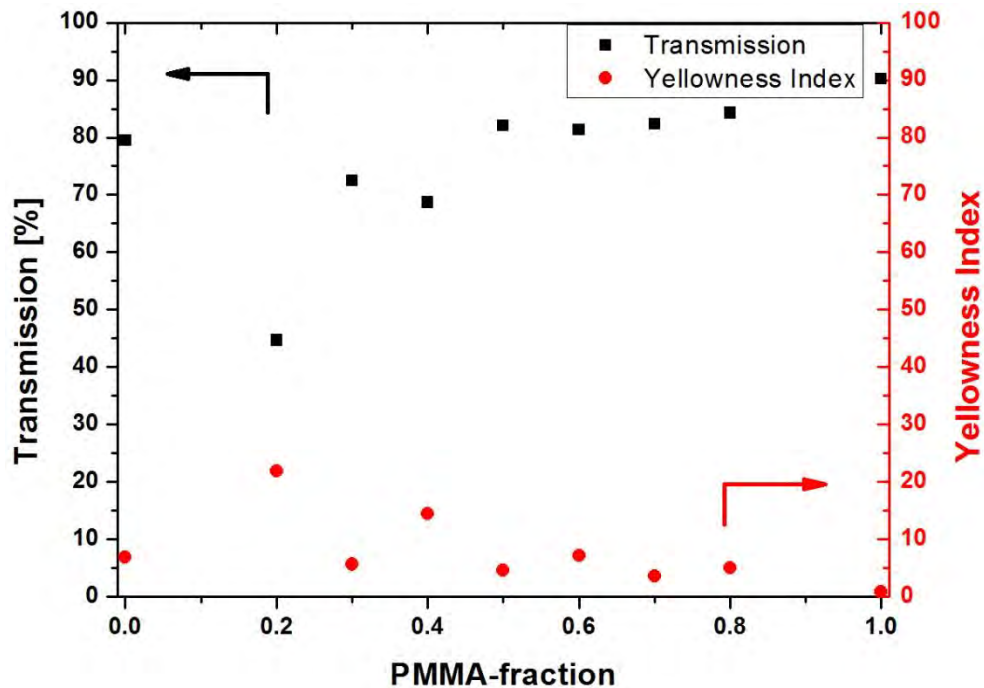


Figure 8: Optical properties in terms of average transmission in the visual range and yellowness index of injection molded PLA/PMMA specimens as a function of the PMMA weight-fraction.

In addition, the Yellowness Index is plotted versus blend composition. The Yellowness Index

$$YI = 100 \frac{1.28 X - 1.06 Z}{Y} \quad (3)$$

is a measure of the human color impression of a material [35]. Here, X, Y and Z are the CIE tristimulus values [36] relating radiative quantities in the electromagnetic visible spectrum (i.e. spectral radiance) to physiological perceived colors in human color vision. With the exception of the two blends with 20 and 40 wt% PMMA content the YI is below 10, i.e. the specimens are nearly colorless. The blend with 20 wt% PMMA content shows a high YI paralleled by very low average vis transmission, which might indicate material degradation during processing. Interestingly, this blend also shows a very low T_g .

4 Conclusion

It could be demonstrated that PLA can be processed into transparent injection molded parts for components in lighting applications. The PLA specimens show transmission properties in both UV and VIS comparable to virgin PMMA and surpass standard optical commercial grade PC and PMMA.

Accelerated aging studies were performed to investigate the effects of photo-aging by high-intensity irradiance at 450nm and thermo-aging on the stability of injection molded PLA. It could be demonstrated that photo-aging of PLA Purapol L130 and LX175 caused a slight decrease in VIS transparency paralleled by slightly improved transmission in near UV. Thermo-aging at 50°C caused a slight decrease in transmission of L130 specimens while no change was observed for LX175 specimens. GPC measurements are in agreement with these findings for the LX175 system. Thermo-aging did not cause a decrease in molecular weight compared to the non-aged reference. Deviation of the molecular weight due to photo-aging is within experimental uncertainty.

A significant effect of ambient conditions, especially atmosphere, on molecular weight was observed in thermo-aging studies of PLA Purapol LX175 at 90°C, however. It is shown that the presence of oxygen and/or humidity is imperative to induce aging effects, i.e. cause reduced molecular weight due to chain scission. In addition, the specimens turned opaque by crystallisation when aged above the PLA glass transition temperature.

To overcome the limitations set by the glass transition PLA Purapol L130 was melt blended with PMMA Plexiglas 8N. The blends are highly transparent with an average vis transmission above 80 %. A single glass transition is observed for PMMA contents higher than 40 wt% indicating miscibility of the blends. The dependence of T_g on blend composition can be modeled by Gordon-Taylor theory with $K = 0.33$.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge Corbion NV for supplying PLA sample material. Contributions of Jonas Sichler and Tibor Dreessen to aging experiments are gratefully acknowledged.

References

- [1] Brecher, C.; Baum, C.; Meiers, B.; Simone, D. de; Krappig, R.: Kunststoffkomponenten für LED-Beleuchtungsanwendungen: Werkzeugtechnik, Replikation und Metrologie. Wiesbaden 2016.
- [2] Naumann, H.; Schröder, G.; Löffler-Mang, M.: Handbuch Bauelemente der Optik. Grundlagen, Werkstoffe, Geräte, Messtechnik, 7., vollst. überarb. und erw. Aufl. München, Wien, 2014.
- [3] Bäumer, S.; Wiley, J.: Handbook of Plastic Optics; Weinheim, Germany, 2011.
- [4] Wiley, J.: Ullmann's polymers and plastics, Weinheim, Germany, 2016.
- [5] Garlotta, D. A.: Literature Review of Poly(Lactic Acid). Journal of Polymers and the Environment 2001, 9, 63–84, DOI: 10.1023/A:1020200822435.

- [6] Endres, H.-J.; Siebert-Raths, A.: Engineering biopolymers: Markets, manufacturing, properties and applications. Munich, Cincinnati, Ohio, 2011.
- [7] Pelouze, M. J.: Mémoire sur l'acide lactique. *Ann. de Chim. et de Phys.* 1845, 3(13), 257–268.
- [8] Gruber, P.; O'Brien, M.: Polylactides “NatureWorks® PLA”. In *Biopolymers Online*. Weinheim, Germany, 2005.
- [9] Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; van Natta, F. J.: Studies of polymerization and ring formation. X: The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54(2), 761–772, DOI: 10.1021/ja01341a046.
- [10] örner, J., Herres-Pawlis, S., Flörke, U. and Huber, K. (2007), [Bis(guanidine)]zinc Complexes and Their Application in Lactide Polymerisation. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007: 5645–5651. doi:10.1002/ejic.200700894
- [11] Gupta, A. P.; Kumar, V.: New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* 2007, 43, 4053–4074, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2007.06.045.
- [12] Auras, R.; Harte, B.; Selke, S.: An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular bioscience* 2004, 4, 835–864, DOI: 10.1002/mabi.200400043.
- [13] Ramot, Y.; Haim-Zada, M.; Domb, A. J.; Nyska, A.: Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2016, 107, 153–162, DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.012.
- [14] Castro-Aguirre, E.; Iniguez-Franco, F.; Samsudin, H.; Fang, X.; Auras, R. Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews* 2016, 107, 333–366, DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.010.
- [15] Yamaguchi, A.; Kodama, Y.; Matsuo, H.; Ohno, M.; Osugi, S.; Maeno, Y.; Higuchi, M.: Compact Disc Recordable with Substrate of Biomass Plastic Material. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2006, 45, 6326–6327, DOI: 10.1143/JJAP.45.6326.
- [16] Kuo, C.-C.; Liu, L.-C.; Liang, W.-C.; Liu, H.-C.; Chen, C.-M.: Preparation of polylactic acid (PLA) foams with supercritical carbon dioxide and their applications for reflectors of white light-emitting diode (LED) lamps. *Materials Research Bulletin* 2015, 67, 170–175, DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.03.026.
- [17] Meyer, J.; Tappe, F.; Schmidt, N.: The Future of Lighting. *ChemViews* 2015, DOI: 10.1002/chemv.201500033.
- [18] Janorkar, A. V.; Metters, A. T.; Hirt, D. E.: Degradation of poly(L-lactide) films under ultraviolet-induced photografting and sterilization conditions. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007, 106, 1042–1047, DOI: 10.1002/app.24692.
- [19] Tsuji, H.; Echizen, Y.; Nishimura, Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: A comprehensive study on poly(l-lactide) and poly(ϵ -caprolactone). *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 1128–1137, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.007.
- [20] Yasuda, N.; Wang, Y.; Tsukegi, T.; Shirai, Y.; Nishida, H.: Quantitative evaluation of photodegradation and racemization of poly(l-lactic acid) under UV-C irradiation. *Polymer Degradation and Stability* 2010, 95, 1238–1243, DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.03.034.
- [21] Li, Y.; Hayashi, A.; Saito, M.; Vacha, M.; Murase, S.; Sato, H.: Degradation of Aliphatic Polyesters by Vacuum Ultraviolet Irradiation. *Polym J* 2006, 38, 395–399, DOI: 10.1295/polymj.38.395.
- [22] Auras, R.; Lim, L.-T.; Selke, S. E. M.; Tsuji, H.: *Poly(Lactic Acid)*; 2010.
- [23] Zhang, W.; Gui, Z.; Lu, C.; Cheng, S.; Cai, D.; Gao, Y.: Improving transparency of incompatible polymer blends by reactive compatibilization. *Materials Letters* 2013, 92, 68–70, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.10.060.
- [24] Meng, B.; Deng, J.; Liu, Q.; Wu, Z.; Yang, W.: Transparent and ductile poly(lactic acid)/poly(butyl acrylate) (PBA) blends: Structure and properties. *European Polymer Journal* 2012, 48, 127–135, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2011.10.009.

- [25] Canetti, M.; Cacciamani, A.; Bertini, F.: Miscible blends of polylactide and poly(methyl methacrylate): Morphology, structure, and thermal behavior. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2014, 52, 1168–1177, DOI: 10.1002/polb.23544.
- [26] Anakabe, J.; Zaldua Huici, A. M.; Eceiza, A.; Arbelaiz, A. Melt blending of polylactide and poly(methyl methacrylate): Thermal and mechanical properties and phase morphology characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015, 132, DOI: 10.1002/app.42677.
- [27] Stragies, S.: Einfluss von Temperatur und Strahlung auf die Stabilität von Kunststoffproben unter besonderer Berücksichtigung von Biopolymeren. Bachelor-Thesis, University of Applied Sciences Hamm-Lippstadt, 2015.
- [28] Hennebühl, S.: Optimierung und Weiterentwicklung vorhandener LED-Quellen. Bachelor-Thesis, University of Applied Sciences Hamm-Lippstadt, 2016.
- [29] Maier, R.-D.; Schiller, M.: *Handbuch Kunststoff-Additive*, 4., vollständig neu bearbeitete Auflage. München, 2016.
- [30] Schindler, A.; Harper, D.: Polylactide. II. Viscosity–molecular weight relationships and unperturbed chain dimensions. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1979, 17, 2593–2599, DOI: 10.1002/pol.1979.170170831.
- [31] Gupta, M. C.; Deshmukh, V. G.: Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid: Part I: Activation energy of thermal degradation in air. *Colloid & Polymer Sci* 1982, 260, 308–311, DOI: 10.1007/BF01447969.
- [32] Gupta, M. C.; Deshmukh, V. G.: Thermal oxidative degradation of poly-lactic acid: Part II: Molecular weight and electronic spectra during isothermal heating. *Colloid & Polymer Sci* 1982, 260, 514–517, DOI: 10.1007/BF01452999.
- [33] Jamshidi, K.; Hyon, S.-H.; Ikada, Y.: Thermal characterization of polylactides. *Polymer* 1988, 29, 2229–2234, DOI: 10.1016/0032-3861(88)90116-4.
- [34] Gordon, M.; Taylor, J. S.: Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. I. Non-crystalline copolymers. *J. Appl. Chem.* 1952, 2, 493–500, DOI: 10.1002/jctb.5010020901.
- [35] Test Method for Yellowness Index of Plastics; ASTM D1925-70(1988).
- [36] Smith, T.; Guild, J.: The C.I.E. colorimetric standards and their use. *Trans. Opt. Soc.* 1932, 33, 73, DOI: 10.1088/1475-4878/33/3/301.

Ressourceneffizienz durch Simulation – Erhöhung des Nutzungsgrads von Produktionsprozesssimulationen durch optimierte Materialmodelle

Abstract: Die Optimierung spanender Produktionsprozesse wird im Wesentlichen durch die applikationsorientierte Anpassung der Zerspanwerkzeuge erreicht. Eine effiziente Möglichkeit, Werkzeuge unter geringem Ressourceneinsatz zu entwickeln und zu optimieren, basiert auf dem Einsatz von Finite Elemente Zerspansimulationen. Gegenüber realen Maschinentests können diese bereits in sehr frühen Entwicklungsstadien zum Einsatz kommen. Eine Grundbedingung hierfür ist allerdings, dass belastbare Vorhersagen ermittelt werden. Aktuell hat sich die Simulation noch nicht flächendeckend durchgesetzt, was unter anderem auf die mangelnde Abbildungsgüte der Ergebnisse zurückgeführt werden kann. Aufgrund der thermomechanischen Lastzustände während der Spanbildung sind hierfür insbesondere die Materialmodelle und Materialkennwerte entscheidend, die das mechanische Verhalten der Werkstoffe im Rahmen der Simulation annähern. Der nachfolgend beschriebene Forschungsansatz skizziert den Stand der Wissenschaft und Technik und stellt darauf basierend einen neu entwickelten Prüfstand zur Ermittlung von Materialkennwerten vor. Besonderheit ist, dass Verformungen im Material aus dem Zerspanprozess in situ während der Spanbildung ermittelt werden. Gemeinsam mit Kraft- und Temperaturmessdaten werden sie für die Kennwertermittlung herangezogen. Erwartung ist, dass sich dadurch Extrapolationsfehler vermindern lassen und die Modellqualität gesteigert werden kann.

1 Einleitung und Motivation

Zerspanwerkzeuge nehmen im Rahmen der Optimierung von Produktionsprozessen eine Schlüsselposition ein, da sie die Fertigungsgenauigkeit sowie die Produktivität der Bearbeitung maßgeblich bestimmen. Die in Abb. 1-1 dargestellte Statistik zeigt den Produktionswert spanender Fertigungsmaschinen im Vergleich zu umformenden Maschinen im Trend der Jahre 2010 bis 2015. Mit circa 8,5 Mrd. Euro (2015) ist der Wert der produzierten Zerspansmaschinen mehr als dreimal so groß wie der umformender Maschinen. Dies unterstreicht, dass die spanende Fertigung nach wie vor eine der wichtigsten Produktionstechnologien darstellt.

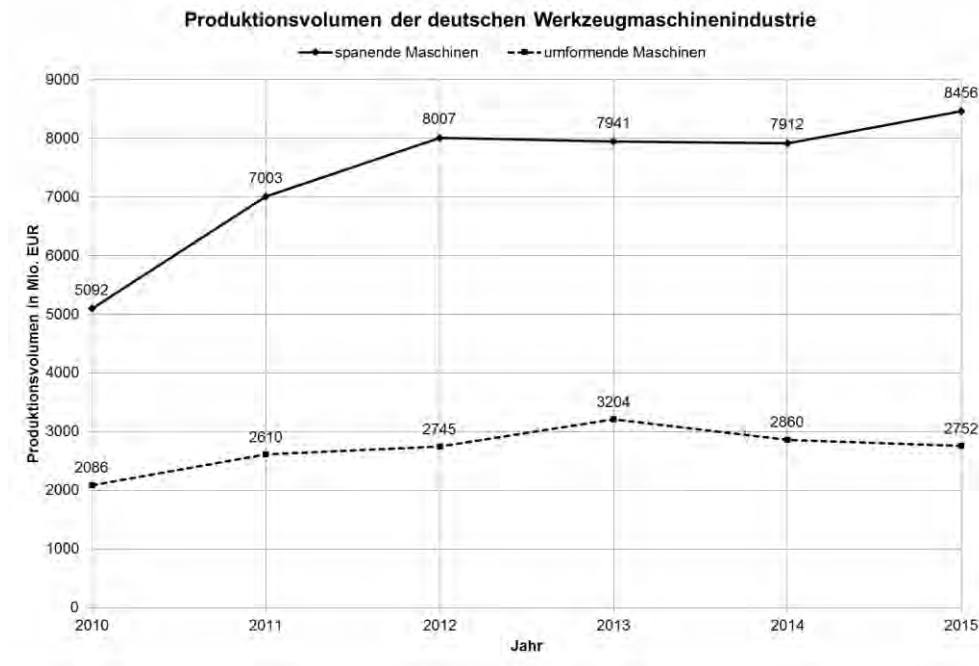


Abb. 1-1: Produktionsvolumen spanender und umformender Werkzeugmaschinen [14]

Vor diesen Hintergründen wird deutlich, wie notwendig eine hochgenaue und effiziente Vorgehensweise zur Auslegung von Zerspanwerkzeugen ist. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist der Einsatz numerischer Methoden wie beispielsweise der Finite-Elemente-Zerspansimulation. Der klassische Ansatz zur Auslegung von Präzisionswerkzeugen basiert überwiegend auf Zerspanversuchen, die mit hohem Energie-, Material- und Zeitaufwand verbunden sind. Beispielsweise muss für jede Variation der Werkzeuggeometrie ein vollständig neues Werkzeug hergestellt werden. Dies ist vor allem bei der Auslegung der Schneidkeilgeometrie oder bei der Gestaltung von Spanleitstufen aufgrund der großen Anzahl von Variationsmöglichkeiten mit hohen Aufwänden verbunden[12]. Numerische Ansätze bieten im Gegensatz zu den klassischen Entwicklungsstrategien die Möglichkeit, eine große Anzahl an Geometrievariationen und Prozessvarianten mit geringem Ressourcenaufwand zu simulieren. Dadurch kann der Versuchsaufwand für reale Zerspantests aufgrund passgenauer Prototypenwerkzeuge verringert werden. Abb. 1-2 vergleicht die klassische Entwicklungsstrategie von Präzisionswerkzeugen mit dem ergänzenden Ansatz virtueller Methoden.



Abb. 1-2: Entwicklungsstrategien der Präzisionswerkzeugentwicklung

Von besonderer Bedeutung ist, dass bereits in einer frühen Phase des Entwicklungsprozesses verschiedene geometrischen Varianten und deren Wechselwirkungen mit dem Prozess untersucht werden können und so die große Anzahl an Gestaltungsmöglichkeiten reduziert wird. Solche Ansätze sind allerdings nur nutzbringend, wenn die Abbildungsgüte der Simulation hoch genug ist, um belastbare Aussagen ableiten zu können.

Numerische Methoden erfordern, um möglichst genaue Ergebnisse liefern zu können, sehr präzise Beschreibungen des Materialverhaltens unter den jeweiligen Lastzuständen. Belastungen bei spanenden Verfahren treten vor allem durch die Überlagerung von sehr hohen plastischen Dehnungen, großen Dehngeschwindigkeiten und hohen Temperaturen auf. Finite-Elemente-Systeme bieten oft vorgefertigte Bibliotheken an, die Materialien unter diesen Zuständen beschreiben. In den meisten Fällen handelt es sich dabei aber um Werkstoffe im Standardlieferungszustand, die weder den Einfluss eines Wärmebehandlungsverfahrens berücksichtigen noch Schwankungen in der Legierungszusammensetzung einbeziehen. Um die daraus resultierenden Einflüsse auf das mechanische Verhalten berücksichtigen zu können, müssen in aufwändigen Untersuchungen neue beschreibende Parameter gefunden werden. Dies ist mit hohen Kosten und langen Wartezeiten verbunden. Zudem stehen diese Werkstoffmodelle oft nur exklusiv den Auftraggebern zur Verfügung. Einem weit verbreiteten industriellen Einsatz von Finite-Elemente-Methoden zur Werkzeugauslegung steht dies als limitierender Faktor entgegen. Der nachfolgend beschriebene Forschungsansatz versucht vor dem Hintergrund der genannten Problemstellung eine Methodik zur Materialcharakterisierung zu entwickeln. Dabei liegt der Fokus der Arbeiten darauf, aktuelle Ansätze, die aus umfangreichen nicht standardisierten Einzelversuchen bestehen, in einem Versuchsaufbau zu integrieren. Zudem sollen technologische Hindernisse überwunden werden, indem ein Zerspanprozess selbst genutzt wird, um die Datenbasis zu ermitteln. Die folgenden Abschnitte erläutern den abgeleiteten Forschungsansatz

auf Basis des Stands der Wissenschaft und Technik sowie ein auf dieser Basis entwickeltes, neuartiges Messkonzept.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

Um die Finite-Elemente-Methode zielgerichtet einsetzen zu können und realitätsnahe Ergebnisse zu erhalten, ist vor allem die Beschreibung des Materialverhaltens von entscheidender Bedeutung. Meist bieten die Finite-Elemente-Systeme unterschiedliche Varianten hierfür an. Neben der Nutzung vordefinierter Materialbibliotheken besteht die Möglichkeit, Materialgesetze werkstoffspezifisch zu parametrieren. Der zuletzt genannten Möglichkeit kommt eine immer größere Bedeutung zu, da die Materialbibliotheken oft nur einen begrenzten Umfang an Werkstoffen aufweisen. Gerade vor dem Hintergrund der enormen Bandbreite metallischer Werkstoffe und sich rasant weiterentwickelnder Materialien, bieten die Bibliotheken oft keine geeigneten Werkstoffe oder Werkstoffmodifikationen an.

Um Simulationen in der industriellen Praxis bedarfsgerecht einsetzen zu können, sind Abläufe zur Bestimmung von Materialparametern erforderlich, die möglichst effizient sind und Modellierungen mit hoher Vorhersagequalität erlauben. Dies ist insbesondere in der Zerspannsimulation wichtig, da hier hohe Scherdehnungsgeschwindigkeiten und Temperaturen im Materialgefüge vorliegen.

Die Finite-Elemente-Methode wird heute überwiegend in der Produktentwicklung eingesetzt. Hier wird beispielsweise das mechanische Bauteilverhalten simuliert, um die auftretenden Spannungen und Spannungsverteilungen zu analysieren. Dazu ist aber in der Regel nur eine Beschreibung des Werkstoffverhaltens im linear-elastischen Bereich notwendig. Bei der Simulation von Produktionsprozessen tritt aber in den meisten Fällen hochgradig nichtlineares Materialverhalten auf. Vor allem Zerspanprozesse stellen besondere Anforderungen an die Beschreibung des Materialverhaltens, da die plastomechanischen Umformvorgänge unter Dehnungen, Dehnungsgeschwindigkeiten und Temperaturen stattfinden, die deutlich höher sind, als das beispielsweise bei Umformprozessen der Fall ist. Die nachfolgende **Tabelle 2-1** stellt beispielhaft nach *Jaspers* die Kennwerte Dehnung, Dehnrate und homologe Temperatur (Verhältnis der Materialtemperatur zur spezifischen Schmelztemperatur) für verschiedene Fertigungsverfahren gegenüber [6].

Tab. 2-1: Dehnung, Dehnrate und homologe Temperatur [6]

Fertigungsverfahren	Dehnung [-]	Dehnrate [s^{-1}]	T / T_s [-]
Fließpressen	2 – 5	$10^{-1} - 10^2$	0,16 – 0,7
Schmieden/Walzen	0,1 - 0,5	$1 - 10^3$	0,16 – 0,7
Blechumformen	0,1 - 0,5	$1 - 10^2$	0,16 – 0,7
Zerspanen	1 – 10	$10^3 - 10^6$	0,16 - 0,9

Wie in Tabelle 2-1 dargestellt, treten bei der Zerspanung sehr große Verformungen (bis $\varepsilon = 10$) und Verformungsgeschwindigkeiten (bis $\dot{\varepsilon} = 10^6$) überlagert mit hohen Temperaturen (bis zu 90 % der Schmelztemperatur) auf. Um das Materialverhalten bei diesen extremen Bedingungen möglichst realitätsnah beschreiben und für Finite-Elemente-Systeme nutzbar machen zu können, sind Kennwerte erforderlich, mit deren Hilfe sich das plastomechanische Verhalten im Lastkollektiv der Zerspanung beschreiben lässt. Diese werden materialspezifisch in konstitutive Gleichungen eingesetzt, um die Werte der Fließspannung in Abhängigkeit des jeweiligen Lastzustands zu berechnen. Dazu wird meist die Fließgrenze des Materials als Ausgangswert angenommen und mit den aktuell vorliegenden Werten der Verformung, Verformungsgeschwindigkeit und Temperatur auf einen neuen Fließspannungswert extrapoliert. Die konstitutiven Gleichungen werden vorrangig in zwei Arten gegliedert: semi-empirische Modelle, die auf strukturmechanischen Grundlagen basieren und Modelle, die rein empirisch ermittelt wurden [9]. Nachfolgend werden die jeweils bekanntesten und am weitesten verbreiteten Modelle jeder Gruppe kurz vorgestellt. Einen physikalisch basierten Ansatz haben *Zerilli* und *Armstrong* entwickelt. Dieses Modell berücksichtigt die unterschiedlichen Kristallgitterstrukturen von Metallen und ist in den **Gleichungen 2-1** und **2-2** dargestellt [21]. Gleichung 2-1 zeigt den Zusammenhang für kubisch-flächenzentrierte Kristallgitter.

$$\sigma = \Delta\sigma'_G + C_2\varepsilon^{\frac{1}{2}} \cdot \exp[-C_3T + C_4T\ln(\dot{\varepsilon})] + k \cdot l^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 2-1}$$

Gleichung 2-2 stellt den Ansatz für kubisch-raumzentrierte Gitter dar.

$$\sigma = \Delta\sigma'_G + C_1\exp[-C_3T + C_4T\ln(\dot{\varepsilon})] + C_5\varepsilon^n + k \cdot l^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Gl. 2-2}$$

Als Beispiel für einen rein empirischen Ansatz kann das in **Gleichung 2-3** dargestellte Modell von *Johnson* und *Cook* genannt werden [8].

$$\sigma = [A + B \cdot \varepsilon^n] \cdot \left[1 + C \cdot \ln \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right] \cdot \left[1 - \left(\frac{T - T_0}{T_m - T_0}\right)^m\right] \quad \text{Gl. 2-3}$$

Die Ermittlung der Fließspannung erfolgt bei diesem Modell faktoriell durch drei unabhängige Terme, die den Einfluss der Dehnratenverfestigung sowie der thermischen Erweichung entkoppelt betrachten. Der von Johnson und Cook verwendete Ansatz ist aufgrund seiner vergleichsweise geringen Komplexität in Finite-Elemente-Simulationen sehr stark verbreitet [16]. Neben den dargestellten konstitutiven Gleichungen existieren noch eine große Anzahl weiterer Modelle, auf deren genaue Beschreibung an dieser Stelle jedoch aufgrund ihrer fehlenden Relevanz für Finite-Elemente-Zerspannsimulationen verzichtet wird. Einen Überblick über die verschiedenen Ansätze zur Modellierung des Verformungsverhaltens von metallischen Werkstoffen geben Abdel-Malek und Halle [1, 5].

Die Anpassung der Fließspannungsgleichung an das jeweilige Materialverhalten erfolgt durch die Bestimmung von werkstoffspezifischen Koeffizienten. Neben der konstitutiven Gleichung selbst kommt vor allem der Bestimmung dieser Parameter eine maßgebliche Bedeutung zu. Wie groß die ist, verdeutlicht beispielhaft **Abbildung 2-1**. Diese stellt mit dem Materialgesetz nach Johnson und Cook (Gl. 2-3) berechnete Fließkurvenverläufe für den Vergütungsstahl C45E gegenüber. Dabei wurden jeweils zwei Sätze an Materialparametern verglichen, die in unterschiedlichen wissenschaftlichen Arbeiten von *Jaspers [7]* und *Ee [4]* ermittelt und publiziert worden sind.

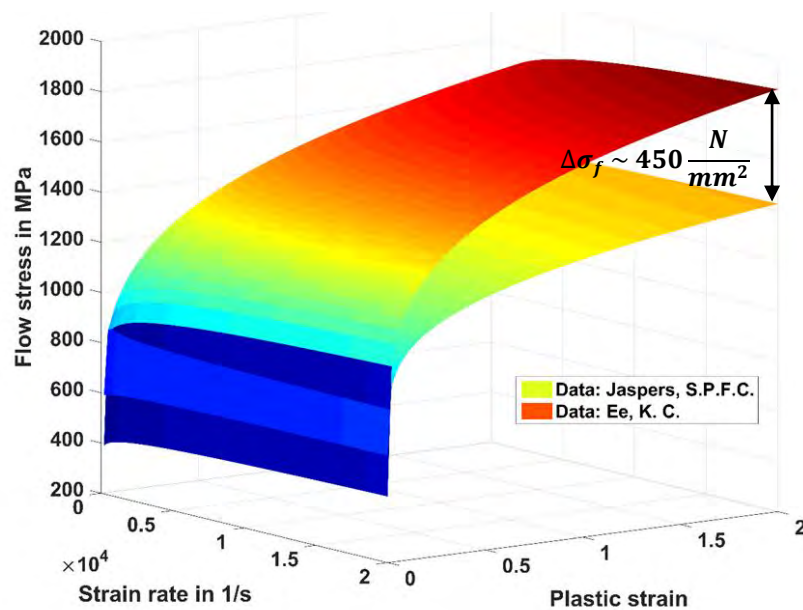


Abb. 1-3: Fließspannungsvergleich für die Legierung C45E

Die Abweichungen, die allein aus den variierenden Materialparametern resultieren, sind gravierend. Beispielsweise zeigt sich bei einer plastischen Dehnung von $\epsilon = 2$, einer Materialtemperatur von $T = 20$ °C und einer Dehngeschwindigkeit von $\dot{\epsilon} = 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ eine Fließspannungsdifferenz von $\sigma_f \sim 450 \text{ N/mm}^2$. Derartig unterschiedliche Abbildungen des Materialverhaltens werden zu sehr unterschiedlichen Simulationsergebnissen führen.

In der Literatur lassen sich eine Vielzahl von verschiedenen Versuchsaufbauten zur Bestimmung von Materialkennwerten finden. Grundsätzlich können zwei experimentelle Arten von Ansätzen unterschieden werden:

- **Analogie-Verfahren**, die prozessunabhängig versuchen das Lastkollektiv anzunähern und
- **inverse Ansätze**, bei denen die Daten direkt aus dem zu beschreibenden Prozess separiert werden.

Die Gruppe der **Analogie-Versuche** verfolgt das Ziel, den thermomechanischen Lastzustand auf das Material bestmöglich anzunähern. Dazu werden in den meisten Fällen einfache Geometrien unter hohen Umformgeschwindigkeiten und Temperaturen belastet. Das am weitesten verbreitete

Prüfverfahren ist der Split-Hopkinson-Bar. **Abbildung 2-2** stellt diesen Versuchsaufbau schematisch dar.

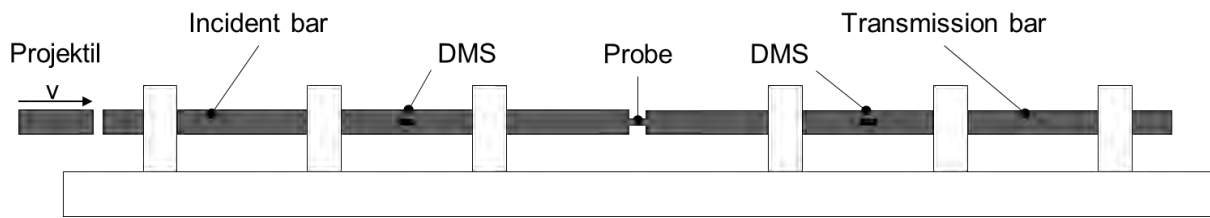


Abb. 1-4: Split-Hopkinson-Bar

Bei diesem Versuch werden zwei Stäbe gleichen Durchmessers konzentrisch hintereinander angeordnet. Zwischen den Stäben befindet sich die Probe, die ebenfalls einen zylindrischen, aber kleineren Durchmesser aufweist. Durch eine impulsartige Belastung des Eingangsstabs wird eine Druckwelle induziert, die eine elastische Verformung zur Folge hat und durch Dehnungsmessstreifen (DMS) erfasst werden kann. Aufgrund der Querschnittsänderung zwischen dem Eingangsstab und der Probe wird diese beim Auftreffen der elastischen Druckwelle plastisch verformt. Der im Ausgangsstab ankommende Restanteil der Druckwelle wird mit einem zweiten Dehnungsmessstreifen erfasst. Aus den gemessenen Zeit-Dehnungskurven können die entsprechenden Fließkurven des Materials bestimmt werden.

Hauptproblem dieser Versuche sind die im Vergleich zur Zerspanung relativ kleinen erreichbaren Dehnungen. Während der spanenden Bearbeitung treten, wie in Tabelle 2-1 dargestellt, Verformungen bis zu $\epsilon = 10$ auf. Die zuvor beschriebenen Verfahren lassen jedoch keine oder nur ungenaue Verformungen von $\epsilon > 1$ erreichen. Die maximal erreichbaren Umformgeschwindigkeiten liegen für die Split-Hopkinson-Anordnung bei $\dot{\epsilon} = 10^4 \text{ s}^{-1}$ [2, 5, 17].

Neben den genannten Verfahren können noch weitere Gruppen von Versuchsaufbauten zur Untersuchung von Materialeigenschaften unter hohen Umformgeschwindigkeiten unterschieden werden. Beispiele hierfür sind ballistische Versuche wie Plate-Impact-Experimente und Taylor-Impact-Experimente. Mit Plate-Impact-Experimenten können ultrahohe Umformgeschwindigkeiten bis zu $\dot{\epsilon} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ erreicht werden [17]. Diese Werte entsprechen zwar den dynamischen Lasten bei der Hochgeschwindigkeitszerspanung, eine gleichzeitige Überlagerung von sehr hohen plastischen Verformungen ist allerdings nicht möglich [5]. Diese kurzzeitdynamischen Versuche sind zudem meist mit sehr hohen Aufwänden verbunden und daher für die effiziente Materialcharakterisierung ungeeignet. Einen umfassenden Überblick über diese Versuche und ihre Grenzen gibt *Ramesh* [17].

Die zweite Gruppe der **inversen Ansätze** verfolgt das Ziel, die notwendigen Daten zur Bestimmung der Materialparameter direkt aus dem Zerspanprozess zu ermitteln. Der Vorteil der inversen Ansätze liegt darin, dass die Daten unter realitätsnahen Bedingungen aufgenommen werden. Beispiel hierfür sind bei [10, 11, 13, 19, 20] zu finden. Der vielversprechendste Ansatz wurde durch *Altan, Shatla* und *Sartkulvanich* entwickelt. Die Bestimmung der Materialparameter erfolgt bei diesem Ansatz aus der inversen Lösung des analytischen Modells von *Oxley*. Dieser entwickelte Zusammenhänge zur Berechnung von Schnittkräften, Temperaturen und Spannungen während der orthogonalen

Zerspanung. Als Eingangswerte werden dazu die thermischen Eigenschaften des analysierten Werkstoffs (Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität), die Fließspannung des Materials als Funktion der thermomechanischen Lasten, die Werkzeuggeometrie und die Technolgie-daten der Zerspanung benötigt [15]. *Altan et al.* führten zwei grundlegende Versuche durch, um die zur Berechnung der Fließspannung notwendige Datenbasis zu ermitteln. Mit einem Parameterfeld von Umfangsfräsversuchen wurden die Prozesskräfte bestimmt und mit Quick-Stop-Tests konnten die primären und sekundären Deformationsfelder im Moment der Spanabnahme vermessen werden. Die Bestimmung von Deformationen durch Quick-Stop-Tests erfordert einen speziellen Versuchsaufbau, bei dem die Spanwurzel im Moment eines Schneideneingriffs herausgetrennt werden muss. Dies erfolgt durch Sollbruchstellen. Die herausgetrennte Spanwurzel wird dann mikroskopisch analysiert. Durch einen Vergleich berechneter und gemessener Werte werden so Materialparameter für einen modifizierten Ansatz nach *Johnson und Cook* ermittelt. Dabei werden die Materialparameter iterativ angepasst, bis die berechneten und gemessenen Werte eine größtmögliche Übereinstimmung aufweisen. *Altan et al.* setzten diese Materialkoeffizienten in Simulationen ein, um die Qualität der Koeffizienten bewerten zu können. Durch Vergleiche mit experimentell ermittelten Werten konnte so die Abbildungsgüte der Simulation in Abhängigkeit der Materialkennwerte ermittelt werden. In diesen Vergleichsuntersuchungen konnten teilweise hohe Übereinstimmungen nachgewiesen werden, allerdings sind auch immer noch Unterschiede von bis zu 20 % bei den Schnittkräften zu finden. Zudem sind vor allem die im Realprozess gemessenen Vorschubkräfte grundsätzlich kleiner als die berechneten Werte [3]. Auch andere Forschungsarbeiten, wie die am Institut für Werkzeug- und Fertigungstechnik durchgeführten Vergleiche zwischen simulierten und gemessenen Werten bei dem Werkstoff C45E, zeigen ähnliche Ergebnisse in Bezug auf die Vorschubkräfte [18].

Hauptnachteil der Vorgehensweise von *Altan et al.* ist, dass keine prozessbegleitende Messung der Materialtemperaturen in den Umformzonen der Spanentstehungsstelle erfolgt. Diese werden nur auf analytische Weise bestimmt. Ein Vergleich mit realen, im Prozess gemessenen Temperaturen erfolgt nicht. Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich durch die Bestimmung der plastischen Kenngrößen in der Scherzone. Die Methode der Quick-Stop-Tests ist sehr aufwändig und muss in einem eigenständigen Arbeitsschritt erfolgen. Die herausgetrennte Spanwurzel stellt nur eine Momentaufnahme des komplexen Schneideneingriffs dar und ist somit anfällig für Fehlmessungen und Prozessschwankungen. Die Kalibrierung der Fließspannungsgleichung erfolgt durch einen Abgleich mit Daten, die aus Umfangsfräsprozessen gewonnen werden. In Fräsprozessen gemessene Kräfte sind aufgrund des diskontinuierlichen Schnitts und des sich verändernden Spannungsquerschnitts durch dynamische Prozessschwankungen überlagert und nicht konstant. An der Frei- und Spanfläche des Werkzeugs liegen komplexe Reibungsverhältnisse vor, die die gemessenen Kräfte zusätzlich beeinflussen. Ein Vergleich mit analytisch berechneten Werten, die unter Annahme idealer Bedingungen hergeleitet wurden, erscheint daher als schwierig.

3 Forschungsansatz

Ziel der Arbeiten am iWFT ist die Entwicklung einer Methodik zur Bestimmung von Materialkennwerten für die konstitutive Modellierung metallischer Materialien. Wie zuvor beschrieben, existieren bereits unterschiedliche Ansätze, die allerdings in der Regel nicht alle relevanten Einflussgrößen aus dem Belastungskollektiv des Prozesses berücksichtigen und zudem

meist sehr aufwändig sind. Aus verschiedenen Vergleichsuntersuchungen zwischen simulierten Prozessen und Zerspanversuchen geht hervor, dass die Abbildungsgüte von mit diesen Methoden ermittelten Materialkennwerten in vielen Fällen noch nicht ausreicht [3, 18]. Die Nutzung von Kennwerten aus Literaturrecherchen ist mit hohen Risiken verbunden. Wie in Abb. 1-3 dargestellt, variieren die berechneten Fließspannungswerte für identische Werkstoffe mitunter sehr stark.

Diesen Problemen wird im Rahmen der Forschungsarbeit durch ein neues Messkonzept begegnet. Ausgehend von der im Stand der Wissenschaft und Technik beschriebenen inversen Methode, also der Bestimmung der Materialparameter direkt aus dem Prozess, wird dazu im ersten Schritt ein neuartiger Orthogonal-Prüfstand entwickelt und gebaut. Dabei wird die Idee verfolgt, die notwendigen Daten unter realitätsnahen Bedingungen der Zerspanung zu bestimmen, eine möglichst genaue Abbildung des Orthogonalschnitts zu erreichen, prozessbedingte Störquellen zu minimieren und alle notwendigen Prozesskennwerte über einen signifikanten Zeitraum direkt aus dem Prozess zu bestimmen. Abb. 3-1 verdeutlicht das Konzept. Dabei erfolgt eine Relativbewegung zwischen Werkzeug und Werkstück in Längsrichtung, der entsprechende Vorschub wird durch einen relativen Versatz zwischen Werkzeug und Werkstück vor der Bearbeitung eingestellt. Die Kinematik entspricht so einem Orthogonalschnitt.

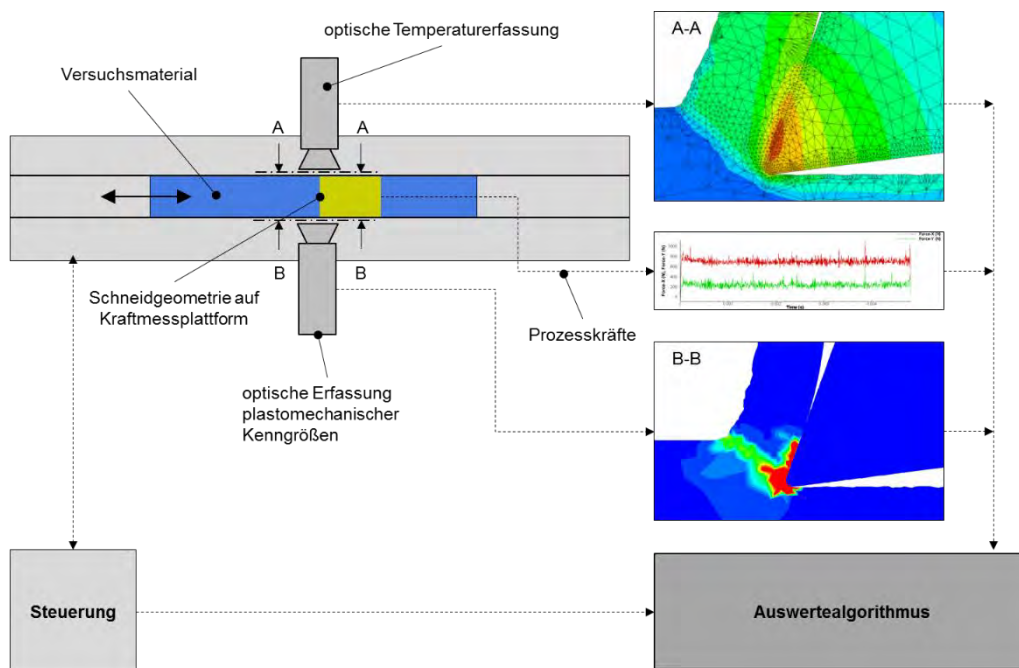


Abb. 3-1: Schemadarstellung Insitumat

Im Rahmen der ersten Projektphase ist das neue Messkonzept in einer konkreten Konstruktion umgesetzt und in einem Prüfstand mit gekoppelter Messtechnik verwirklicht worden. Kernbestandteil ist, wie in Abschnitt 0 erläutert, die Bestimmung von Verformungskenngrößen und Prozesstemperaturen, die in situ während der Spanbildung synchron mit den Prozesskräften ermittelt werden. Die Daten werden durch zwei Kamerasysteme und eine piezoelektrische 3-Komponenten-Kraftmesseinrichtung aufgenommen. Ein Kamerasystem bestimmt die Deformationskennwerte in einer Ebene orthogonal zur Schneidkante (Abb. 3-1, A-A), das auf der anderen Werkstückseite

angeordnete System bestimmt die auftretenden Materialtemperaturen, ebenfalls orthogonal zur Schneidkante (Abb. 3-1, B-B). Die Kraftmessplattform ist unmittelbar hinter der Werkzeugaufnahme angeordnet und misst die auf das Werkzeug wirkenden Zerspankräfte im Krafthauptfluss. Zur Bestimmung von Werkstoffkoeffizienten werden die experimentellen Ergebnisse mit analytischen Algorithmen gekoppelt. Von initialen Startwerten eines Koeffizientensatzes ausgehend, werden verschiedenen Kenngrößen berechnet, die mit den experimentellen Werten zu einer Qualitätskennzahl zusammengefasst werden. In Abhängigkeit der Koeffizienten des Konstitutivmodells können so beschreibende Parametersätze gefunden werden. Abb. 3-2 stellt den entwickelten Versuchsaufbau dar. Die rechte Seite der Darstellung stellt Messergebnisse der neu entwickelten und in den Versuchsaufbau integrierten Messtechnik zur in situ Bestimmung der Dehnungen und Dehnraten während des Orthogonalschnitts dar.

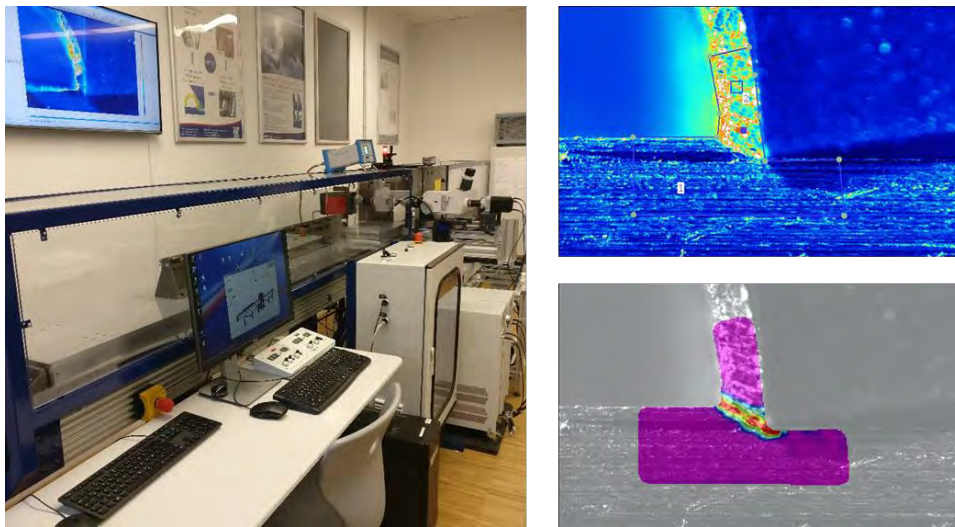


Abb. 3-2: Entwickelter Versuchsaufbaus (links: Insitumat, rechts: DIC-Messung im Orthogonalschnitt)

4 Zusammenfassung

Übergeordnetes Ziel der Arbeiten am iWFT ist die Erhöhung der Nutzenpotenziale von Produktionsprozesssimulationen, insbesondere von Zerspannsimulationen. Durch den Einsatz solcher Systeme ist eine zielgerichtete Entwicklung von Präzisionswerkzeugen für die Zerspanung möglich, da bereits in frühen Entwicklungsstadien die komplexen Wechselwirkungen zwischen Prozess und Werkzeuggeometrie virtuell abgebildet und untersucht werden können. Ressourcenaufwändige Realversuche sowie die Herstellung von Prototypen können so maßgeblich reduziert werden.

Virtuelle Prozessanalysen sind aber nur dann wirkungsvoll, wenn die Simulationsergebnisse in Form von Kräften und Temperaturen sowie das Spanfluss- und Bruchverhalten die Realität hinreichend genau abbilden, um Erkenntnisse zur Werkzeugoptimierung daraus ableiten zu können. Aktuell gelingt dies in vielen Fällen nur unzureichend, da vor allem Eingangsdaten wie die Beschreibung des Materialverhaltens unter den Lastbedingungen der Zerspanung fehlen oder das Realverhalten nicht genau genug beschrieben wird. Im Rahmen des vorgestellten Projekts wird eine neue Methodik entwickelt, die diese Grenzen dadurch überwinden soll, dass alle notwendigen Basisdaten direkt aus einem Zerspanprozess selbst bestimmt werden. Extrapolationsfehler hinsichtlich Dehnung, Dehnraten und Temperatur werden so verringert und die Vorhersagegüte von Zerspannsimulationen wird erhöht.

Literaturverzeichnis

- [1] Abdel-Malek, S.: Verformungs- und Versagensverhalten ausgewählter niedrig legierter Stähle unter Variation von Temperatur, Verformungsgeschwindigkeit und Spannungszustand. Dissertation, Chemnitz, 2006.
- [2] Abouridouane, M.: Bruchverhalten von Leichtmetallen unter Impact-Beanspruchung. Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, 2005.
- [3] Altan, T., Al-Zkeri, I., and Sartkulvanich, P.: Process Modeling of High Speed Cutting using 2D-FEM. In: Proceedings of the NIST-Machining Conference 2007, Washington DC.
- [4] Ee, K. C., Dillon, O. W., and Jawahir, I. S.: Finite element modeling of residual stresses in machining induced by cutting using a tool with finite edge radius. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2005. 47(10): p. 1611-1628.
- [5] Halle, T.: Zusammenhänge zwischen Spanvorgängen und dem mechanischen Werkstoffverhalten bei hohen Dehnungsgeschwindigkeiten. Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Technische Universität Chemnitz, 2005.
- [6] Jaspers, S. P. F. C.: Metal cutting mechanics and material behaviour. Dissertation, Technische Universiteit Eindhoven, 1999.
- [7] Jaspers, S. P. F. C. and Dautzenberg, J. H.: Material Behaviour in Conditions Similar to Metal Cutting: Flow Stress in the Primary Shear Zone. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002. 122(2): p. 322-330.
- [8] Johnson, G. R. and Cook, W. H.: A Constitutive Model and Data for Metals Subjected to Large Strains, High Strain Rates and High Temperatures. In: 7th. Int. Symp. Ballist. 1983, Den Haag Niederlande, Royal Netherlands Society of Engineers
- [9] Klocke, F.: Fertigungsverfahren 1 Drehen, Fräsen, Bohren. 8 ed. VDI-Buch. 2008, Springer-Verlag.
- [10] Kopac, J., Korosec, M., and Kuzman, K.: Determination of flow stress properties of machinable materials with help of simple compression and orthogonal machining test. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2001. 41(9): p. 1275-1282.
- [11] Lei, S., Shin, Y. C., and Incropera, F. P.: Material Constitutive Modeling Under High Strain Rates And Temperatures Through Orthogonal Machining Test. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 1999. 121: p. 585-577.
- [12] Marschalkowski, K. and Itterheim, C.: Systematische Werkzeugentwicklung für die Zerspanung auf Basis virtueller Methoden zur 3D-Modellierung und FE-Simulation. *Diamant Hochleistungswerkzeuge*, 2012(2): p. 40-44.
- [13] Mathew, P. and Arya, M. S.: Material Properties from Machining. In: Conference on Dynamic Loading in Manufacturing and Service 1993, Melbourne, Institution of Engineers Australia.
- [14] N.N.: Marktbericht 2015. Die deutsche Werkzeugmaschinenindustrie und ihre Stellung im Weltmarkt. 2016, Verein Deutscher Werkzeugmaschinenfabriken e. V. (VDW).
- [15] Oxley, P. L. B.: The Mechanics of Machining: An Analytical Approach to Assessing Machinability. Ellis Horwood Series in Mechanical Engineering, ed. Alexander, J.M. 1989, Chichester, Ellis Horwood Limited.
- [16] Özel, T. and Karpat, Y.: Identification of Constitutive Material Model Parameters for High-Strain Rate Metal Cutting Conditions Using Evolutionary Computational Algorithms. *Materials and Manufacturing Processes*, 2007. 22(5): p. 659-667.
- [17] Ramesh, K. T.: High Strain Rate and Impact Experiments, in Springer Handbook of Experimental Solid Mechanics. 2008, Springer. p. 929-960.
- [18] Reuber, M., Thimm, B., Jakobi, T., Frank, P., and Otto, A.: Möglichkeiten und Grenzen der Simulation von Zerspanprozessen. *Forum Schneidwerkzeug- und Schleiftechnik*, 2015. 28.(3): p. 88-96.

- [19] Sartkulvanich, P.: Determination of Material Properties for Use in FEM Simulations of Machining and Roller Burnishing. Dissertation, Ohio State University, 2007.
- [20] Shatla, M. and Altan, T.: Flow stress measurement and applications in metal cutting. In: Proceedings of the CIRP International Workshop on Friction and Flow Stress in Cutting and Forming 2000.
- [21] Zerilli, F. J. and Armstrong, R. W.: Dislocation-mechanics-based constitutive relations for material dynamics calculations. *Journal of Applied Physics*, 1987. 61(5): p. 1816-1825.

Teil III

Nachhaltige Lebensmittelproduktion

Raman-Microspectroscopy for the Detection of Spoilage Bacteria

Abstract: Raman-microspectroscopy was used for the non-destructive characterization and differentiation of six different meat spoilage associated microorganisms, namely *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Escherichia coli* Top10 and K12 and *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090. To evaluate and classify the Raman-spectroscopic data at species and strain level an adequate preprocessing and subsequent principal component analysis was used. The same procedure was extended to an independent test data set, which could be successfully assigned to the correct bacterial species and even to the right strain. The evaluation was not only successful in differentiation of gram-positive and gram-negative bacteria but also the discrimination between the different bacterial species and strains was possible. This means that the training data set, the preprocessing method and the evaluation of the data lead to a robust principal component analysis. Even the correct assignment of unknown samples is possible. The results show that Raman-microspectroscopy in combination with an appropriate chemometric treatment can be a good tool for a rapid examination and classification of microbial cultures.

1 Introduction

Considering the complex of issues ‘food-waste reduction’, a more precise determination of the currently very conservatively estimated expiration date of fresh meat products is of great interest since fresh meat products are often disposed of, even though they were qualitatively still suitable for consumption (Ye et al. 2016; Van Boxtael et al. 2014). The exact determination of shelf life is attractive to all members of the meat supply chain as this would allow the optimization of storage and transport processes and thus the reduction of wasted food (Bruckner et al. 2012; Koutsoumanis et al. 2004; Rossaint & Kreyenschmidt 2014; Raab et al. 2008).

Due to the demand on fast, non-destructive and cost-effective analysis methods, the initial bacterial load has only been subjected to sporadic tests until now. These sporadic tests are often cost-, time- and labor-intensive microbiological approaches, such as the standard colony-counting methods and other sophisticated biological techniques like bioluminescence or different staining techniques (Kreyenschmidt & Ibaldo 2012; Popp 2007; Yang & Irudayaraj 2003; Ye et al. 2016; Sieuwerts et al. 2008; Liu et al. 2013; Junillon et al. 2012; Karoui & Blecker 2011). This deficiency can be remedied by rapid and non-destructive detection of bacteria by Raman-microspectroscopy.

The microbial flora of fresh and chilled meat is mostly dominated by *Pseudomonas* spp., especially *Pseudomonas fluorescens*, *Brochothrix thermosphacta* and *Enterobacteriaceae*, like *Escherichia coli* during the spoilage process (Nychas & Drosinos 2000; Gospavic et al. 2008; Herbert 2014; Kreyenschmidt & Ibaldo 2012; Rossaint & Kreyenschmidt 2014). Additionally, *Micrococcus luteus* is often detected on spoiled meat (Lim 1998; Baumgart & Becker 2004).

Therefore, the objective of the study was to find parameters for a rapid and non-destructive measurement to analyze meat spoilage bacteria. For this an adequate preprocessing method and chemometric evaluation to classify and distinguish between the measured bacteria was developed.

2 Instrumentation and Methodology

In this study a Raman microscope (Senterra Raman Microscope, Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Germany) with a charge-coupled device (CCD) detector equipped with a 785 nm laser and a LMPlanFL N 50x objective lens (Olympus K.K, Shinjuku, Tokyo, Japan) was used. The microscope is supplied with motorized XYZ-sample stage. Controlling and data acquisition is carried out by the OPUS 7.5 Raman environment software.

A set of different bacteria, namely *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Escherichia coli* K12 and Top10, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358 and DSM 50090 (Leibniz Institut DSMZ – German Collection of Microorganisms and Cell Cultures, Braunschweig, Germany) and *Micrococcus luteus* were cultivated and separately grown on nutrient agar containing 10 g/l meat peptone, 10 g/l meat extract, 5 g/l sodium chloride and 18 g/l agar-agar (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) for 24 hours in an incubator at 37 °C. Bacterial bulk material was taken by sterile disposable inoculation loops and placed on a disinfected aluminium slide.

The bacteria samples were placed and focused with the help of the 50x microscope objective. The acquisition parameters used for all measurements comprehend a laser power of 100 mW, an integration time of 15 seconds and seven co-additions and an aperture of 50x1000 µm. To cover the most relevant bacterial Raman features the spectral range of 410-1790 cm⁻¹ was chosen.

The Raman spectra were preprocessed by cutting them to a range of 420-1720 cm⁻¹, using the concave rubber band correction from OPUS 7.5 with 11 iterations and 64 baseline points as a baseline correction, a 13-point Savitzky-Golay smoothing filter and minimum-maximum-normalization.

There are several chemometric approaches that can be executed to simplify complex multivariate Raman data for analysis and evaluation, like the principal component analysis (PCA). PCA is an unsupervised chemometric technique which does not need any previous information about the data set and it describes the given variance of the data set. A very close clustering of the measurements in the PCA projection space suggests that the collected spectra are reproducible and can be assigned to the same analyte (Fisk et al. 2015; Lee et al. 2012). The subsequent analysis was performed using a principal component analysis by Origin Pro 2017.

For an equal data treatment the test data were charged against the loadings of the training data to get the scores of the test data in the projection space of the training data.

3 Results and Discussion

Figure 1 shows the Raman spectra of *Brochothrix thermosphacta*, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Escherichia coli* Top10 and K12 and *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090. The major Raman bands identified in Figure 1 are 782 cm^{-1} (nucleic acid), 1003 cm^{-1} (phenylalanine), 1160 cm^{-1} (C-C vibration), 1449 cm^{-1} (C-H deformation vibration), 1532 cm^{-1} (C=C vibration) and 1664 cm^{-1} (amid I combination vibration).

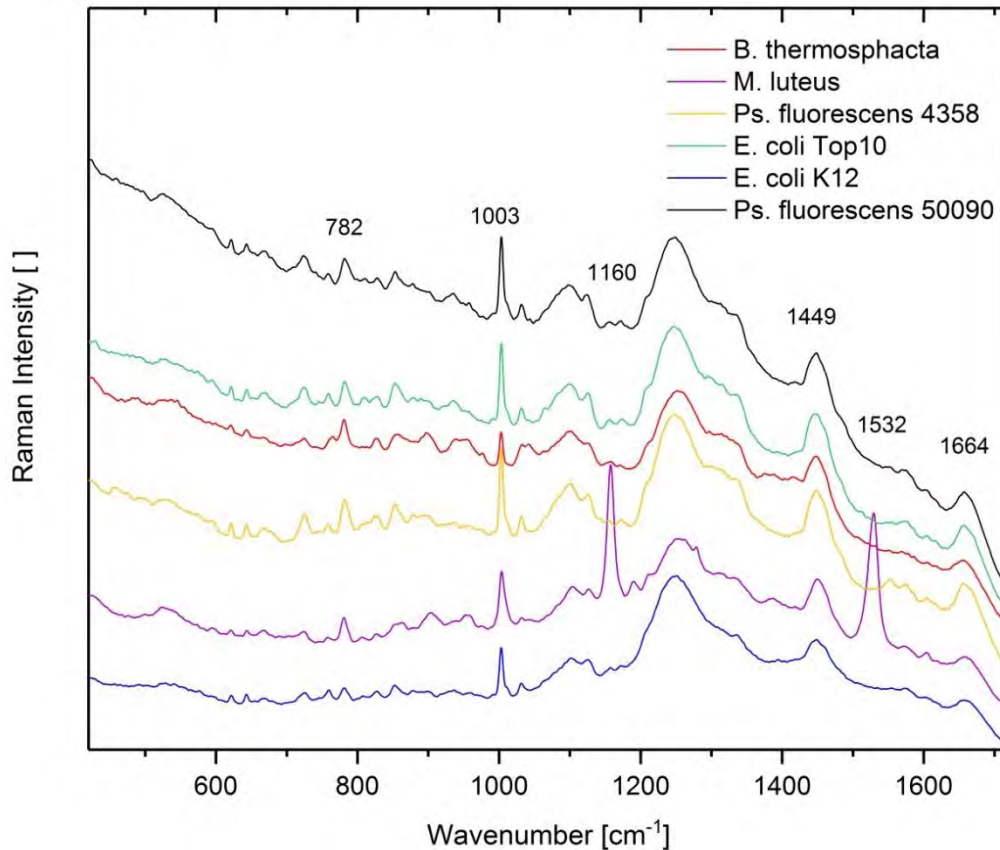


Figure 1: Raman spectra of *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Escherichia coli* Top10 and K12 without any preprocessing. The major Raman peaks at 782 cm^{-1} , 1003 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1532 cm^{-1} and 1664 cm^{-1} could be assigned to their functional groups in the text.

Nevertheless, the Raman bands were almost identical, slight visual differences in the spectral profile in terms of the different microorganisms can be noticed in the region between 600 and 1700 cm^{-1} . These differences result in the differences of the composition of the microbial cell as the variation of proteins and lipids in a cell is present. Striking differences are the peculiar bands of *Micrococcus luteus* which originate from sarcinaxanthine, which is a carotenoid and so responsible for the colored pigments of *Micrococcus luteus*.

Even though visual verification can point out the variations in the Raman spectra, it is not advisable to use this kind of information immediately for bacteria detection and classification. For these multivariate statistics a principal component analysis was used in order to analyze the spectral data.

Based on the spectral data of in total 345 bacteria spectra, namely 80 *B. thermosphacta*, 70 *E. coli* K12, 60 *E. coli* Top10, 50 *Ps. fluorescens* DSM 4358, 60 *Ps. fluorescens* DSM 50090 and 25 *M. luteus* spectra, the results of the principal component analysis using the first two principal components are plotted and the clusters of the different microorganisms including the 95 % confidence intervals are shown in Figure 2.

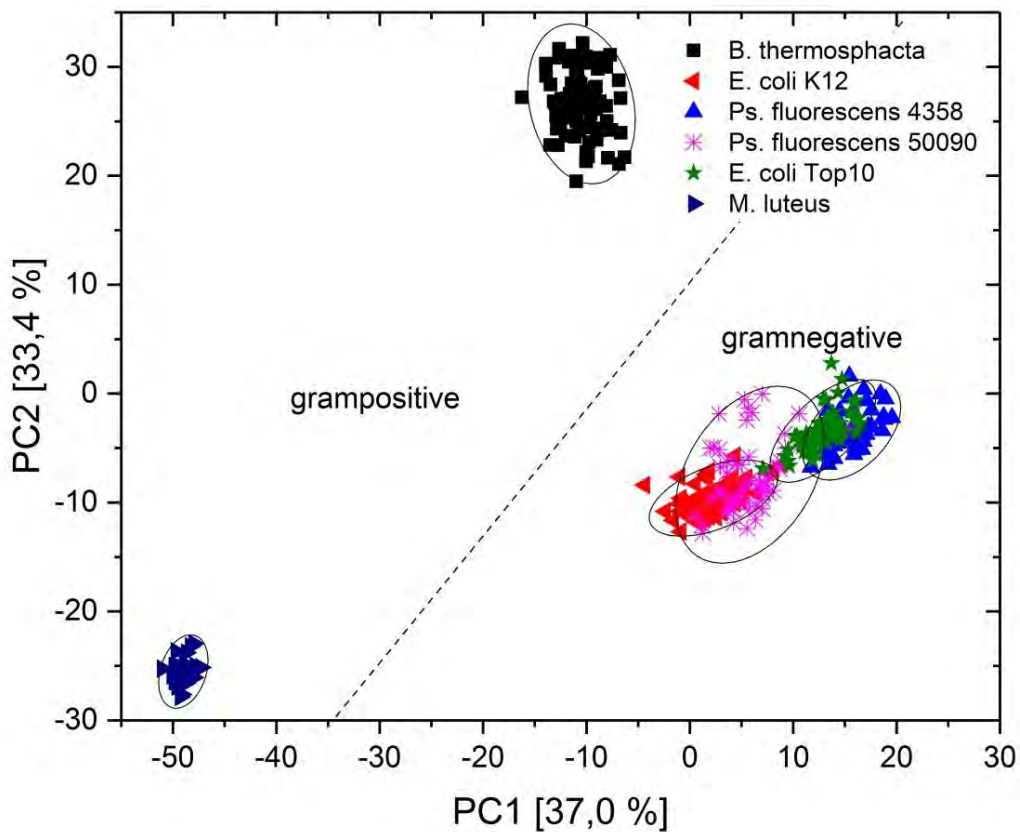


Figure 2: Principal component analysis based in the first two principal components (PC) of the preprocessed Raman spectra of *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Escherichia coli* Top10 and K12 of the training data set. All bacteria clusters are completed by a 95% confidence ellipse. Additionally, it's shown that gram-positive and gram-negative bacteria are separated by the first two principal components. Also an adequate separation at the species level of *E. coli* K12 and *Ps. fluorescens* DSM4358, but not down to the strain level is achieved.

Out of this it is obvious that two principal components are sufficient to separate the two gram-positive bacteria *B. thermosphacta* and *M. luteus* from each other and it is also possible to separate them from the gram-negative bacteria *Ps. fluorescens* and *E. coli*.

To separate these microorganisms at species and strain level the projection of the data in a three-dimensional space will lead to a satisfying result.

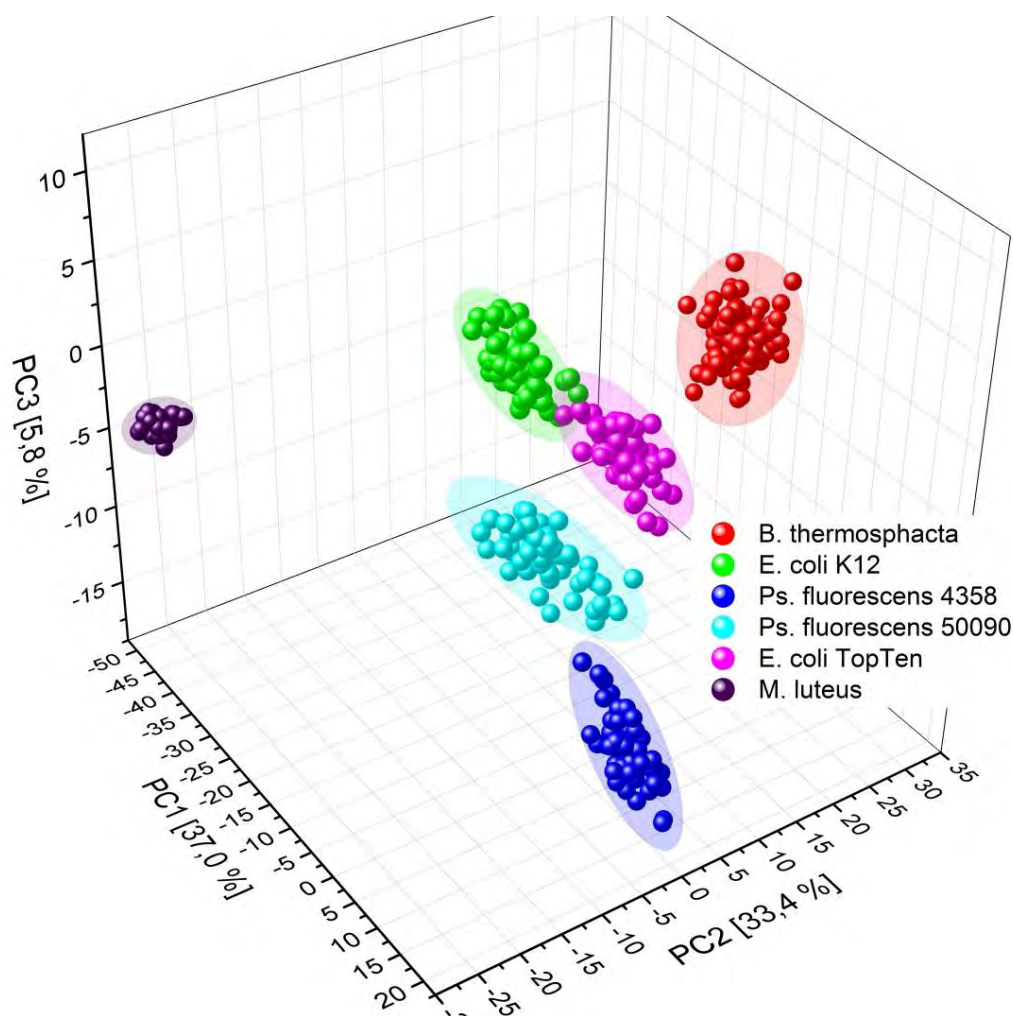


Figure 3: Principal component analysis based in the first three principal components of the preprocessed Raman spectra of *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Escherichia coli* Top10 and K12 of the training data set. All bacteria clusters are completed by a 95% confidence ellipsoid. Additionally it's shown, that *Ps. fluorescens* DSM 4358 and DSM 50090 are separated at strain level and even *E. coli* K12 and Top10 show a sufficient separation down to strain level.

Figure 3 shows that *Ps. fluorescens* DSM 4358 and DSM 50090 are separated at strain level and even *E. coli* K12 and Top10 show a satisfying separation down to strain level.

To test the presented preprocessing method and the separation model for its robustness, data integrity and to face this model with a realistic scenario, the model was used to predict an independent test data set into the old three dimensional projection space. The resulting principal component analysis of the additional 102 spectra test data set is shown in Figure 4.

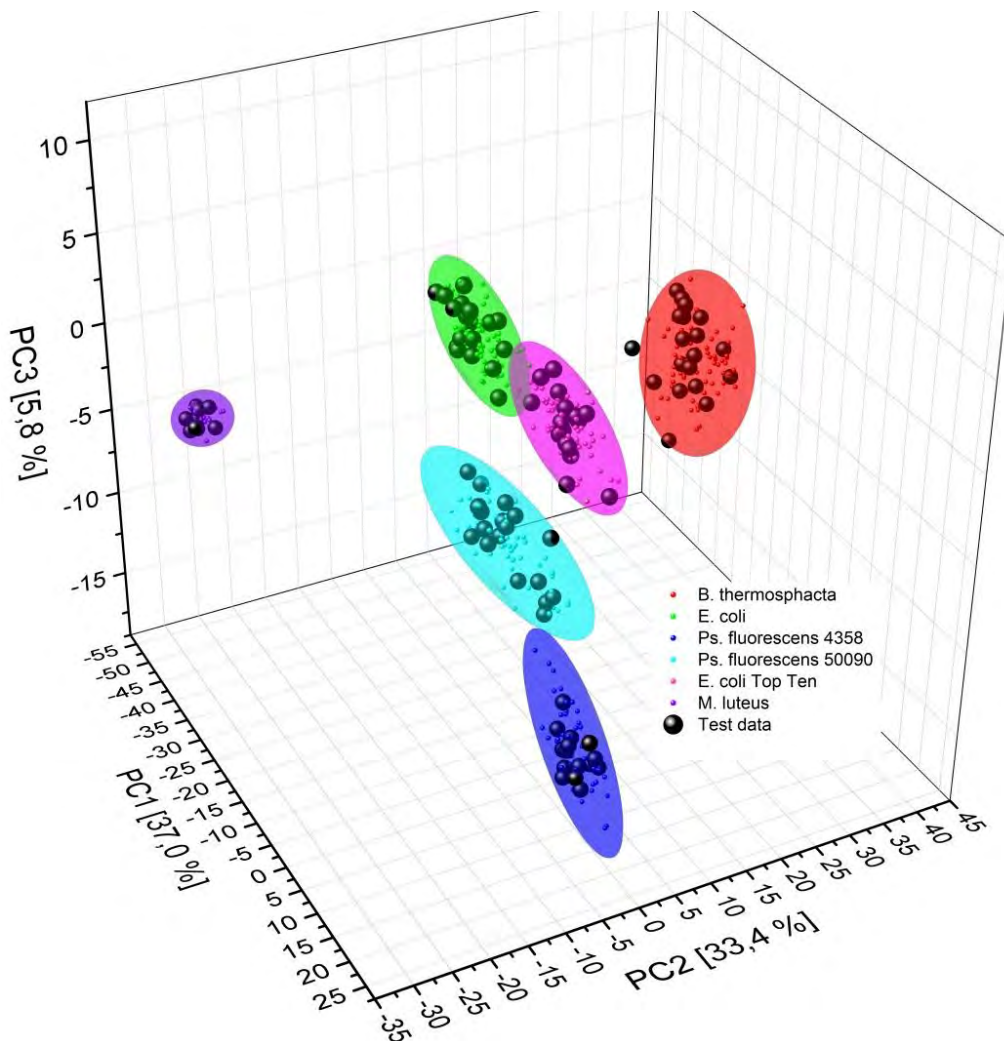


Figure 4 Principal component analysis based in the first three principal components of the preprocessed Raman spectra of *Brochothrix thermosphacta* DSM 20171, *Micrococcus luteus*, *Pseudomonas fluorescens* DSM 4358, *Pseudomonas fluorescens* DSM 50090, *Escherichia coli* Top10 and K12 of the test data set. The test data are pictured by black bullets, while the bacteria clusters of the training data are depicted by small bullets in the appropriate 95 % confidence ellipsoids. Mostly all test data are assigned to the right bacteria cluster of the PCA.

The test data set includes 22 *B. thermosphacta*, 19 *E. coli* K12, 16 *E. coli* Top10, 15 *Ps. fluorescens* DSM 4358, 20 *Ps. fluorescens* DSM 50090 and 10 *M. luteus* spectra. The test data are represented by black bullets, while the bacteria clusters of the training data are illustrated by small bullets in the appropriate 95 % confidence ellipsoids. It can be noticed that 95 % of all test data have been assigned to the right bacterial species and even to the right strain. It is also important to mention that the remaining 5 % of the test data set are not assigned incorrectly, but assigned to the boundary or just very closely out of the range of the confidence ellipsoid. This means that the training data set, the preprocessing method, and the evaluation of the data result in a robust principal component analysis and even the assignments of unknown samples are possible in this combination.

4 Conclusion

Raman-microspectroscopy could successfully be used to rapidly and non-destructively analyze meat spoilage bacteria. The presented preprocessing method and principle component analysis showed that the six different microorganisms could be separated at species and strain level in a satisfying way. An equal procedure was executed to show that the developed classification is robust and generates solid results, which even enables assignment of unknown spectra.

The received results are very promising and the applied technology has potential in food safety.

Acknowledgements

This work was funded by the German Research Foundation (DFG) as part of the research training group GRK 1564 'Imaging New Modalities'.

The assistance of Claudia Kleinfeld in supplying nutrient agar and microorganisms for analysis is greatly appreciated.

5 References

- Baumgart, J. & Becker, B., 2004. Mikrobiologische Untersuchung von Lebensmitteln. In Hamburg, Germany: Behr's Verlag, p. 467.
- Van Boxstael, S. et al., 2014. Understanding and attitude regarding the shelf life labels and dates on pre-packed food products by Belgian consumers. *Food Control*, 37(December), pp.85–92. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2013.08.043>.
- Bruckner, S. et al., 2012. Characterization and Comparison of Spoilage Processes in Fresh Pork and Poultry. *Journal of Food Quality*, 35(5), pp.372–382.
- Fisk, H. et al., 2015. Achieving optimal SERS through enhanced experimental design. *Journal of Raman Spectroscopy*, (June).
- Gospavic, R. et al., 2008. International Journal of Food Microbiology Mathematical modelling for predicting the growth of *Pseudomonas* spp. in poultry under variable temperature conditions. , 127, pp.290–297.
- Herbert, U., 2014. *Assessment of different packaging atmospheres for the poultry meat industry based on an overall quality index*. Available at: <http://hss.ulb.uni-bonn.de/2014/3774/3774.htm>.
- Junillon, T. et al., 2012. Simplified detection of food-borne pathogens: An in situ high affinity capture and staining concept. *Journal of Microbiological Methods*, 91(3), pp.501–505. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mimet.2012.09.015>.
- Karoui, R. & Blecker, C., 2011. Fluorescence Spectroscopy Measurement for Quality Assessment of Food Systems — a Review. *Food Bioprocess Technology*, 4, pp.364–386.
- Koutsoumanis, K., Taoukis, P.S. & Nychas, G.J.E., 2004. Development of a Safety Monitoring and Assurance System for chilled food products. *International Journal of Food M.*
- Kreyenschmidt, J. & Ibal, R., 2012. Modeling Shelf life Using Microbial Indicators. In *Shelf life assessment of food*. pp. 127–163.
- Lee, Y.K., Lee, E.R. & Park, B.U., 2012. Principal Component Analysis in very High-Dimensional Spaces. *Statistica Sinica*, 22, pp.933–956.
- Lim, D. V., 1998. *Microbiology* 2nd Editio., McGraw-Hill, Boston.
- Liu, C. et al., 2013. Salmonella detection using 16S ribosomal DNA / RNA probe-gold nanoparticles and lateral flow immunoassay. *Food Chemistry*, 141(3), pp.2526–2532. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.05.089>.
- Nychas, G.J.E. & Drosinos, E.H., 2000. Meat and Poultry – Spoilage of Meat. In *Encyclopedia of Food*

- Microbiology*. London: Academic Press, pp. 1253–1284.
- Popp, J., 2007. Identification of micro-organisms by Raman spectroscopy. *Spie Newsroom*, pp.3–4.
- Raab, V. et al., 2008. Generic model for the prediction of remaining shelf life in support of cold chain management in pork and poultry supply chains. , 8, pp.59–74.
- Rossaint, S. & Kreyenschmidt, J., 2014. Intelligent label – a new way to support food waste reduction. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers*, pp.1–9.
- Sieuwert, S. et al., 2008. A simple and fast method for determining colony forming units. , 47, pp.275–278.
- Yang, H. & Irudayaraj, J., 2003. Rapid detection of foodborne microorganisms on food surface using Fourier transform Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 646(1–3), pp.35–43.
- Ye, X., Iino, K. & Zhang, S., 2016. Monitoring of bacterial contamination on chicken meat surface using a novel narrowband spectral index derived from hyperspectral imagery data. *MESC*, 122, pp.25–31. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2016.07.015>.

Enhancing food security and promoting rural development through commercialisation of food products stemming from underutilized resources – the example of baobab (*Adansonia digitata* L.) in Southern and Eastern Africa

Abstract: *Indigenous fruits and derived products are of particular value for rural livelihoods in the developing world as these can provide both valuable nutrients and an income source. The baobab tree (*Adansonia digitata* L.), found throughout the drier parts of sub-Saharan Africa can be regarded as one of the most important yet underutilized indigenous fruit trees in Africa. The pulp of the baobab fruit is of particular interest due to outstanding nutritional properties making it an ideal candidate to combat micronutrient deficiencies and develop healthy, nutritious products serving as an income source for marginalised communities. Both on a regional and international level interest in and commercialisation of baobab is rising. However, currently there is a gap between the potential of baobab for nutritional security, livelihoods and economic development and its actual contribution. Little information is available on the expanding baobab processing sector in Southern and Eastern Africa and the implications this trend has on the quality of products to directly improve food security and its contribution to socioeconomic development through value-addition. Therefore, the main goal of this study is to comprehensively describe the structure and development of the baobab processing sector in the region and investigate product qualities of processed baobab products to identify commercialisation strategies which are advantageous from both a quality as well as development point of view.*

1 Introduction

Environmental resources make significant contributions to rural livelihoods in the developing world [1]. Non-timber forest products (NTFPs), which include wild foods, forage, medicinal plants, construction materials, fuelwood, or raw materials for handicrafts, can help fulfil households' subsistence and consumption needs, serve as a safety-net in times of crises, and provide cash income [2], [3], [4]. NTFPs are commonly collected from various types of land such as natural forests, woodlands, fallows, agro-forests, secondary forests and fields and either utilised directly or sold, in raw or processed form, in informal local and regional markets. On a small scale and for selected commodities high-value international markets are reached as well [4]. It has been estimated, that up to 1.6 billion people make use of at least some NTFPs [5].

In food-insecure regions of the South indigenous fruits and derived products are of particular value since these can provide both valuable nutrients as well as an income source [6]. In this connection, the baobab tree (*Adansonia digitata* L., figure 1) can be regarded as one of the most important indigenous fruit trees in Africa [7]. This easily distinguishable deciduous tree is commonly found throughout the arid and semi-arid areas of sub-Saharan Africa (SSA). It can grow in a variety of soils and harsh environmental conditions, tolerating high temperatures and little rainfall [8]. Although the wood is not commonly used as timber, the tree can be regarded as a multipurpose tree, contributing positively to the livelihood of many populations in Africa. Numerous food as well as non-food products and uses derive from the baobab with every part of the tree having been reported to be useful [9]. The baobab can provide not only a variety of foodstuffs but also fodder, fibres (to produce ropes, bags, etc.), natural medicine, materials for dishes and water storage or even shelter [7]. Various parts of the plant such as baobab leaves, bark, roots, pulp and seeds are associated with medicinal properties, including antioxidant, anti-inflammatory, analgesic, antipyretic, or antimicrobial activities which have traditionally been used in many African countries [9], [10].

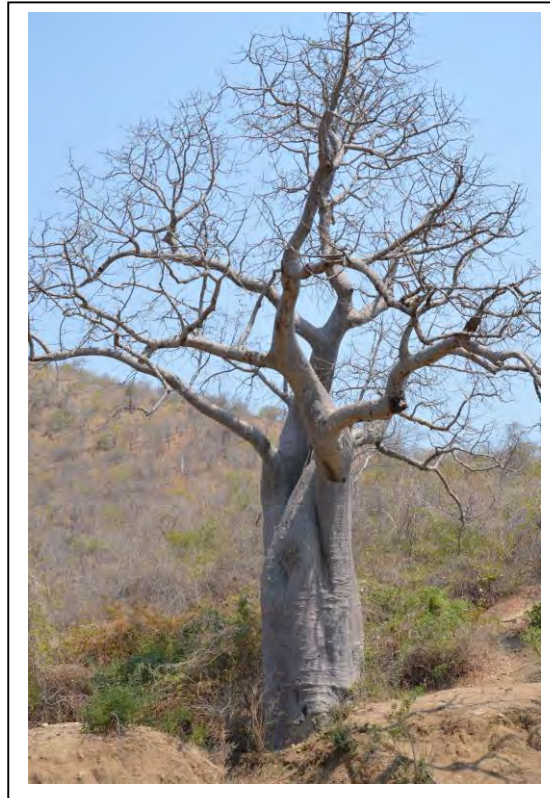


Fig. 1: Baobab tree (Adansonia digitata L.), Malawi

With regards to baobab as a source of food, consumption mainly focuses on the fruit pulp, leaves, as well as the seeds. All these are associated with particular nutritional properties. The whole seeds and the kernels have relatively high lipid content [11] and are a source of significant quantities of lysine, thiamine, calcium, and iron [10]. They can be roasted and eaten as snacks or used as thickening agents in soups [9]. The leaves are particularly rich in calcium and contain good quality proteins [11]. Most commonly they are used in soups or cooked and eaten as spinach [12]. Most importantly, however, is the consumption of the fruit pulp (figure 2). Baobab pulp is particularly rich in vitamin C, explaining its antioxidant properties [11]. Furthermore, it features high contents in selected minerals (particularly calcium), fibres and pectin [10], [11]. The pulp can be used to produce a variety of products including juices, smoothies, jams, or sweets [7]. Despite a high variability on nutrient concentrations (e.g. [11], [13], [14]), observed properties make baobab fruit an ideal candidate in the functional food market [10] and for the development of healthy, nutritious products in general. Both on a global as well as local level baobab as an ingredient for such food products is, therefore, getting increasingly popular.



Fig. 2: Baobab fruit pulp, naturally dry when fruit is ripe (average water content 11.6%, [11])

Internationally, demand for baobab has substantially increased following the acceptance of baobab fruit pulp as food ingredient by the European Union (2008/575/EC) and the US Food and Drug Administration (GRAS Notice No. GRN 000273). Such developments may offer additional opportunities for income generation for vulnerable and poor local communities in SSA [10], [15]. However, several authors have already raised concerns that the importance of baobab for the livelihoods of local populations may be threatened by the increased export of this ‘super-food’ to external markets [16], [17]. Furthermore, new policies aiming to address inequality and ecological sustainability in bio-trade and bioprospecting have led to unintended consequences such as further marginalisation of poor communities and weakening of small businesses [18].

Regional interest in baobab is also rising demonstrated by the increasing number of baobab processing enterprises as well as products available. This is particular the case for Malawi, where local consumption and trade of baobab has dramatically increased in the last decade [17], [19]. In this timeframe Malawi has transformed into the probably largest market for baobab in Africa with a variety of traditional as well as processed products available. In 2006 only one company existed in the country collecting and processing baobab [20]. Nowadays, nationally commercialized products in Malawi include items such as baobab seed coffee, baobab seed oil for cooking, baobab juice, baobab jam, or baobab fruit pulp powder [17]. Many baobab enterprises in Malawi are yet associated with the informal sector, where processing activities often only include few steps with low levels of mechanization and outputs (such as production of “Freezes”, a sort of ice-cream made from baobab pulp, commonly available throughout the country). However, there is also an increasingly formal baobab sector, generally producing more advanced products (particularly juices and smoothies) for the local market.

1.2 The changing baobab processing sector: Prevailing knowledge gaps

The rising regional and international interest in baobab is resulting in an expanding baobab processing sector, particularly in Malawi. The increasing commercialisation of baobab in SSA has the potential to improve food security and lift rural communities out of poverty. Benefits from commercializing indigenous fruits are potentially significant in terms of improved livelihoods for local communities [21]. Indigenous fruit processing adds value to the indigenous fruits, generating cash income and contributing to household welfare [6]. The potential contribution of such industries as a key source of employment and their strategic role in the overall growth strategies of developing countries is increasingly being recognized [22]. This potential is further underlined since countries such as Malawi feature a net import of fruits and their products – products based on indigenous fruits are still relatively rare in SSA [6].

However, more information on the sustainable commercialisation of baobab resources is needed, since the increasing importance and commercial utilization might lead to overexploitation of natural baobab stands [16], [17]. Relatively little information is currently available on the nature of this sector, e.g. level of formalisation, enterprise structures, processing techniques used, or products generated in the different regions in Southern and Eastern Africa. Furthermore, despite an increase of initiatives by development and government agencies promoting commercialisation of indigenous fruits and other NTFPs, in most cases NTFP enterprises remain in the informal sector. Analysis of case studies has provided first insights into the challenges and success factors associated with the commercialisation of NTFPs. Although generalisations are difficult due to the diverse nature of NTFPs constraining factors such as lack of resource access (e.g. financial instruments such as loans or credits), market information or basic infrastructure (e.g. transportation infrastructure) have been identified [23], [24]. Successful NTFP commercialisation is often associated with adaptable resource management practices, transparency across the value chain, or organisation among producers [23], [24], [25]. Furthermore, the role of key entrepreneurs has been determined to be a driving force of success [26], [27].

Besides commercialization itself, quality considerations are of particular importance. Local, informal baobab processing techniques have commonly been linked to poor product quality, enhanced by the fact that systems for quality grading, standardisation or certification are not common in these segments and information transfer across the value chain is poor [28]. Health and safety issues have often been brought forward to be a concern for produce from the informal sector [29], e.g. due to poor microbiological quality or heavy use of chemical additives. The surge in baobab demand due to the rising commercial utilisation particularly in Malawi has led to premature harvesting of the fruits, with the fruit pulp not being entirely dry yet increasing the risk of microbiological contamination. Low quality pulp entering the market can adversely affect not only processors as they cannot meet quality standards of (international) customers but also put the local population at risk due to the presence of mycotoxins. Besides microbiological contamination, also the effect of baobab fruit pulp processing on the quality of the final products has rarely been addressed. Various processing pathways exist, but there is a lack of data on the impact these have on the resulting nutritional value of the products (particular vitamin C loss, e.g. due to heating of the pulp) – and subsequently the impact these may have for potential consumers.

Such lacking information on product quality for informal food products has been identified as one impediment of further commercialization and growth of the food processing sector in SSA [30]. Formal firms have been linked to achieve higher development impacts [31]. However, in the case of baobab it is unclear whether and under which circumstances increased commercialisation and formalisation is linked to improved product qualities as well as beneficial outcomes on poverty alleviation. The increasing demand and commercialisation in Malawi has led to problems across the value chains, such as baobab collectors and vendors taking advantage of the rural farmers' cash needs during the baobab fruit collection period which happens to coincide with periods of food shortages [19]. It is, therefore, necessary to develop commercialisation strategies which simultaneously improve product quality, contribute to socioeconomic development, and don't compromise the resource base.

2 Assessment of the baobab processing sector using innovation system analysis

To effectively characterise and assess the developing baobab processing sector the basic conceptual framework will build on innovation system analysis. Innovation describes the introduction of new technologies and practices to a given society/economy [32]. It is a key driver for economic growth both for developed and developing countries and, furthermore, a principal tool for coping with major developmental challenges such as providing access to drinking water, eradicating neglected diseases or reducing hunger [32], [33]. Innovation occurs not in a vacuum, but is a highly complex

process – it is associated with the emergence and diffusion of knowledge elements, transforming these into new products and production processes, influenced by complicated feedback mechanisms and interactive relations involving science, learning, production, technology, policy, and demand [34].

To understand innovation in all its complexities the innovation systems approach provides a useful framework, since it encompasses the complex set of relationships amongst the different actors in the system (e.g. enterprises, research institutes, authorities, consumers, etc.) as well as influencing factors such as laws, policies, standards or social norms. The general methodology to analyse an innovation system involves first selecting the level of analysis (national, regional, etc.), mapping its key elements (e.g. actors, networks, institutions, etc.), and finally describing the activities and dynamics of the innovation system by looking at how various functions are performed, and develop recommendations for mechanisms to improve those functions [35]. Depending on set boundaries, innovation systems are typically categorized into national, regional/local, technological, as well as sectoral innovation systems [36].

2.1 Sectoral innovation systems

Since a sectoral approach is advisable to follow when specific segments of the innovation system are considered to have a high potential [35], this has been chosen for the analysis of the baobab processing sector. A sector can broadly be defined as *“a set of activities that are unified by some linked product group for a given or emerging demand and that share some common knowledge”* [36]. Consequently, a sectoral system of innovation and production is *“a set of new and established products for specific uses and the set of agents carrying out market and non-market interactions for the creation, production and sale of those products”* [37]. Different sectors operate under different technological regimes which are characterized by particular combinations of opportunity and appropriability conditions, degrees of cumulativeness of technological knowledge, and characteristics of the relevant knowledge base, which a sectoral system framework aims to encompass [38]. A sectoral system framework consequently considers a wide range of factors that affect innovation and production in a sector. Firms and their related capabilities and learning processes are seen as the major drivers of innovation and production, in combination with other factors such as further actors, networks, demand, or institutions [36]. In summary, sectoral systems feature the following main elements:

- a) Firms in the sector: these are the key actors in innovation and production, influenced by learning processes, capabilities, organisational structures, beliefs, expectations and goals;
- b) Other actors: organisations (suppliers, users, research institutes, financial institutions, authorities, associations, etc.) as well as individuals (consumers, entrepreneurs, scientists, etc.), which interact with each other as well as with firms through processes of communication, exchange, cooperation, competition, and command;
- c) Networks: encompassing market and non-market relationships amongst the different actors within a sectoral system;
- d) Demand: can be domestic or international, composed of heterogeneous agents interacting in various ways with producers;
- e) Institutions: includes norms, routines, laws, standards, policies, etc., which play a role in affecting the rate of technological change and organization of innovative activity and performance;
- f) Knowledge base: every sector features a specific knowledge base, technologies and inputs, affecting the capabilities of firms;

- g) Processes and coevolution: the processes of interactions, competition, cooperation amongst the different agents (both market and non-market relations) which lead to the generation/exchange of knowledge relevant to innovation and commercialisation [36];

Over time a sectoral system changes/transforms through the co-evolution of these different elements. Sectoral systems of innovations thus feature a dynamic perspective, paying a lot of attention to exchange, competition, and cooperation in a co-evolutionary setting [36].

2.2 The baobab processing sector as a sectoral innovation system

Most work on sectoral innovation systems has been carried out in developed countries (e.g. [39]), however there has also been rising interest in analysing sectoral systems of innovation and production in developing countries (e.g. [36]). Furthermore, systemic approaches to innovation have mainly been applied in 'high-tech' fields, yet not in 'low-tech' sectors. Applying a sectoral system approach for the forestry sector, it has been concluded that it is a promising tool to analyse innovation as a complex phenomenon and enables to draw conclusions on how to promote innovation in the sector [40]. Recently interest is also rising to apply the approach for developing-country agriculture [41], [42].

Several authors have assessed certain elements of a sectoral innovation system, which seem to be of particular importance with regards to the baobab processing sector and NTFPs in general. For instance, the key role of entrepreneurs as a driving force of success in NTFP value chains has been determined [26]. Furthermore, the importance of networks has been demonstrated: for instance increasing firm size, export propensity and the likelihood of introduction of innovations (i.e. products or processes which are new to the industry) has been positively associated with external linkages at a higher spatial level. In contrast, smaller firms and firms engaged in incremental product innovations appear more likely to be locally embedded [43]. Last but not least institutions not only have a decisive impact on innovation, but are also part of the innovation process for NTFPs [44]. With regards to baobab resources policies regarding bio-trade as well as quality issues are institutions of particular relevance. Lacking information on product quality for informal food products has been identified as one impediment of further commercialization and growth of the food processing sector in SSA [30]. Investigating the formalization of the natural product trade (including baobab) in Southern Africa on a policy level, unintended consequences such as further marginalisation of poor communities and weakening of small businesses have been unveiled [18].

3 Expected results and outlook

Sectoral innovation system analysis will provide insights to help better understand the structure and boundaries of the baobab processing sector in Southern and Eastern Africa; the involved agents and their interactions; the learning, innovation and production processes; the transformation of sectors and the factors at the base of the differential performance of firms in the sector. Baobab processing initiatives and corresponding products from selected countries of Southern and Eastern Africa will be assessed (Malawi, Zimbabwe, South Africa, Mozambique, and Tanzania). A particular focus will be on Malawi, being an important regional market for processed baobab products in Africa with numerous formal and informal processing enterprises in place and a rapid development of the sector in recent years.

Following the overview of the sector deeper insights on a micro level will be generated by using case studies of selected baobab processing enterprises. Small-scale commercial enterprises reaching high-value international markets will be highlighted since such initiatives often derive from development projects and feature not only economic but socio-economic goals in their overall strategy – making them particularly interesting cases on whether and how high-quality products can be produced while

contributing to socioeconomic development across the supply chain. Potential success factors for natural product development with African producers (such as role of key entrepreneurs, partnerships, strategic use of labelling, branding, trademarks and certification, upgrading, etc.) as well as co-competition dynamics (describing the state when enterprises both collaborate and compete with each other simultaneously, which has been put forward to have positive impact on innovation performance) will be investigated. Many of the baobab enterprises in question are co-operating extensively (e.g. in pushing the acceptance of baobab fruit pulp as food ingredient by the European Union and the US Food and Drug Administration), but increasingly following individual strategies as well. Finally, product quality characteristics from products of selected baobab processors will be investigated to determine whether qualitative improvements are linked to increased formalisation of enterprises as well as increased vertical control across the supply chain.

References

- [1] Cavendish, W.: Empirical Regularities in the Poverty-Environment Relationship of Rural Households: Evidence from Zimbabwe. In: *World Development* 28 (2000) 11, 1979–2003.
- [2] Arnold, J.; Pérez, M.: Can non-timber forest products match tropical forest conservation and development objectives? In: *Ecological Economics* 39 (2001) 3, 437–47.
- [3] Heubach, K.; Wittig, R.; Nuppenau, E.-A.; Hahn, K.: The economic importance of non-timber forest products (NTFPs) for livelihood maintenance of rural West African communities: A case study from northern Benin. In: *Special Section - Earth System Governance: Accountability and Legitimacy* 70 (2011) 11, 1991–2001.
- [4] Shackleton, S. (Ed.): *Non-timber forest products in the global context*. Berlin 2011.
- [5] Scherr, S. J.; White, A.; Kaimowitz, D.: *A new agenda for forest conservation and poverty reduction. Making forest markets work for low-income producers*. Washington, D.C. 2004.
- [6] Saka, J.; Kadzere, I.; Ndabikunze, B. K.; Akinnifesi, F. K.; Tiisekwa, B.: *Product Development: Nutritional Value, Processing and Utilization of Indigenous Fruits from the Miombo Ecosystem*. In: Akinnifesi, F. K. (Ed.): *Indigenous fruit trees in the tropics. Domestication, utilization and commercialization*. Wallingford, Oxfordshire, UK, Cambridge, MA 2007.
- [7] Gebauer, J.; Adam, Y. O.; Sanchez, A. C.; Darr, D.; Eltahir, M. E. S.; Fadl, K. E. M.; Fernsebner, G.; Frei, M.; Habte, T.-Y.; Hammer, K.; Hunsche, M.; Johnson, H.; Kordofani, M.; Krawinkel, M.; Kugler, F.; Luedeling, E.; Mahmoud, T. E.; Maina, A.; Mithöfer, D.; Munthali, C. R. Y.; Noga, G.; North, R.; Owino, W. O.; Prinz, K.; Rimberia, F. K.; Saied, A.; Schüring, M.; Sennhenn, A.; Späth, M. A.; Taha, M. E. N.; Triebel, A.; Wichern, F.; Wiehle, M.; Wrage-Mönnig, N.; Kehlenbeck, K.: *Africa's wooden elephant: the baobab tree (*Adansonia digitata* L.) in Sudan and Kenya: a review*. In: *Genetic Resources and Crop Evolution* 63 (2016) 3, 377–99.
- [8] Sidibe, M.; Williams, J. T.; Hughes, A.; Haq, N.; Smith, R. W.: *Baobab, *Adansonia digitata* L.* Southampton 2002.
- [9] Kaboré, D.; Sawadogo-Lingani, H.; Diawara, B.; Compaoré, C. S.; Dicko, M. H.; Jakobsen, M.: *A review of baobab (*Adansonia digitata*) products. Effect of processing techniques, medicinal properties and uses*. In: *African Journal of Food Science* 5 (2011) 16, 833–44.
- [10] Kamatou, G.; Vermaak, I.; Viljoen, A. M.: *An updated review of *Adansonia digitata*: A commercially important African tree*. In: *Special issue on Economic Botany* 77 (2011) 4, 908–19.
- [11] Chadare, F. J.; Linnemann, A. R.; Hounhouigan, J. D.; Nout, M. J. R.; Van Boekel, M. A. J. S.: *Baobab Food Products: A Review on their Composition and Nutritional Value*. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 49 (2009) 3, 254–74.
- [12] Gebauer, J.; El-Siddig, K.; Ebert, G.: *Baobab (*Adansonia digitata* L.): a Review on a Multipurpose Tree with Promising Future in the Sudan / Baobab (*Adansonia digitata* L.): Ein*

- Überblick über eine vielseitig verwendbare Baumart mit guten Zukunftsaussichten für den Sudan. In: Die Gartenbauwissenschaft 67 (2002) 4, 155–60.
- [13] Assogbadjo, A. E.; Chadare, F. J.; Kakaï, R. G.; Fandohan, B.; Baidu-Forson, J. J.: Variation in biochemical composition of baobab (*Adansonia digitata*) pulp, leaves and seeds in relation to soil types and tree provenances. In: Agriculture, Ecosystems & Environment 157 (2012), 94–99.
- [14] Parkouda, C.; Sanou, H.; Tougiani, A.; Korbo, A.; Nielsen, D. S.; Tano-Debrah, K.; Ræbild, A.; Diawara, B.; Jensen, J. S.: Variability of Baobab (*Adansonia digitata* L.) fruits' physical characteristics and nutrient content in the West African Sahel. In: Agroforestry Systems 85 (2012) 3, 455–63.
- [15] Gebauer, J.; Luedeling, E.: A note on baobab (*Adansonia digitata* L.) in Kordofan, Sudan. In: Genetic Resources and Crop Evolution 60 (2013) 4, 1587–96.
- [16] Buchmann, C.; Prehler, S.; Hartl, A.; Vogl, C. R.: The importance of baobab (*Adansonia digitata* L.) in rural West African subsistence--suggestion of a cautionary approach to international market export of baobab fruits. In: Ecology of Food and Nutrition 49 (2010) 3, 145–72.
- [17] Sanchez, A. C.: The baobab tree in Malawi. In: Fruits 66 (2011) 6, 405–16.
- [18] Wynberg, R.; Laird, S.; van Niekerk, J.; Kozanayi, W.: Formalization of the Natural Product Trade in Southern Africa: Unintended Consequences and Policy Blurring in Biotrade and Bioprospecting. In: Society & Natural Resources 28 (2015) 5, 559–74.
- [19] Dohse, C.: An assessment of Socio-Economic Impacts resulting from Trade with Baobab Products in Malawi. Report IFC PTA SilvaTerra 01 2014.
- [20] Bennett, B.: Natural Products: The New Engine for African Trade Growth. Consultancy to Further Develop the Trade Component of the Natural Resources Enterprise Programme (NATPRO). Technical Report funded by the Regional Trade Facilitation Programme of the United Kingdom's Department for International Development 2006.
- [21] Jordaan, D. P.; Akinnifesi, F. K.; Ham, C.; Ajayi, O. C.: The Feasibility of Small-scale Indigenous Fruit Processing Enterprises in Southern Africa. In: Akinnifesi, F. K. (Ed.): Indigenous fruit trees in the tropics. Domestication, utilization and commercialization. Wallingford, Oxfordshire, UK, Cambridge, MA 2007.
- [22] Wilkinson, J.: The food processing industry, globalization and developing countries. In: McCullough, E. B.; Pingali, P. L.; Stamoulis, K. G. (Ed.): The transformation of agri-food systems. Globalization, supply chains and smallholder farmers. Rome 2008.
- [23] Marshall, E.; Newton, A. C.; Schreckenberg, K.: Commercialisation of non-timber forest products: first steps in analysing the factors influencing success. In: International Forestry Review 5 (2003) 2, 128–37.
- [24] Belcher, B.; Schreckenberg, K.: Commercialisation of non-timber forest products: A reality check. In: Development Policy Review 25 (2007) 3, 355–77.
- [25] Cunningham, A. B.: Non-timber Products and Markets: Lessons for Export-Oriented Enterprise Development from Africa. In: Shackleton, S. (Ed.): Non-timber forest products in the global context. Berlin 2011.
- [26] te Velde, D. W.; Rushton, J.; Schreckenberg, K.; Marshall, E.; Edouard, F.; Newton, A.; Arancibia, E.: Entrepreneurship in value chains of non-timber forest products. In: Innovation and entrepreneurship in the forest sector 8 (2006) 7, 725–41.
- [27] Ludvig, A.; Tahvanainen, V.; Dickson, A.; Evard, C.; Kurttila, M.; Cosovic, M.; Chapman, E.; Wilding, M.; Weiss, G.: The practice of entrepreneurship in the non-wood forest products sector: Support for innovation on private forest land. In: Forest Policy and Economics 66 (2016), 31–37.
- [28] Caluwé, E. de: Market chain analysis of baobab (*Adansonia digitata* L.) and tamarind (*Tamarindus indica* L.) products in Mali and Benin, PhD thesis. Ghent, Belgium 2011.

- [29] Simon, S.: Promises and challenges of the informal food sector in developing countries. Rome, Italy 2007.
- [30] Hoffmann, V.; Gatobu, K. M.: Growing their own. Unobservable quality and the value of self-provisioning. In: *Journal of Development Economics* 106 (2014), 168–78.
- [31] La Porta, R.; Shleifer, A.: Informality and development. In: *The Journal of Economic Perspectives* 28 (2014) 3, 109–26.
- [32] World Bank: Innovation policy. A guide for developing countries. Washington DC 2010.
- [33] OECD: Innovation for Development. A discussion of the issues and an overview of work of the OECD Directorate for Science, Technology and Industry 2012.
- [34] Edquist, C. (Ed.): *Systems of innovation. Technologies, institutions and organizations*. London 1997.
- [35] Botta, E.; McCormick, C.; Eis, J.: *A Guide to Innovation System Analysis for Green Growth*. Seoul, Korea 2015.
- [36] Malerba, F.; Mani, S. (Ed.): *Sectoral systems of innovation and production in developing countries. Actors, structure and evolution*. Cheltenham, UK, Northampton, MA 2009.
- [37] Malerba, F.: Sectoral systems of innovation and production. In: *Research Policy* 31 (2002) 2, 247–64.
- [38] Carlsson, B.; Jacobsson, S.; Holmén, M.; Rickne, A.: Innovation systems. Analytical and methodological issues. In: *Research Policy* 31 (2002) 2, 233–45.
- [39] Malerba, F. (Ed.): *Sectoral systems of innovation. Concepts, issues and analyses of six major sectors in Europe*. Cambridge 2004.
- [40] Rametsteiner, E.; Weiss, G.: Innovation and innovation policy in forestry. Linking innovation process with systems models. In: *Innovation and entrepreneurship in the forest sector* 8 (2006) 7, 691–703.
- [41] Spielman, D. J.: Innovation systems perspectives on developing-country agriculture. A critical review. IFPRI 2005.
- [42] Klerkx, L.; van Mierlo, B.; Leeuwis, C.: Evolution of systems approaches to agricultural innovation. Concepts, analysis and interventions. In: Darnhofer, I.; Gibbon, D.; Dedieu, B. (Ed.): *Farming Systems Research into the 21st Century: The New Dynamic*. Dordrecht 2012.
- [43] Freel, M. S.: Sectoral patterns of small firm innovation, networking and proximity. In: *Research Policy* 32 (2003) 5, 751–70.
- [44] Ludvig, A.; Corradini, G.; Asamer-Handler, M.; Pettenella, D.; Verdejo, V.; Martínez, S.; Weiss, G.: The practice of innovation. The role of institutions in support of Non-Wood Forest Products. In: *BioProducts Business* (2016), 1–12.

Teil IV

Neue Lösungen bei der Energienutzung

Abwasser als Wärmequelle und -senke für Wärmepumpen: Auswahl von Typtagen für Test und Dimensionierung mit Hilfe von Cluster- Verfahren

Abstract: Abwasserwärmenutzung bietet ein großes Potential zur Beheizung und Kühlung von Gebäuden. Leider wird es oft aus diversen Gründen nicht genutzt. Insbesondere müssen wichtige Akteure wie die Stadtentwässerungsbetriebe, Kläranlagenbetreiber, die Stadtwerke bzw. Contractoren, Objektbesitzer und Planer zusammengebracht werden.

Verschiedene Heizsysteme können mit Typtagen mittels Rechnersimulationen und Prüfstandtests repräsentativ auf Funktion und Energieeffizienz getestet werden. Für o.g. Abwasserwärmenutzungssysteme existieren jedoch noch keine Typtage. In der vorliegenden Arbeit werden zwei Clusterverfahren (*k*-Means und DBSCAN) zur Ermittlung von Typtagen untersucht. Die damit gefundenen Typtage eignen sich in Kombination mit Extremtagen für einen robusten Systemtest. Die beim Test gewonnenen Daten können gut zur Validierung von Simulationsmodellen genutzt werden, weil Sie ein breites Spektrum an Betriebszuständen abdecken.

Hochrechnungen mit den gefundenen Typtagen auf Energiemengen für die charakterisierten Zeiträume sind momentan noch nicht möglich. Ein Grund ist die thermische Trägheit des Gebäudes. Hierzu sind noch weitere Untersuchungen erforderlich, z.B. im Hinblick auf eine geeignete Abfolge und Mindestmenge an Typtagen.

1 Einleitung

In diesem Beitrag wird ein Verfahren zur Auswahl im Jahresverlauf typischer Betriebstage (Typtage) für Systeme zur Bereitstellung von Wärme und Kälte mit Wärmepumpen vorgestellt, welche Abwasser als Wärmequelle und Wärmesenke nutzen. Einleitend wird auf das Potential von Abwasserwärmenutzung und auf den Sinn und Zweck der Typtage eingegangen.

1.1 Potential der Abwasserwärmenutzung

Die Nutzung von Abwasser als Wärmequelle für Wärmepumpen ist selten, obwohl dies aufgrund vergleichsweise hoher Jahresmitteltemperaturen von Abwasser energetisch vorteilhaft ist. Abb. 1 zeigt Messdaten für zwei Klärwerke des Wupperverbandes. In Buchenhofen sind Messdaten sowohl für den Zu- als auch für den Ablauf vorhanden. Durch die biologische Reinigung weist der Ablauf immer eine höhere Temperatur auf als der Zulauf, auch die Reinheit des Abwassers bietet Vorteile. Da Klärwerke oft am Stadtrand angesiedelt sind, kann dieser Vorteil allerdings nur in seltenen Fällen genutzt werden. Typische Mitteltemperaturen liegen für Klärwerke (außerorts) bei 12 °C, für Sammelkanäle in der Stadt bei 15 °C. In einigen Fällen liegen sie über dieser Temperatur. Oft sind dann industrielle Einleiter dafür verantwortlich. Falls diese wegfallen, kann sich das Temperaturniveau schlagartig ändern (siehe K LW Schwelm Abb. 1, links, blaue Linie Ende Februar).

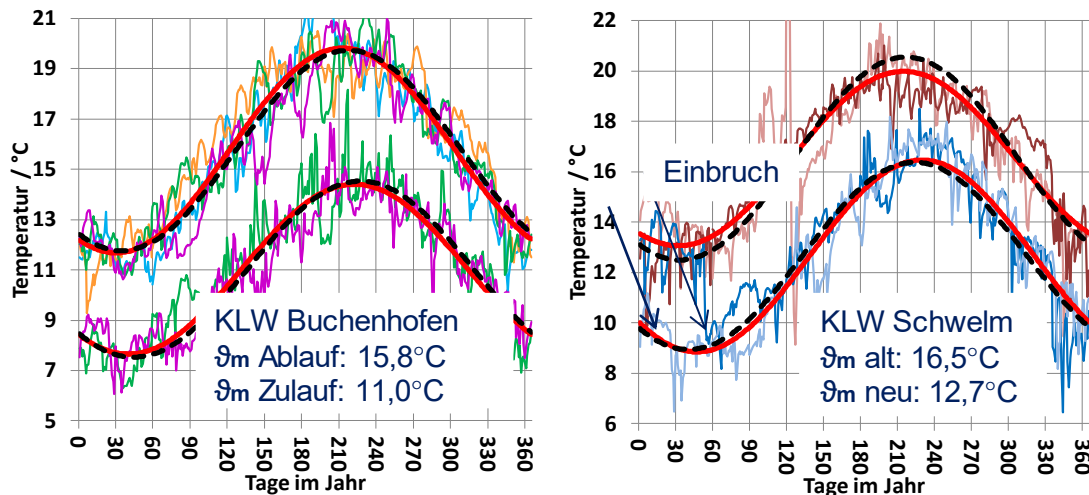


Abb. 1 Abwassertemperaturen für zwei Klärwerke des Wupperverbandes, mehrjährig gemessen. KWL Buchenhofen: Zulauf (zwei Jahre) und Ablauf (vier Jahre) gemessen. KWL Schwelm: vier Jahre gemessen, mit Einbruch im dritten Jahr. Dicke rote und schwarz gestrichelte Linien: Regressionsfunktionen

Zur Nutzung von Abwasserwärme kommen spezielle Wärmeübertrager in Kombination mit Wärmepumpen zum Einsatz. Bei sehr hohen Abwasser-Temperaturen z.B. bei Waschprozessen in der Industrie ist auch eine direkte Vorwärmung nur durch Wärmeübertrager möglich. Der erhöhten Verschmutzung der Übertragungsflächen durch das Abwasser wird durch automatische Abreinigungseinrichtungen oder durch Überdimensionierung der Wärmeübertragerfläche begegnet.

Es ließen sich etwa 6 % aller Gebäude in Deutschland mit Abwasser beheizen [2]. In NRW liegt das Wärmenutzungs-(Heiz)-Potential bei etwa 311 MW [3]. Für die Nutzung des Potentials müssen allerdings wichtige Akteure wie die Stadtentwässerungsbetriebe, Kläranlagenbetreiber, die Stadtwerke bzw. Contractoren, Objektbesitzer und Planer zusammengebracht werden. Dies erschwert die Hebung des Potentials und ist ein Grund dafür, weshalb erst wenige Anlagen realisiert wurden.

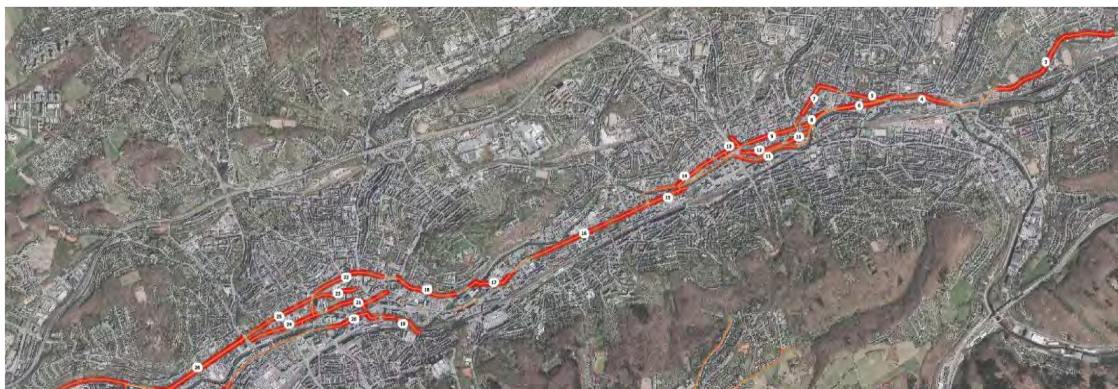


Abb. 2: Potentialkarte von Wuppertal. GIS Verschnidung geeigneter Abwasserkanäle (Bedingung DN 800, Trockenwetterabfluss >15 l/s, Gefälle zwischen 1 und 10 ‰) mit geeigneten Immobilien (Heizlast > 100 kW, Entfernung < 100 m zum Kanal) [1]

Ein Beispiel für die Potentialerhebung sei mit Abb. 2 für Wuppertal gegeben. Zur Bestimmung des Potentials und zur Ermittlung geeigneter Gebäude müssen Wärmebedarfskarten der Stadtwerke mit den Kanalkarten der Stadtentwässerungsbetriebe mit Hilfe von geographischen Informationssystemen (GIS) verschnitten werden. Man geht davon aus, dass Mischwasser-Kanäle größer DN 800 einen

genügend großen Trockenwetterabfluss aufweisen. Liegt zusätzlich das Gefälle zwischen 1 und 10 ‰, so ist der Kanal geeignet. Überschlägig wird das Potential dann mit einer Entzugsleistung von 2,5 kW/m abgeschätzt. Befindet sich ein Gebäude mit einer Heizlast von 100 kW (Wirtschaftlichkeitsgrenze) in einer Entfernung geringer 100 m zu diesem Kanalabschnitt, so kann das Potential genutzt werden. Über den Wirkungsgrad der Wärmepumpe kann auf die nötige Länge des Wärmeübertragers geschlossen werden. Für Wuppertal zeigt sich, dass alle geeigneten Abschnitte in Tallage liegen. Da sich in Tallage hier auch Fernwärmeleitungen befinden und derzeit durch Abwanderung von Industrie ein Überangebot an Fernwärme im Fernwärmenetz von Wuppertal verfügbar ist, ist eine Hebung dieses Potentials nicht wahrscheinlich. Auch solche Gründe erschweren die Nutzung von Abwasserwärme.

1.2 Test von komplexeren Wärmeerzeugungsanlagen

Die Nutzung von Abwasser als Wärmesenke zur Kühlung von Gebäuden ist noch seltener als die Nutzung als Wärmequelle zur Beheizung von Gebäuden, bietet jedoch Vorteile bezüglich wegfallender Kosten und der Platzeinsparung für herkömmliche Außenluft-Rückkühler. Als Wärmepumpe kommen insbesondere Sorptionswärmepumpen in Betracht, da sie primärenergetisch effizient sind und im Vergleich zu elektrischen Kompressionswärmepumpen weniger als die Hälfte an Wärmequellenleistung mit entsprechend geringeren Kosten für den spezifisch teuren Abwasserwärmeübertrager benötigen.

Wärmeerzeugungsanlagen zur Nutzung alternativer Energiequellen weisen oft komplexe Strukturen in der Anlagenkonfiguration und in der Regelungstechnik auf. Diese müssen vor ihrer Implementierung ausreichend getestet werden. Hierzu kommen sogenannte Typtage zum Einsatz, mit denen einzelne Komponenten oder das ganze Energiesystem in Rechnersimulationen oder an Hardware-in-the-Loop Prüfständen getestet werden können [4]. In der Literatur finden sich beispielsweise folgende Typtagverfahren:

1. Zur Prognose des Strombedarfs für den nächsten Tag werden typische außentemperaturabhängige Lastprofile in Verbindung mit Wetterprognosen genutzt [5].
2. Für die wirtschaftliche Auslegung von Blockheizkraftwerken existiert eine Norm [6], welche 10 Typtage nutzt (Werk-/ Sonn- & Übergangs-/ Sommer-/ Winter-Tag / heiter, bewölkt), um die Auslastung im Jahr zu prognostizieren. Daraus lässt sich auch eine geordnete Jahresdauerlinie erstellen.
3. Zum Test von Heizgeräte-Kombinationen an dynamischen Prüfständen und zur Validierung von Simulationsmodellen existieren verschiedene Verfahren mit 6 bzw. 12 Tagen Dauer (MAC SHEEP-Projekt) [7]. Mit diesen Verfahren soll auch eine Prognose auf Jahresenergiemengen möglich sein, da die Tage so ausgewählt wurden, dass die monatliche Energiemenge mit der hochgerechneten Tagesenergiemenge übereinstimmt. Mit welcher Methode dabei typische Wetterzustände berücksichtigt wurden, geht aus dieser Literaturquelle nicht hervor.

Für den hier vorliegenden Fall der Abwasserwärmenutzung existiert bisher noch kein Typtagverfahren. Um hierfür Typtage zu bestimmen, wurden typische Tage mit Hilfe von Clustermethoden ausgewählt. Neben der Eignung für dynamische Prüfstandtests, soll hier auch geklärt werden, ob sich aus den Energiemengen der Typtage Jahresenergiemengen prognostizieren lassen (analog zum MAC SHEEP-Projekt). Dies ist wünschenswert, da dadurch zur energetischen Charakterisierung nur wenige Prüfstandtests notwendig wären bzw. Jahressimulationen entfallen würden mit entsprechenden Einsparungen an Rechenzeit. Insbesondere bei Parameterstudien wäre dies von Vorteil.

2 Clustermethoden (nach [8])

Clustermethoden dienen zur „Identifikation einer endlichen Menge von Kategorien, Klassen oder Gruppen (Cluster) in den Daten“. Dabei sollen Objekte im gleichen Cluster möglichst ähnlich und Objekte aus verschiedenen Clustern möglichst unähnlich zueinander sein [8].

Auf den Datensatz des hier untersuchten Abwasserwärmesystems werden die folgende Methoden angewendet:

2.1 k-Means

Das Vorgehen beim k-Means Verfahren wird am besten durch Abb. 3 deutlich. Bei k-Means wird der folgende Fehler minimiert (Gleichung (1)):

$$F = \sum_{j=1}^k \sum_{i=1}^n D(x_i, c_j) \quad (1)$$

Dabei ist n die Anzahl an Datenpunkten, x_i der Datenpunkt und c_j der Clustermittelpunkt von insgesamt k Clustern, D ist eine Distanzfunktion. Demnach ist die Vorgabe einer Clusteranzahl notwendig. Das k-Means Verfahren ist weit verbreitet, es ist einfach und der Aufwand $\alpha = k \cdot i_{it}$ hält sich je nach Clusteranzahl k in Grenzen. Die Anzahl an Iterationen i_{it} ist in der Regel klein. Wie Abb. 3 zeigt, werden beispielsweise drei Clustermittelpunkte initial gestreut, es wird der Fehler F berechnet und die Clustermittelpunkte werden iterativ angepasst, bis sich nur noch sehr wenig ändert und der Fehler F gegen einen Minimalwert konvergiert.

Nachteilig ist, dass die Anzahl der Cluster k nicht automatisch festliegt, das Verfahren anfällig ist gegenüber Ausreißern / Rauschen und es davon abhängig ist, wo die initialen Clustermittelpunkte gelegt werden. Eine Verbesserung hinsichtlich der Startwerte stellt das hier verwendete k-Means++ Verfahren dar.

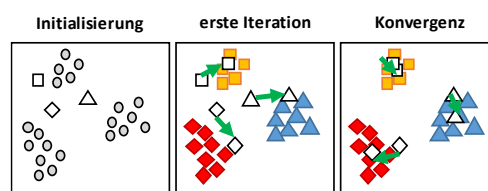


Abb. 3 Vorgehen des k-Means++ Verfahrens (nach [8])

2.2 DBSCAN

Ein Verfahren, das Ausreißer erkennt, ist das dichtebasierte DBSCAN Verfahren. Es verwendet zwei Parameter, $n_{\min Pt}$ = Minimale Clustergröße und ϵ = Kreisradius. Bei dem Verfahren werden die Distanzen der Punkte untereinander berechnet und ausgehend von einem beliebigen Startpunkt a Datenpunkte gesucht, die eine Distanz $D \leq \epsilon$ besitzen. Diese Punkte sind „direkt dichte-erreichbar“ ausgehend von a , z.B. c und b in Abb. 4. Die Punkte e und f sind wiederum von c aus erreichbar, d.h. von a aus gesehen sind sie über c „dichte-verbunden“. Der Punkt n weist zu allen Punkten im Cluster C_2 und C_1 eine Distanz $D \geq \epsilon$ auf, er ist somit als Rauschen bzw. als Ausreißer zu betrachten.

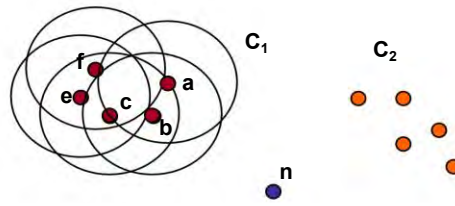


Abb. 4 Dichtebasiertes Clustern: DBSCAN (nach [8])

Vorteilhaft an DBSCAN ist, dass sich die Clusteranzahl automatisch ergibt. Probleme weist DBSCAN bei Clustern mit unterschiedlicher Dichte auf. Anzumerken ist, dass das Verfahren zunächst nur die zusammenhängenden Cluster-Punkte liefert. Der Clustermittelpunkt muss anschließend noch bestimmt werden, z.B. über Mittelwertbildung (Median oder arithmetisch) der ausgewerteten Punkteigenschaften.

2.3 Distanzmaße

Die Clusterverfahren können mit unterschiedlichen Distanzmaßen ausgeführt werden. Hier sollen zwei Distanzmaße angewendet werden (mit x_i = Zeilenvektor aus Datensatz X und Clustermittelpunkt c_j):

Die Cosinus Distanz (Gleichung (2); sie ist ein Maß für die Winkel-Ähnlichkeit von Vektoren):

$$D_j = \sum_{i=1}^n D_{i,j} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \cdot c_j}{|x_i| |c_j|} \quad (2)$$

und die EUKLIDISCHE Distanz (Gleichung (3)) :

$$D_j = \sum_{i=1}^n D_{i,j} = \sum_{i=1}^n (x_i - c_j)^2 \quad (3)$$

2.4 Clusterbewertung: Kennzahldefinitionen, Anwendung auf Testdatensätze

Wie einleitend erwähnt „sollen Objekte im gleichen Cluster möglichst ähnlich und Objekte aus verschiedenen Clustern möglichst unähnlich zueinander sein“ [8]. Man muss also genug Cluster finden. Andererseits sollten es nicht zu viele Cluster sein, da sich evtl. dann zusammenhängende Cluster wieder aufteilen. Es werden mehr Typen generiert, der Aufwand an Rechnersimulationen steigt dann unnötig und es werden also unnötige „Kosten“ verursacht. Eine dahingehende Bewertung gefundener Cluster ist sinnvoll. Hierfür werden zwei unterschiedliche „Kostenfunktionen“ eingeführt und an Testdatensätzen aus der Literatur ausprobiert.

Der erste Ansatz für eine Bewertungskennzahl ist folgender (Gleichung (4), Eignung nur für DBSCAN, da Parameter des DBSCAN Algorithmus verwendet werden):

$$\text{Cost}_1 = \frac{k}{k_{\max}} + \frac{\sum_{j=1}^k D_j}{D_{\text{ges}}} + \frac{n_0}{n} \quad (4)$$

Die darin enthaltenen Parameter haben folgende Bedeutung: Der Wert $k_{\max} = n/n_{\min Pt}$ entspricht der maximal möglichen Anzahl an Clustern, bei gegebener Anzahl an Punkten n und vorgegebener

minimaler Anzahl an Punkten in einem Cluster $n_{\min Pt}$. Der Wert für $n_{\min Pt}$ wird auf 4 bzw. max. 4 % der Datenmenge n beschränkt, um die Bildung von zu kleinen Clustern zu vermeiden. Die $\sum_{j=1}^k D_j$ entspricht der Summe der Distanzmaße innerhalb der Cluster, summiert über alle Cluster. $D_{ges} = D(\mathbf{X}, \tilde{\mathbf{X}})$, entspricht der Gesamtsumme aller Einzel-Distanzen zum Median-Mittelpunkt des gesamten Datensatzes ($\tilde{\mathbf{X}}$), bei der Wahl von nur einem Cluster ist dann $\sum_{j=1}^k D_j = D_{ges}$.

Die Kennzahl $Cost_1$ soll möglichst klein sein (geringe Anzahl an Clustern k bei gleichzeitig kleinen Distanzmaßen innerhalb der Cluster). Im Gegensatz dazu strebt sie gegen 1, wenn die Clusteranzahl k der maximalen Clusteranzahl k_{max} entspricht (1. Term gleich eins; 2. Term strebt gegen null) bzw. wenn nur ein Cluster gewählt wird (1. Term strebt gegen null; 2. Term gleich eins). Um den Anteil an Rauschen (Noise) zu berücksichtigen bzw. zu minimieren, wird zusätzlich der Bruch n_0/n eingeführt, mit n_0 = Anzahl an Rausch-Werten.

Der zweite Vorschlag für eine Bewertungskennzahl ist folgender (Gleichung (5)):

$$Cost_2 = \frac{k_{max} D_{ges} n - k \sum_{j=1}^k \min(D_{i,j}) n_j}{k_{max} D_{ges} n} = 1 - \frac{k \sum_{j=1}^k \min(D_{i,j}) n_j}{k_{max} D_{ges} n} \quad (5)$$

Im Unterschied zu $Cost_1$ berücksichtigt diese Kennzahl die Entfernung zwischen dem Clustermittelpunkt und dem nächstgelegenen Datenpunkt ($\min(D_{i,j})$) für jedes Cluster, da diese Datenpunkte als Typtage die jeweiligen Cluster repräsentieren. Gleichzeitig sollen die Cluster nicht zu klein werden, weshalb mit der Anzahl an Punkten in den jeweiligen Clustern n_j multipliziert wird.

Die Kennzahl $Cost_2$ sollte möglichst klein sein. Dies wird erreicht, wenn eine gute Kombination (multiplikative Verknüpfung) aus einem gut passenden Datenpunkt ($\min(D_{i,j})$), einer größeren Anzahl an Datenpunkten im Cluster n_j und einer hohen Anzahl an Clustern k gefunden wird. Die Anzahl an Datenpunkten n_j und die Clusteranzahl k sind dabei gegenläufig, so dass über die multiplikative Verknüpfung ein Kompromiss gefunden wird. Durch den Bezug auf $k_{max} D_{ges} n$ wird der maximale Wert auf 1 normiert.

Die Testdatensätze [9–11] wurden aus [12] entnommen. Die Clusterbildung mit DBSCAN wird in einer Schleife beginnend mit einem großen Wert für ϵ ausgeführt, ϵ wird dann schrittweise verkleinert und die Kennzahl $Cost_1$ und $Cost_2$ werden berechnet. Des Weiteren wird in der Schleife jeweils auch das Ergebnis mit maximaler Anzahl an Clustern ermittelt. Der Code für DBSCAN ist aus [13] entnommen und für das k-Means++ Verfahren wird der Code der „MATLAB® Statistics and Machine Learning Toolbox“ verwendet. Die Ergebnisse für die Clusterbildung in den Testdatensätzen, bei denen die beiden Bewertungskennzahlen minimal werden, sind in Abb. 5 dargestellt. Bei der Anwendung auf die ersten beiden Testdatensätze zeigt sich, dass insbesondere $Cost_2$ gute Ergebnisse liefert, es werden wie gewünscht zwei bzw. sieben Cluster gefunden. Beim letzten Testdatensatz versagen beide Kennzahlen, es handelt sich um ringförmige Strukturen was für $Cost_2$ problematisch ist, da ein passender Clustermittelpunkt nicht existiert. Der Testdatensatz [9] ist wahrscheinlich darüber hinaus auch nicht für DBSCAN geeignet, da Verbindungen zwischen den beiden Punktclustern zum Ringcluster bestehen. Die in Abb. 5 eingezeichneten Clustermittelpunkte entsprechen den Medianwerten der jeweiligen Clusterpunkte. Im Folgenden wird mit $Cost_2$ und dem DBSCAN Verfahren gearbeitet, die

dadurch gefundene Clusteranzahl kann genutzt werden um mit k-Means++ zu clustern, dies kann vorteilhaft sein um alle Datenpunkte miteinzubeziehen, da dann kein Rauschen gefunden wird.

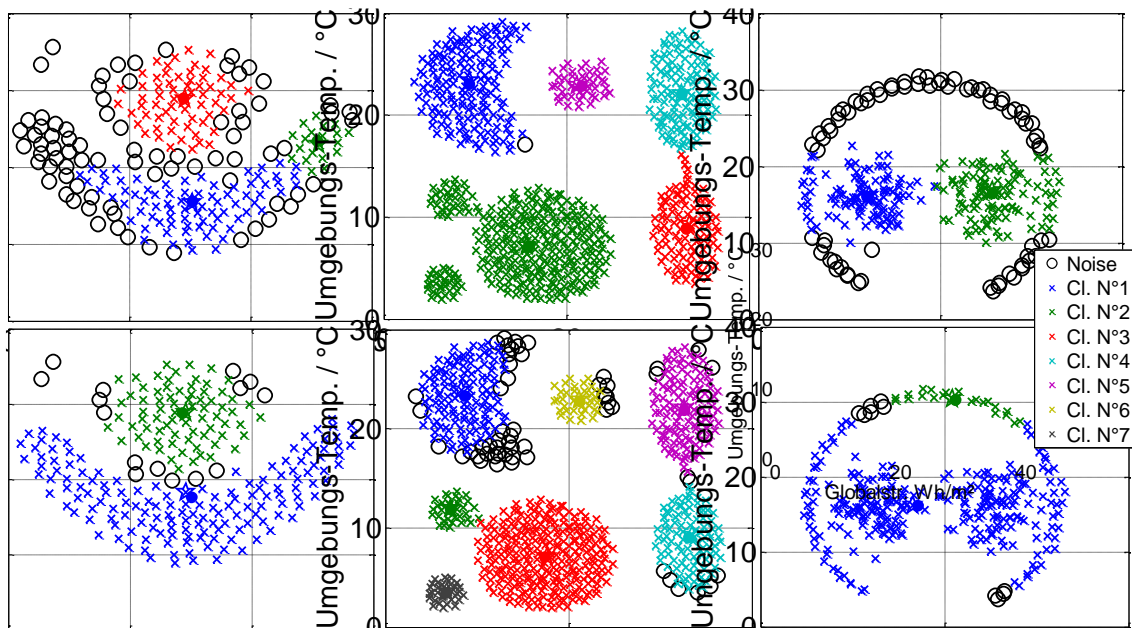
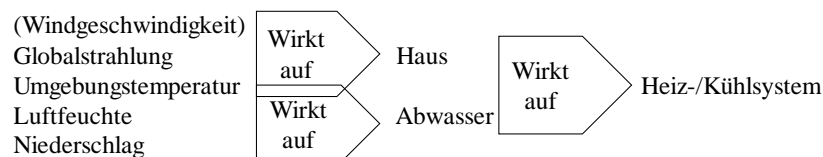


Abb. 5 Test der Clusterkosten-Funktionen mit dem DBSCAN-Verfahren an Testdatensätzen [9–11, von links nach rechts] aus [12], oben $Cost_1$ unten $Cost_2$, EUKLIDISCHE Distanz.

3 Der Datensatz

Der zu clusternde Datensatz muss alle Größen enthalten, die für das energetische Verhalten des Systems ausschlaggebend sind. Da es sich um ein Abwasserwärmenutzungssystem handelt, sind dies folgende:



Heiz- und Kühllast des Hauses hängen vor allem von Umgebungstemperatur und solarer Globalstrahlung ab. Der geringe Einfluss der Windgeschwindigkeit bleibt unberücksichtigt. Mit einem Abwasserkanalsimulationsmodell lassen sich aus den Wetterdaten (Umgebungstemperatur, Luftfeuchte, Niederschlag) die Kenngrößen des Abwassers, der Abwasserfluss und die Abwassertemperatur (Mischungsrechnung aus normalem Abwasser-Tagesgang unter Berücksichtigung der Niederschlagsmenge und der Feuchtkugeltemperatur), bestimmen. In die Clusterbildung fließen demnach vier Parameter ein: Globalstrahlung, Umgebungstemperatur, Abwasserfluss und Abwassertemperatur.

Der verwendete Datensatz besteht aus realen Wetterdaten für den Standort Düsseldorf aus dem Jahr 2013. Es wurden 92 Tage (Juni bis August) für die Kühlperiode und 212 Tage (Oktober bis April) für die Heizperiode gewählt. Das Jahr 2013 ist gut geeignet, weil es wenig Abweichungen zum langjährigen

Mittel aufweist und messfehlerfrei ist (im Gegensatz zu anderen den Autoren verfügbaren Jahres-Datensätzen).

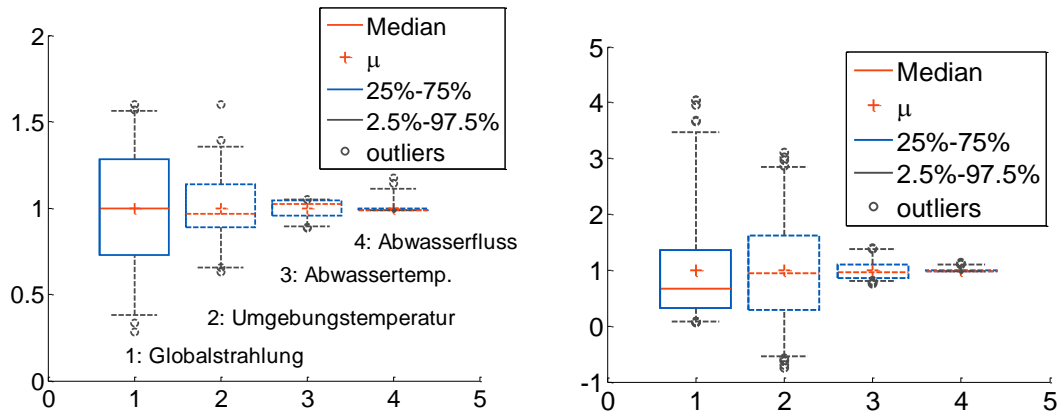


Abb. 6 Boxplot für den Datensatz des Abwasserwärmesystems, Tagesmittelwerte, auf den arithmetischen Mittelwert normiert, links Kühl- rechts Heizperiode

Stellt man die Daten für die Kühlperiode in einem Boxplot (Abb. 6 links) normiert auf den Mittelwert dar, zeigt sich, dass die Globalstrahlung am meisten streut, der Abwasserfluss am geringsten. Aus dem Boxplot ist bereits erkennbar, dass die Daten des Abwasserflusses und der Abwassertemperatur nicht normalverteilt sind. Bei der Abwassertemperatur liegt das daran, dass nur drei Monate für die Kühlperiode herangezogen werden und der größte Teil der Daten in diesem Zeitraum zwischen 20 und 21 °C liegt. Regenereignisse senken die Temperatur kurzzeitig ab. Abwasserflüsse sind grundsätzlich rechtsschief verteilt, mit einem Maximum beim Trockenwetterabfluss. Etwas geringere Werte ergeben sich z.B. während der Schulferien, einige deutlich größere bei Regen. Abb. 7 zeigt zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes stärker aufgelöst die Verteilung der Daten für die Kühlperiode in zehn Klassen.

Für die Heizperiode zeigt sich im Boxplot (Abb. 6 rechts) eine rechtsschiefe Verteilung der Globalstrahlung, mit den im Winter typischen geringen Globalstrahlungen, aber auch einigen sonnigen Tagen.

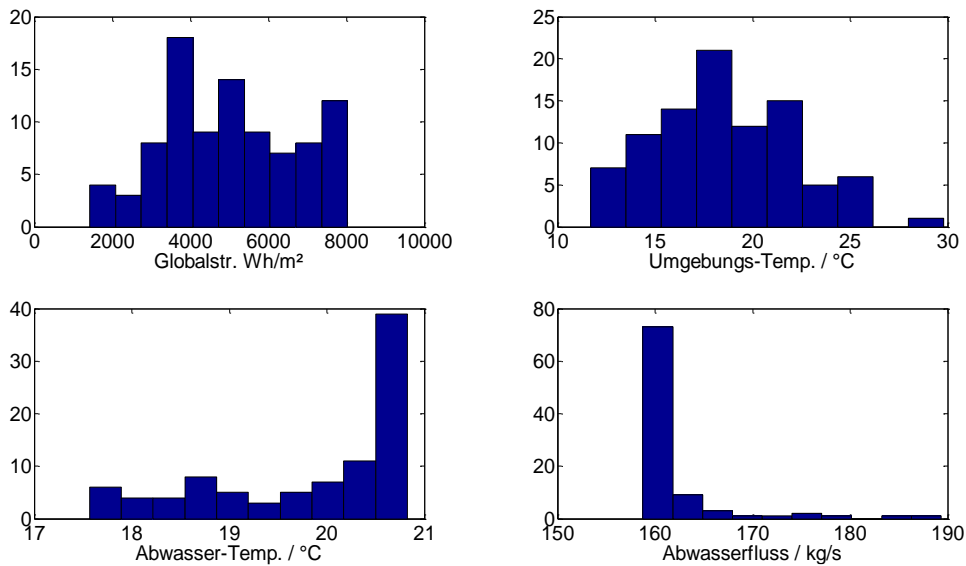


Abb. 7 Verteilung der Daten in dem Datensatz, Tagesmittelwerte (für die Kühlperiode)

4 Ergebnisse

4.1 Gefundene Cluster ohne Normierung

Die folgenden Abbildungen (Abb. 8 und Abb. 9) zeigen unter verschiedenen Randbedingungen gefundene Cluster für die Kühlperiode im vierdimensionalen Parameterraum ohne Normierung der Parameter, d.h. die Werte der vier Parameter fließen als Absolutwerte in die Clusterbildung ein. Innerhalb der gefundenen Cluster wird der jeweilige, über die Mediane berechnete Clustermittelpunkt als gefüllter Punkt und der dazu nächstliegende Tag, welcher als Typtag gewählt wird, als Stern angezeigt (Vierdimensionalität beachten!, erscheint sonst teils unlogisch). Rauschen wird als Noise gekennzeichnet und erhält einen ungefüllten Punkt als Symbol.

Abb. 8 und Abb. 9 zeigen die maximal mögliche Anzahl an Clustern, bei $n_{\text{minPt}} = 4$. Nimmt man die Cosinus-Distanz, so sind die Zeilen-Vektoren des Datensatzes an den Regentagen so unähnlich zueinander, so dass fast sämtlicher Regen als Noise interpretiert wird. Bei den sonnigen Tagen erhält man sieben Cluster. Bei der EUKLIDischen Distanz werden auch Regentage in die Cluster miteinbezogen, man erhält zehn Cluster (Abb. 9).

Bei minimalen Clusterkosten, bewertet mit Cost_2 (Abb. 10), werden fünf Cluster bestimmt. Ausgehend davon wird auch mit k-Means++ und fünf Clustern geclustert (Abb. 11). Die Clusterbildung nach der Globalstrahlung ist in beiden Fällen sehr dominant, was an deren großer Varianz der absoluten Werte und damit ihrem hohen Einfluss auf die verwendeten Distanzmaße liegt.

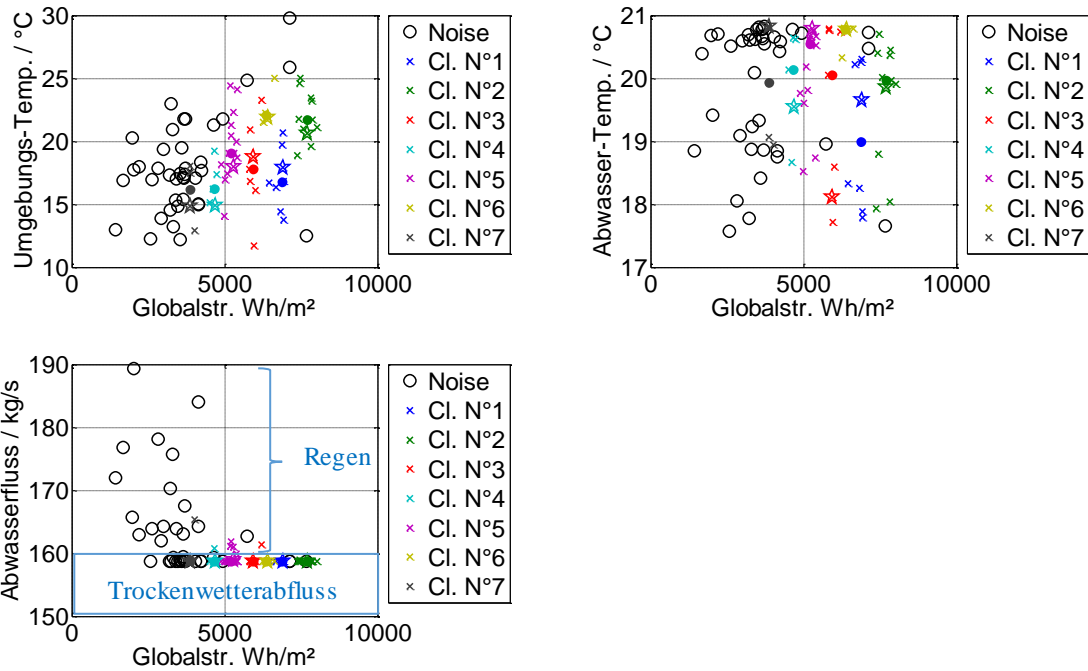


Abb. 8 Cluster der Kühlperiode: DBSCAN, Cosinus-Distanz und maximale Clusteranzahl

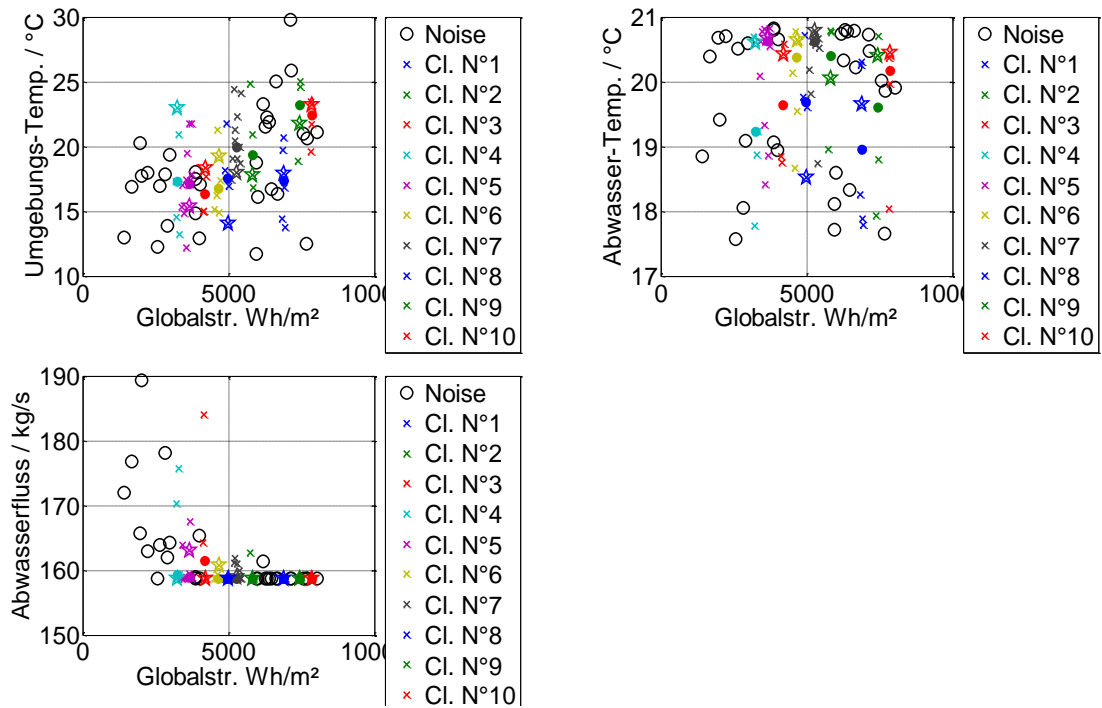


Abb. 9 Cluster der Kühlperiode: DBSCAN, Euklidische Distanz und maximale Clusteranzahl

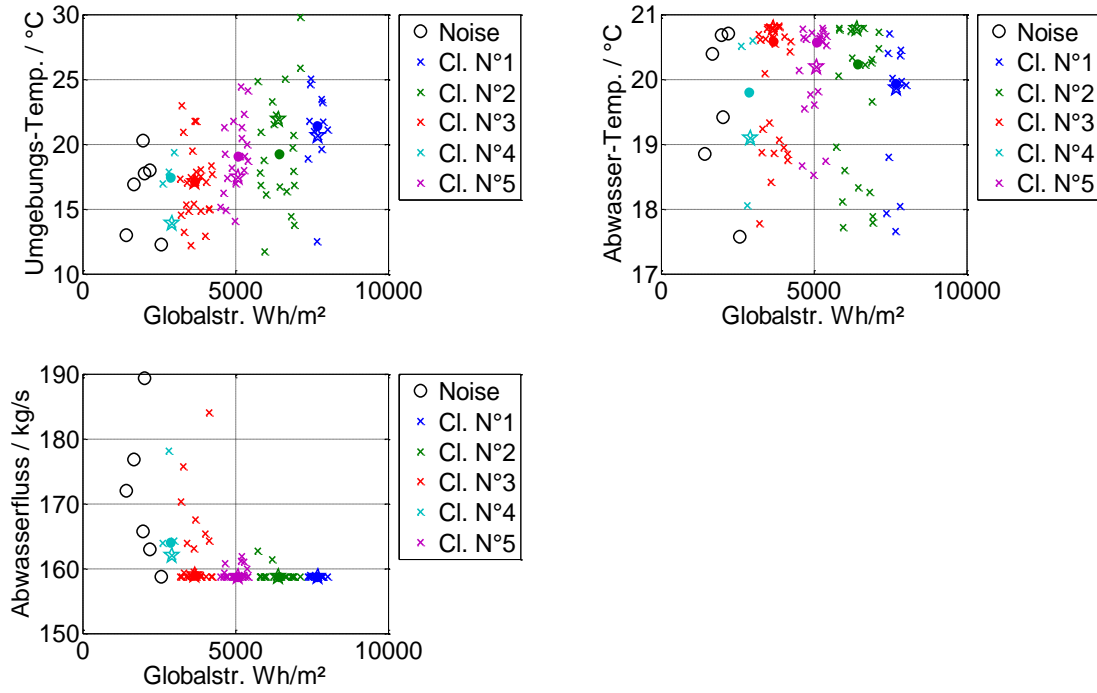


Abb. 10 Cluster der Kühlperiode: DBSCAN, Euklidische Distanz und minimale Clusterkosten ($Cost_2$)

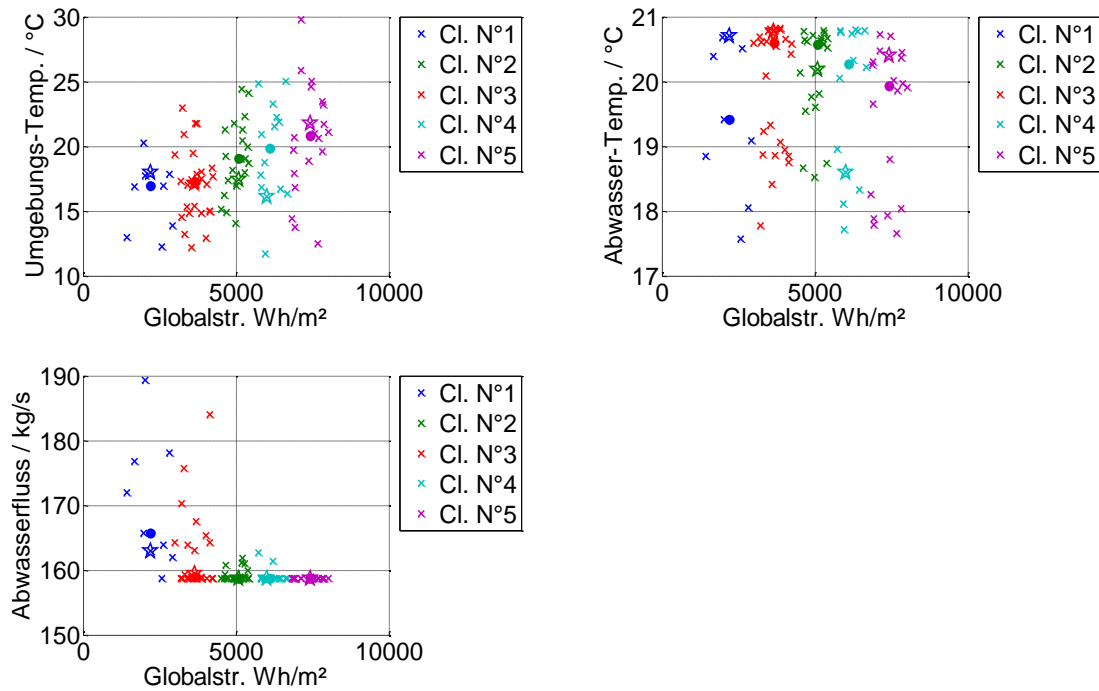


Abb. 11 Cluster der Kühlperiode: k-Means++, Euklidische Distanz, 5 Cluster

4.2 Gefundene Cluster mit Normierung

Um alle Größen gleichberechtigt in das Clustern mit einzubeziehen, empfiehlt sich eine Normierung der einzelnen Größen auf den Wertebereich von 0 bis 1 gemäß Gleichung (6):

$$\bar{x}_i = \frac{x_i - \min(x)}{\max(x) - \min(x)} \quad (6)$$

Vorab kann man sich überlegen, welche Cluster dabei minimal auftreten können und welche evtl. in Teilmengen übereinstimmen. Anhand dieser Überlegung kann man die gefundenen Cluster auf Plausibilität überprüfen. Bei der Unterteilung der Bilder in vier Quadranten kann man beispielsweise ausgehend vom Niederschlag drei Merkmale festmachen: niedrige Globalstrahlung mit / ohne Regen (C1, C2), sowie hohe Globalstrahlung ohne Regen (C3). Diese Merkmale finden sich dann in der Abwassertemperatur wieder, so werden z.B. Tage mit viel kaltem Regen bei geringer Globalstrahlung das Cluster A2 und B2 formieren. Trockene warme Cluster finden sich in B4 und A4, wobei sich die hohe Globalstrahlung auch an kalten Tagen in A3 auffinden kann, etc. Schließlich kommt man so auf mindestens fünf Cluster.

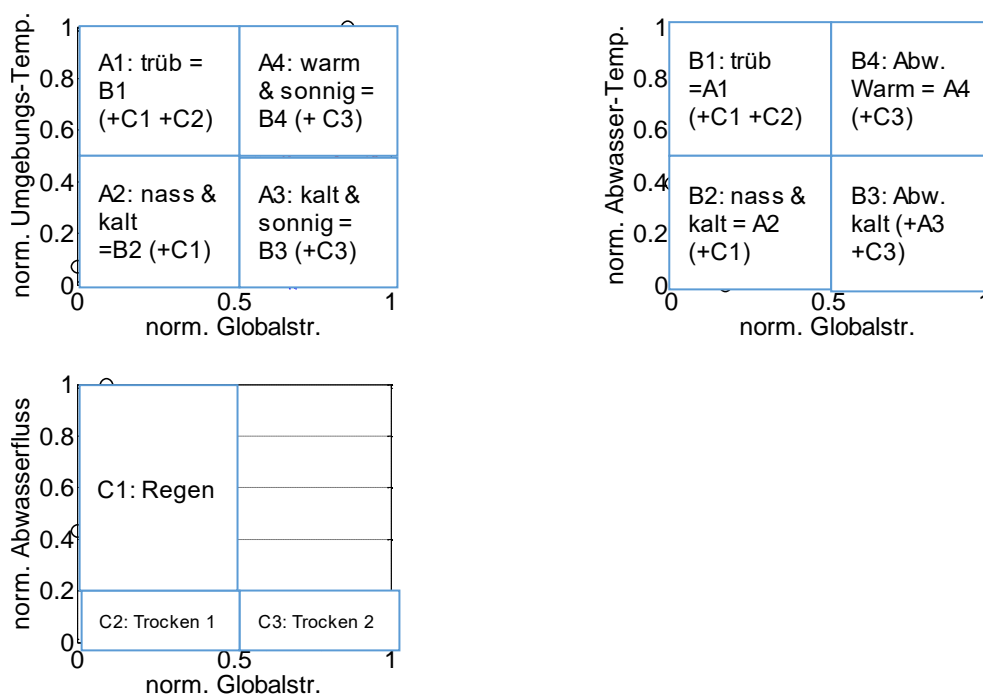


Abb. 12 Mögliche Cluster bei Normierung der Datensätze

Bei Anwendung der minimalen Clusterkosten ($Cost_2$) für den Kühlfall ergibt sich mit dem DBSCAN-Verfahren und der Euklidischen Distanz eine Clusteranzahl von drei. Maximal werden fünf Cluster gefunden. Die Unterscheidung zwischen den in Abb. 12 genannten Clustern B1 und B4 ist bei drei Clustern nicht mehr möglich. Daher wird alternativ mit k-Means++ und fünf Clustern als Vorgabe gearbeitet. Ein weiterer Vorteil von k-Means++ ist, dass keine Tage als Rauschen aus den Clustern herausfallen. Das Ergebnis zeigt Abb. 13. Die so gefundenen Cluster für den Kühlfall kann man wie folgt charakterisieren:

- Cluster 1: Vergleichsweise geringe Globalstrahlung, mittlere Außen- und Abwassertemperatur, wenig bis gar kein Regen
- Cluster 2: Vergleichsweise geringe Globalstrahlung, hohe Außen- aber geringe Abwassertemperatur, kein Regen

Cluster 3:Vergleichsweise geringe Globalstrahlung, geringe Außen- und Abwassertemperatur, viel Regen (Schlecht-Wetter Cluster)

Cluster 4:Hohe Globalstrahlung, hohe Außen- und Abwassertemperatur, kein Regen (Schön-Wetter Cluster)

Cluster 5:Mittlere Globalstrahlung, mittlere Außen- aber hohe Abwassertemperatur, wenig bis gar kein Regen

Für den Heizfall ergeben sich acht Cluster, wenn man das DBSCAN-Verfahren unter Berücksichtigung von $Cost_2$ und der EUKLIDISCHEN Distanz verwendet. Davon ausgehend wird wiederum mit k-Means++ geclustert. Es zeigt sich, dass die Vorgabe von 8 Clustern keine bessere Interpretierbarkeit liefert als die Vorgabe von sieben Clustern. Bei Vorgabe von sechs Clustern wird jedoch kein Unterschied mehr zwischen sonnigen kalten und warmen Tagen erkennbar. Daher werden sieben Cluster als Vorgabe gewählt (Abb. 14). Die so gefundenen Cluster für den Heizfall kann man wie folgt interpretieren:

Cluster 1:Mittlere bis hohe Globalstrahlung, niedrige Außentemperatur, niedrige Abwassertemperatur, kein bis wenig Niederschlag (kalte, sonnige Tage)

Cluster 2:Geringe Globalstrahlung, hohe Außen- und Abwassertemperatur, kein bis wenig Niederschlag (trübe Tage in der Übergangszeit ohne Regen)

Cluster 3:Geringe Globalstrahlung, niedrige Außentemperatur, niedrige Abwassertemperatur, kein bis wenig Niederschlag (kalte, trübe Tage)

Cluster 4:Wie Cluster 2, aber mit viel Niederschlag

Cluster 5:Sehr geringe Globalstrahlung, mittlere Außentemperatur, sehr niedrige Abwassertemperatur aufgrund von viel Niederschlag

Cluster 6:Wie Cluster 5, etwas höhere Globalstrahlung, vor allem weniger Niederschlag und dadurch höhere Abwassertemperatur

Cluster 7:Hohe Globalstrahlung, hohe Außentemperatur, mittlere Abwassertemperatur, kein Niederschlag (Schön-Wetter Cluster)

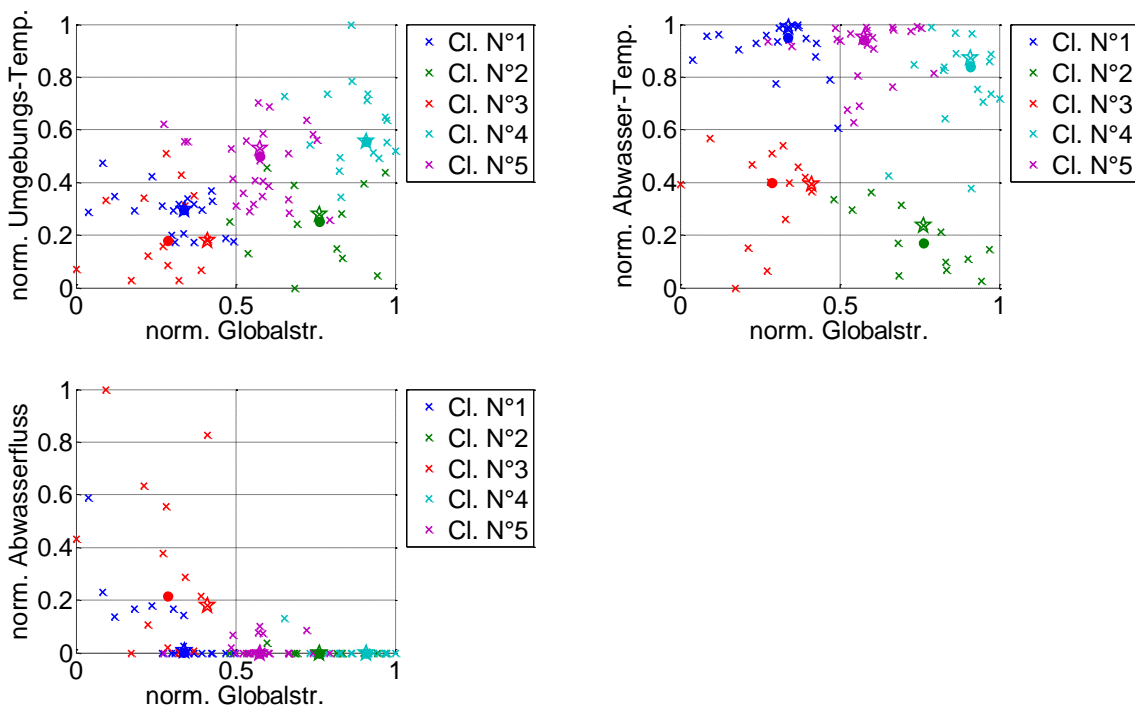


Abb. 13 Cluster bei Normierung des Datensatzes (Kühlfall, k-Means++, 5 Cluster, Euklidische Distanz)

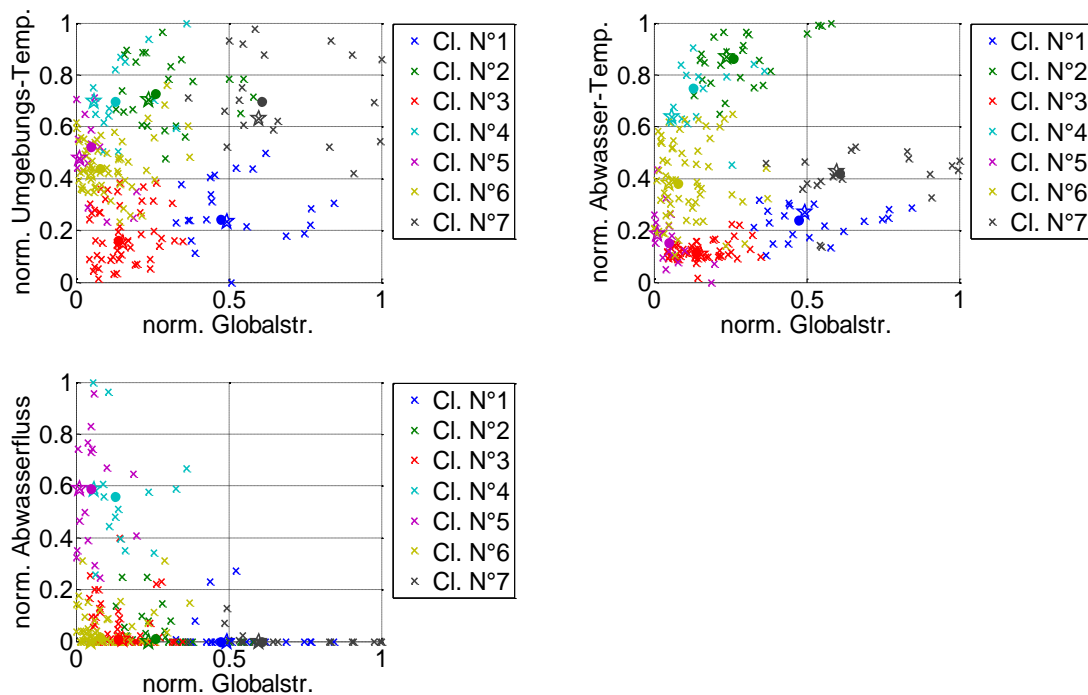


Abb. 14 Cluster bei Normierung des Datensatzes (Heizfall, *k*-Means++, 7 Cluster, Euklidische Distanz)

4.3 Hardware in the Loop (HiL) Test und Validierung des Simulationsmodells

Typtage lassen sich sehr gut nutzen, um Energiesysteme an Hardware-in-the-Loop Prüfständen repräsentativ zu testen. Insbesondere unter Einbeziehung von Extremtagen entsteht ein robuster Funktionstest. Die Daten solcher HiL-Tests lassen sich nutzen, um Simulationsmodelle zu validieren.

Im vorliegenden Fall konnte unter anderem das Simulationsmodell der Gas-Absorptionswärmepumpe verbessert werden, welche im untersuchten System zur Abwasserwärmenutzung zum Einsatz kommt. Eine erste Modellvalidierung erfolgte anhand eines einfachen Taktversuchs. Bei Typtag-Tests am Prüfstand zeigte sich, dass sich der Wärmeverlustkoeffizient im Heizkreis der Absorptionsmaschine während einer Ausschaltphase ändert. Grund ist ein Lüfter, der beim Takten der Wärmepumpe etwa gleich lange nachläuft wie die Lösungsmittelpumpe. Ist die Ausschaltphase kürzer bzw. gleich lang wie die Einschaltphase, so fällt der Fehler nicht auf (erste Validierung, siehe Abb. 15). Erst bei sehr geringen Lasten, wie sie auch in den Typtagen vorkommen, macht sich dieses Verhalten bemerkbar (optimierte Validierung, siehe Abb. 16).

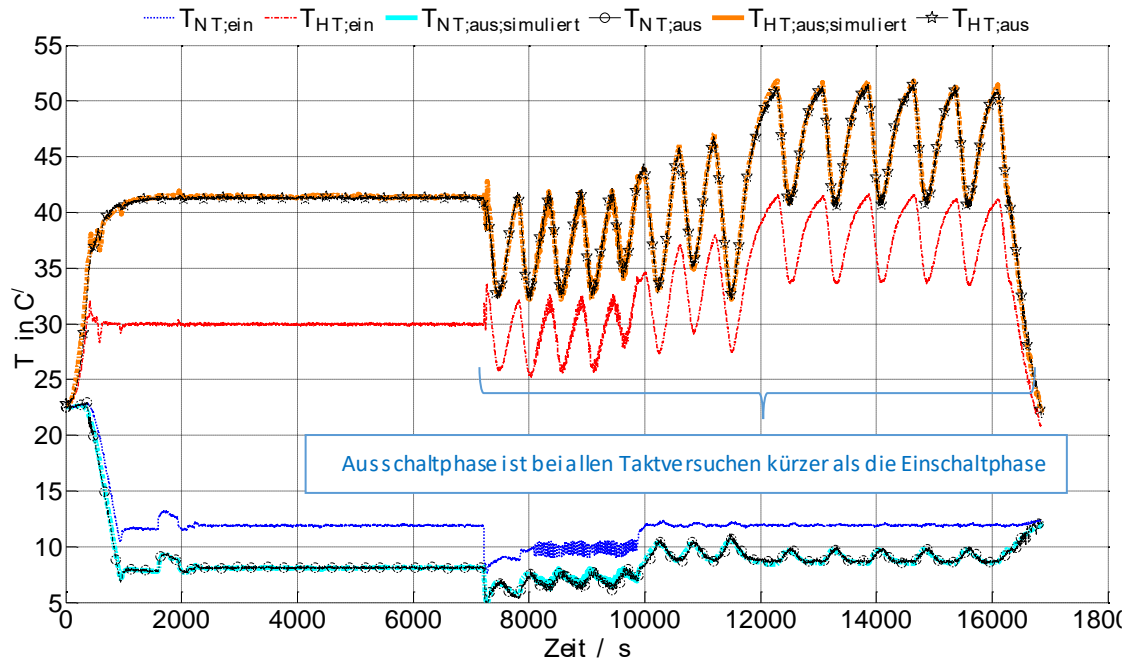


Abb. 15 Validierung der Gaswärmepumpe, altes Modell (konstanter Verlustkoeffizient bei Ausschaltphase): Dünne farbige Linien Eintrittstemperatur in Heizkreis (rot) und Kältekreis (blau); schwarze dünne Linien: gemessene Heiz- und Kältekreis-Austrittstemperaturen; dicke orangene / türkise Linien: simulierte Heiz- und Kältekreis-Austrittstemperaturen

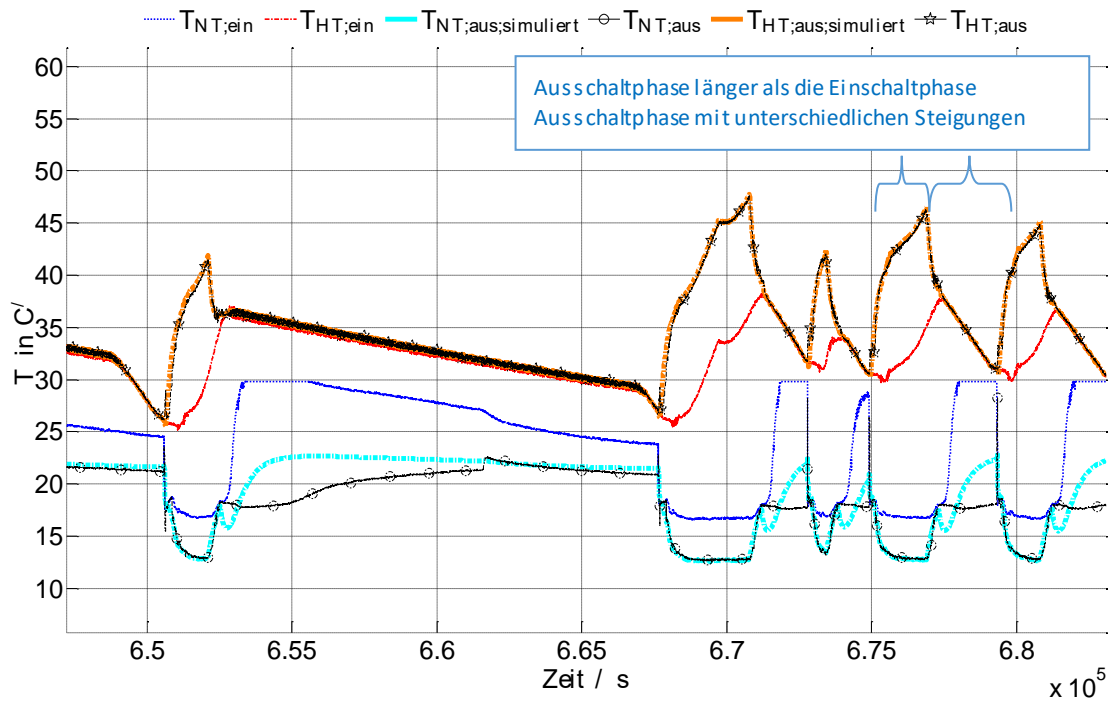


Abb. 16 Validierung der Gaswärmepumpe neues Modell (großer / kleiner Verlustkoeffizient während / nach Lüfternachlaufzeit → unterschiedliche Abkühlsteigungen im Heizkreis).

Anmerkung: Simulierte Temperaturen im Kältekreis weisen Über-/ Unterschwinger auf, da dort die Prüfstandpumpen nach der Nachlaufzeit der Lösungsmittelpumpe abgeschaltet werden, mit erneutem Einschalten der Pumpen stimmen die Temperaturen wieder gut überein.

4.4 Hochrechnung auf Jahresenergiemengen

Mit den oben bestimmten Typtagen nach den verschiedenen Clusteransätzen wurden exemplarisch für den Kühlfall mit den validierten Simulationsmodellen Simulationen durchgeführt und die Energiemengen entsprechend der Anzahl der Tage in einem Cluster (Clustergröße n_j) zu einer Gesamtenergiemenge für die Kühlperiode hochgerechnet. Diese Hochrechnung wird mit den Ergebnissen einer Simulation für alle 92 Tage der sommerlichen Kühlperiode verglichen. Das Resultat zeigt Abb. 17. Alle analysierten Hochrechnungen weichen deutlich von den Ergebnissen der Kühlperiodensimulation ab, auch unter Berücksichtigung einer 5% Toleranzgrenze. Dabei sind in Abb. 17 folgender Typtagansätze enthalten:

- „k-Means norm“: gemäß Abb. 13 (k-Means++, fünf Typtage, normierte Daten)
- max. Cluster Cosinus / Euklid“: gemäß Abb. 8 und Abb. 9 (DBSCAN, Cosinus bzw. Euklidische Distanz, maximale Clusteranzahl = 7 bzw. 10 Typtage, nicht normierte Daten)
- „max. Cluster Euklid Sort TU“: wie zuvor, jedoch mit Sortierung der Typtage nach der Außentemperatur
- „max. Cluster Euklid Sort Tage“: wie zuvor, jedoch mit Sortierung der Typtage nach der Abfolge im Kühlperiodenverlauf

Zur Anpassung der Hochrechnungen an die Simulationsergebnisse sind noch weitere Untersuchungen notwendig.

In der Literatur zum MAC SHEEP-Projekt [7] werden dabei folgende Anpassungen für Hochrechnungen beschrieben:

„The thermal capacity of the simulated floor heating system had to be reduced to the capacity of a radiator in order to avoid a high time lag between energy being charged into the floor and energy being emitted from the floor to the building air. Without this adaption, a significant transfer of heat delivered on one day to heat consumed in subsequent days of the test sequence created problems for the repeatability of the results of the whole test sequence“ [7]

Da eine solche Reduzierung der thermischen Trägheit des Gebäudes starke Auswirkungen auf das Taktverhalten und damit auf das energetische Verhalten einer Abwasser-Wärmepumpe haben kann, wurde in diesem Projekt auf eine derartige Anpassung (zunächst) verzichtet.

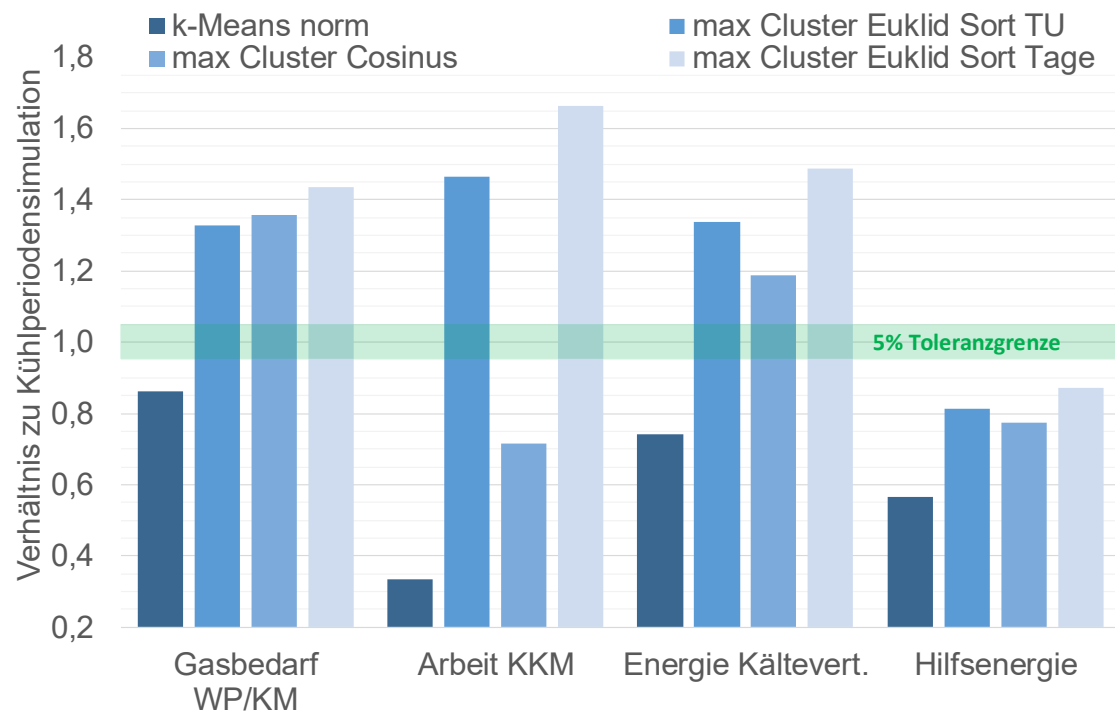


Abb. 17 Vergleich der hochgerechneten Energien aus Typtagen verschiedener Clusterverfahren mit der Simulation aller 92 Tage der sommerlichen Kühlperiode.

5 Fazit

Mit Clusteranalysen können repräsentative Tage zum dynamischen Test von Heiz-/ Kühlgeräten ausgewählt werden. In Kombination mit Extremtagen (z.B. heiß und hohe Globalstrahlung) ergibt sich ein robuster Typtage-Test. Mit Hilfe der gefundenen Typtage lässt sich das Betriebsverhalten des Systems in Simulationen und am Hardware-in-the-Loop Prüfstand aussagekräftig testen. Darüber hinaus lassen sich die Ergebnisse des Tests verwenden, um gut validierte Simulationsmodelle zu erstellen.

Mit einfachen Mitteln ist es aber nicht möglich, mit den in diesem Artikel gefundenen Typtagen Hochrechnungen zum Energiebedarf für die charakterisierten Zeiträume durchzuführen. Grund kann die Trägheit / Wärmekapazität des Gebäudes sein. So ergibt sich beispielsweise ein höherer Energiebedarf zur Kühlung, wenn man die Typtage nicht nach der Außentemperatur aufsteigend sortiert am Prüfstand vermisst oder simuliert, sondern die Außentemperatur erst an- und dann wieder absteigen lässt. Damit wird Energie der warmen Tage in die wieder kälteren Tage „verschleppt“. Je nach Abfolge der Typtage ergeben sich also unterschiedliche Energiemengen.

Unter Berücksichtigung der Clusterkosten haben sich für einen robusten Test zwischen fünf und sieben Cluster (bzw. Typtage) für Heiz und Kühlperiode als ausreichend gezeigt. Man sollte gefundene Clusterunterteilungen auf Plausibilität prüfen, wozu zweidimensionale Graphiken sinnvoll sind, welche die einzelnen Größen in Abhängigkeit einer anderen, immer gleichen Größe darstellen.

Zur Auswahl der Cluster hat es sich bewährt den Datensatz vorher zu normieren. Damit werden alle Einflussgrößen gleich stark bei der Clusterbildung mitberücksichtigt bzw. die Größe der absoluten

Wertebereiche der Einflussgrößen spielt keine Rolle mehr. Ohne Normierung dominierte im vorliegenden Falle vor allem die Globalstrahlung bei der Clusterbildung. Als Verfahren hat sich das k-Means++ Verfahren unter Verwendung einer EUKLIDischen Distanz bewährt. Das dichte-basierte DBSCAN Verfahren weist eine hohe Anzahl an Rauschpunkten auf, da bei Regen starke Streuungen auftreten. Nachteilig am k-Means++ Verfahren ist die Startwertabhängigkeit und die notwendige Vorgabe der Clusteranzahl, eine manuelle Prüfung der gefundenen Cluster nach Sinnhaftigkeit mit 2-D-Graphiken ist dann fast unumgänglich.

6 Ausblick

Clusterverfahren bieten eine gute Möglichkeit typische Tage zum Test von Energiesystemen auszuwählen. Die hier getesteten Verfahren sind DBSCAN und k-Means++, es existieren aber noch zahlreiche weitere Verfahren [14, 15]. Wetterdaten weisen in der Regel Cluster mit unterschiedlich starken Streuungen auf, daher ist das DBSCAN Verfahren nur mäßig erfolgreich, das OPTICS Verfahren [16] bietet die Möglichkeit der dichte-basierten Clusterbildung unter Berücksichtigung unterschiedlicher Dichten. Damit könnte der Nachteil des k-Means++ Verfahrens, die Vorgabe einer Clusterzahl, umgangen werden.

Clusterverfahren könnten auch dazu verwendet werden, um typische Jahreswetterdateien aus langjährigen Zeitreihen zu generieren. Des Weiteren wäre unter Berücksichtigung einer höheren Datenmenge das Auffinden von Typtagen leichter, da bei Clustern mit geringer Dichte dann die Möglichkeit ansteigt, dass ein typischer Tag dieses Clusters im Mittelpunkt dieses Clusters liegt.

Es besteht die Möglichkeit, dass mit Typtagen auf Gesamtenergiemengen für die charakterisierten Zeiträume hochgerechnet werden kann. Wie in Abschnitt 4.3 gezeigt, hängt die Güte der Hochrechnung (neben der Anzahl an Typtagen) auch von der Abfolge der Typtage ab. Weitere Untersuchungen könnten zeigen, wie viele Tage mindestens für eine Hochrechnung nötig sind und in welcher Abfolge sie stehen müssen. Auch wenn viele Typtage nötig sind, könnte man damit bei Prüfstandtests und aufwändigen Simulationen Zeit einsparen.

7 Literatur

- [1] Goebel, J.; Frank, L.; Adam, M.: Heizen und Kühlen mittels Abwasser-Gaswärmepumpen/-Kältemaschinen. 42. DKV-Tagung, Deutsche Kälte- und Klimatagung, 2015, Dresden.
- [2] Themenallianz Abwasserwärmenutzung: Markt und Branche AWN. Abrufdatum 16.02.17.
- [3] Müller, K. et al: Potenziale und technische Optimierung der Abwasserwärmenutzung 2013.
- [4] Haller, M. Y.; Haberl, R.; Persson, T.; Bales, C.; Kovacs, P.; Chèze, D.; Papillon, P.: Dynamic whole system testing of combined renewable heating systems – The current state of the art. In: Energy and Buildings 66 (2013), S. 667–77.
- [5] Hinterstocker, M.; Gobmaier, T.; Roon, S. v.; Roth, H.: Die Struktur der Verbraucherlast in Europa: Analyse und Synthese repräsentativer Typtage. In: Energiewirtschaftliche Tagesfragen 64 (2014) 9, S. 68–70.
- [6] VDI 4655: Referenzlastprofile von Ein- und Mehrfamilienhäusern für den Einsatz von KWK-Anlagen (2008).

- [7] Haberl, R.; et al.: Testing of combined heating systems for small houses: Improved procedures for whole system test methods 2015.
- [8] Aßfalg, J.; et al.: Knowledge Discovery in Databases I. Kapitel 5: Clustering.
URL: <http://www.dbs.ifi.lmu.de/Lehre/KDD/WS0910/skript/kdd-5-clustering.pdf>. Abrufdatum 26.04.2017.
- [9] Fu, L.; Medico, E.: FLAME, a novel fuzzy clustering method for the analysis of DNA microarray data. In: BMC bioinformatics 8 (2007), S. 3.
- [10] Gionis, A.; Mannila, H.; Tsaparas, P.: Clustering aggregation. In: ACM Transactions on Knowledge Discovery from Data 1 (2007) 1, S. 4.
- [11] Chang, H.; Yeung, D.-Y.: Robust path-based spectral clustering. In: Pattern Recognition 41 (2008) 1, S. 191–203.
- [12] Fränti, P.; et al.: Clustering datasets. URL: <http://cs.uef.fi/sipu/datasets/>. Abrufdatum 07.04.17.
- [13] Yarpiz: DBSCAN Clustering Algorithm 2015.
- [14] Dave, M.; Gianey, H.: Different clustering algorithms for Big Data analytics: A review: 2016 International Conference System Modeling & Advancement in Research Trends (SMART).
- [15] Rui Xu; Wunsch, D. C.: Clustering Algorithms in Biomedical Research: A Review. In: IEEE Reviews in Biomedical Engineering 3 (2010), S. 120–54.
- [16] Ankerst, M.; Breunig, M. M.; Kriegel, H.-P.; Sander, J.: OPTICS: Ordering Points to Identify the Clustering Structure: Proceedings of the 1999 ACM SIGMOD International Conference on Management of Data. New York, NY, USA 1999.

Einfluss des pH-Wertes von Anthocyan-Farbstoffen auf die elektrischen Eigenschaften von Farbstoffsolarzellen

Abstract: Farbstoffsolarzellen stellen eine günstige, leicht herstellbare Alternative zu herkömmlichen siliziumbasierten Solarzellen dar. Da ihre Produktion keine Reinraumbedingungen erfordert und sie aus ungiftigen Materialien bestehen können, lassen sie sich beispielsweise auch auf textile Oberflächen aufbringen und so in Bekleidung oder technischen Textilien nutzen, um z. B. ein Mobiltelefon oder andere kleine Verbraucher an einem Zelt oder einer Jacke aufzuladen. Eine andere interessante Anwendung sind beispielsweise energieautarke Sensoren, die in schwer zugänglichen Bereichen konventionell nur schwer zu betreiben sind. Solche Farbstoffsolarzellen enthalten neben leitfähigen Elektroden, einer Halbleiterschicht und einem Elektrolyten auch die namensgebenden Farbstoffe. Neben synthetischen, häufig rutheniumbasierten Farbstoffen, die teuer und größtenteils giftig sind, bieten sich hierfür in erster Linie Naturfarbstoffe an, die beispielsweise aus Hibiskusblüten gewonnen werden können. Die hierin zu findenden Anthocyane stellen zwar eine preiswerte und umweltfreundliche Alternative zu industriellen Farbstoffen dar, weisen jedoch auch geringere Wirkungsgrade auf, die zudem deutlich vom pH-Wert der Farbstofflösung abhängen. In diesem Artikel wird daher der Einfluss des pH-Wertes auf den Wirkungsgrad von Farbstoffsolarzellen mit Anthocyan-Lösungen dargestellt. Durch die Optimierung des pH-Wertes konnte der Wirkungsgrad um einen Faktor zwei verbessert werden.

1 Einleitung

Textile Materialien wie Vorhänge, Zelte, Markisen oder Architekturtextilien sind häufig großflächig der Sonne ausgesetzt. Sie könnten daher gut zur Gewinnung von Solarenergie genutzt werden (Abb. 1).



Abb. 1: Zelt mit Farbstoffsolarzellen zum Aufladen des Handys.

Idealerweise sollten Textilunternehmen selbst in der Lage sein, in solche Textilien direkt Solarzellen zu integrieren, um weitere zeit- und kostenintensive Arbeitsschritte zu vermeiden. Gleichzeitig sollten solche Solarzellen die typischen textilen Eigenschaften wie Drapierbarkeit, textile Optik und Haptik nicht mehr als notwendig verändern. Das reine Aufnähen einer nur wenig biegsamen Folien-Solarzelle auf Siliziumbasis ist daher unerwünscht.

Im Vergleich mit Silizium-Solarzellen bieten Farbstoffsolarzellen, nach ihrem Entdecker Michael Grätzel auch Grätzelzellen genannt, hier deutliche Vorteile [1]. Sie können ohne Reinraumbedingungen aus weniger reinen Materialien hergestellt werden, als es bei Silizium-Solarzellen der Fall ist, sind häufig preiswert und können aus vollständig ungiftigen Materialien bestehen, während Silizium-Solarzellen teilweise hochgiftige Materialien enthalten [2]. Damit sind sie grundsätzlich für die Integration in textile Flächen geeignet [3].

Der elektrochemische Prozess, der in ihnen abläuft, unterscheidet sich von dem Wirkungsmechanismus herkömmlicher siliziumbasierter Solarzellen (Abb. 2).

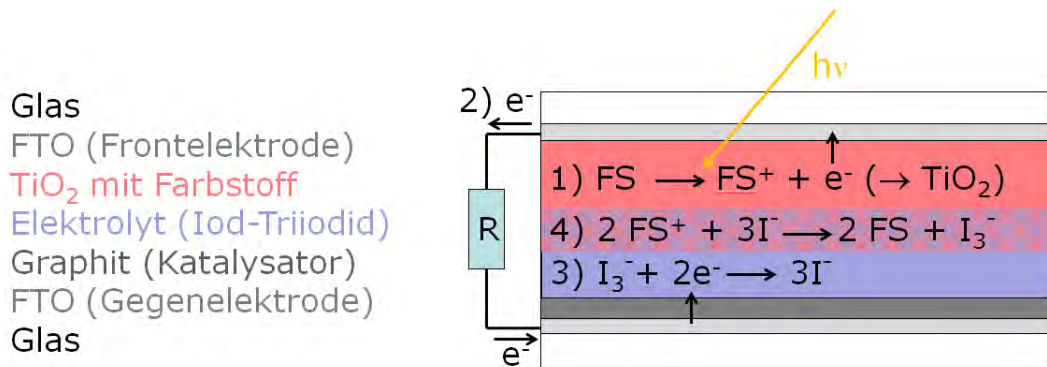


Abb. 2: Schema der elektrochemischen Vorgänge in einer Farbstoffsolarzelle. Nach [4], modifiziert.

Zunächst wird ein Photon absorbiert, das ein Farbstoffmolekül („FS“ in Abb. 2) anregt. Aus diesem angeregten Zustand heraus wird ein Elektron in das Leitungsband des Halbleiters – z. B. TiO₂ – injiziert, wobei ein Farbstoff-Kation zurückbleibt (Prozess 1 in Abb. 2). Dieses Elektron wird nun durch die TiO₂-Schicht und die Elektrode zu einem externen Verbraucher weitergeleitet und von dort weiter zu Gegenelektrode (Prozess 2). Anschließend wird das Elektron, unterstützt durch die Katalysatorschicht auf der Gegenelektrode, wieder in die Zelle geleitet und rekombiniert hier mit den Akzeptoren im Elektrolyten (Prozess 3). Zuletzt reduziert der Elektrolyt das Farbstoff-Kation zu seinem neutralen Grundzustand (Prozess 4), womit der Kreislauf geschlossen ist [5].

Alle genannten Schichten innerhalb solcher Farbstoffsolarzellen müssen – besonders in Hinblick auf die speziellen Anforderungen textilbasierter Zellen – optimiert werden, wozu es in der Literatur viele Ansätze gibt. Zur Verfestigung des Elektrolyten, der in flüssiger Form nicht in einem Textil fixiert werden könnte, wurde beispielsweise vorgeschlagen, ihn mit Polyethylenoxid und Cellulose-Nanokristallen [6] oder Chitosan zu gelieren [7]. Alternativ wurde Carrageen (Hydrokolloide, die aus Rotalgen extrahiert werden) oder Cellulose als mögliche Matrix beschrieben, in die ein flüssiger Elektrolyt (meist Lugol'sche Lösung bzw. Iod-Kaliumiodid) eingebettet wird [8,9].

Auch für die Halbleiterschicht gibt es verschiedene Lösungsansätze, wobei für textilbasierte Anwendungen stets berücksichtigt werden muss, dass TiO₂ als häufigster Halbleiter einen Sinterschritt bei relativ hohen Temperaturen benötigt, der in vielen Fällen das Textil schädigt oder zerstört [10-15].

Die Wahl des Farbstoffes spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Steigerung des Wirkungsgrades von Farbstoffsolarzellen. Rutheniumbasierte Farbstoffe ermöglichen hohe Wirkungsgrade, sind jedoch meist giftig und teuer und damit nicht für die Integration in textilbasierte Farbstoffsolarzellen geeignet. Natürliche Farbstoffe weisen diese Nachteile nicht auf, können dafür aber schnell degradieren. Dennoch werden vor allem Anthocyane häufig für Farbstoffsolarzellen genutzt. Aus sauren Lösungen heraus weisen sie eine verbesserte Langzeitstabilität auf [7, 16-20]. Anthocyane für Farbstoffsolarzellen können beispielsweise aus Rotkohl [21,22], Himbeeren, Trauben, Hibiskus [23]

oder dem Rambutanbaum [24] gewonnen werden; mit ihnen wurden bereits Wirkungsgrade bis etwa 3 % erreicht.

In diesem Artikel wird die pH-Abhängigkeit des Wirkungsgrades von Farbstoffsolarzellen untersucht, die mit Anthocyanen hergestellt wurden. Zum Vergleich werden die Absorptionsspektren von einigen anderen Farbstoffen gezeigt.

2 Experimentelles

Zur Herstellung der Farbstoffsolarzellen wurden als Gegenelektroden FTO-beschichtete Glasplatten von Man Solar genutzt. Diese wurden mit Isopropylalkohol gereinigt, um Klebstoffreste zu entfernen (Abb. 3a), mit destilliertem Wasser gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurde mit weichem Bleistift eine Graphit-Schicht aufgetragen (Abb. 3b).

Um den Einfluss aller zusätzlichen Parameter möglichst gering zu halten, wurden für die hier beschriebenen Versuche keine eigenen TiO_2 -Beschichtungen durchgeführt, sondern die ebenfalls von Man Solar erhältlichen TiO_2 -beschichteten FTO-Gläser als Frontelektroden genutzt (Abb. 3c). Diese wurden jeweils für 24 Stunden in verschiedene Farbstofflösungen getaucht (Abb. 3d) und anschließend mit destilliertem Wasser gewaschen, um nicht adsorbierte Farbstoffreste zu entfernen (Abb. 3e). Auch sie wurden bei Raumtemperatur getrocknet.

Zur Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Farbstofflösung wurden zunächst 15 g getrocknete Hibiskusblüten zermörsert, zu 750 ml destilliertem Wasser hinzugegeben und beim Raumtemperatur für 30 min ziehen gelassen. Anschließend wurde der Tee-Extrakt gefiltert. Die Farbstofflösung hatte einen pH-Wert von 2,3. Weitere pH-Werte wurden durch Zugabe von 0,1-molarer bzw. 0,01-molarer Salzsäure oder 0,5-molarer bzw. 0,01-molarer Natronlauge erzeugt.

Beim Zusammenbau der Zellen wurden beide Elektroden so aufeinandergelegt, dass sie an jeweils einer schmalen Seite etwas überstanden, um die spätere Kontaktierung zur Messung zu ermöglichen. Sie wurden mit durchsichtigem Klebeband fixiert. Danach wurden von beiden schmalen Seiten aus je ein Tropfen Elektrolyt hinzugegeben, der sich durch die Kapillarwirkung zwischen den beiden Elektroden verteilte (Abb. 3f). Hierzu wurde eine Iod-Kaliumiodid-Lösung von Man Solar verwendet.

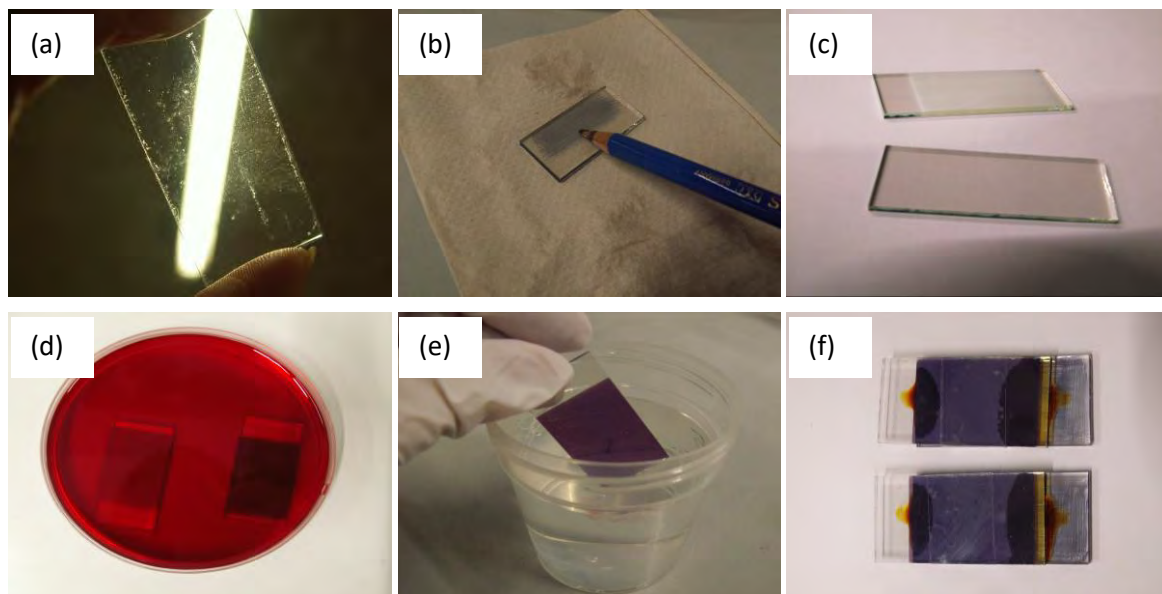


Abb. 3: Verschiedene Schritte im Herstellungsprozess glasbasierter Farbstoffsolarzellen.

Zur Einstellung der pH-Werte der Lösungen wurde ein pH-Meter „pH 3310“ von WTW genutzt.

Alle elektrischen Messungen wurden mit Digitalmultimetern Fluke 45 und einer Widerstandsdekade durchgeführt. Zur Beleuchtung der Zellen wurde eine Tageslichtlampe mit einer Farbtemperatur von 3000 K genutzt, die Beleuchtungsstärke entsprach 1000 W/m^2 . Dies entspricht bei einer effektiven Fläche der Farbstoffsolarzellen von $5,9 \text{ cm}^2$ einer eingestrahlten Lichtleistung von 590 mW.

3 Ergebnisse und Diskussion

Abb. 4 zeigt das Absorptionsspektrum von gesintertem TiO_2 mit einem Maximum zwischen 300 nm und 400 nm. Die maximale Emission des Sonnenspektrums liegt jedoch bei etwa 500 nm. Um das einfallende Sonnenlicht besser zu nutzen, wird die TiO_2 -Schicht gefärbt. Hierzu können beispielsweise verschiedene anthocyanhaltige Tees genutzt werden oder auch Farbstoffe wie Carmin oder der Ruthenium-Farbstoff N712 (Abb. 4, rechts). Die hier dargestellten Spektren wurden an verdünnten Farbstofflösungen gemessen, da die Originallösungen zu hohe und damit nicht mehr messbare Absorbanzen zeigen. Relevant ist daher hier nicht die absolute Höhe der Maxima, sondern ihre Lage.

Beide Tees zeigen einen ähnlichen spektralen Verlauf, wobei der Hibiskustee in Relation zum UV-Maximum bei etwa 300 nm ein stärker ausgeprägtes Maximum im Sichtbaren (bei etwa 520 nm) aufweist. Der N712 verfügt über ein weiteres Maximum, ist wegen seines hohen Preises jedoch nur als Benchmark sinnvoll zu nutzen. Zudem ist Ruthenium ein Schwermetall, das nicht in textilen Solarzellen genutzt werden sollte. Interessanter ist Carmin, ein aus Cochenilleschildläusen gewonnener und seit Jahrhunderten für die Textilfärbung genutzter Farbstoff. Es ist ungiftig und zeigt in einem breiten Bereich um 500 nm herum ein ausgeprägtes Maximum und wäre daher ein guter Kandidat für Farbstoffsolarzellen, kann jedoch aufgrund seines hohen Preises ebenfalls nur als Benchmark genutzt werden. Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beruhen daher auf Hibiskustee als Farbstoff.

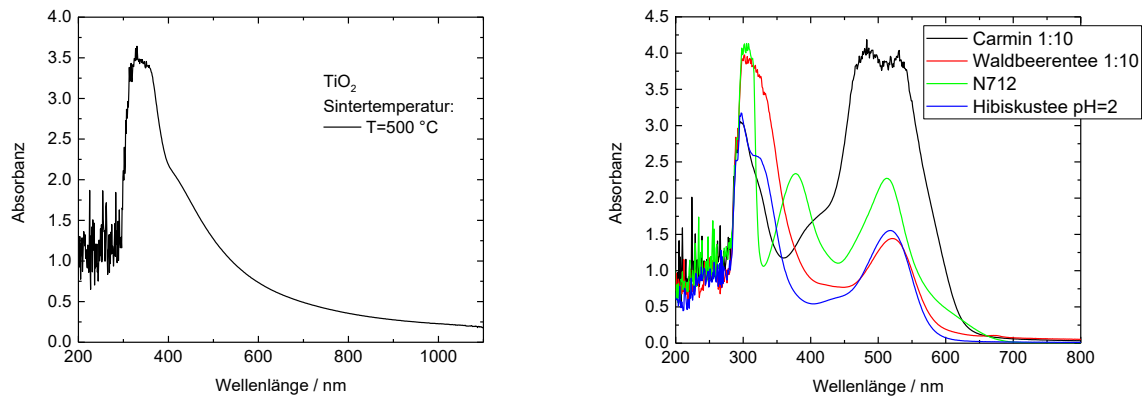


Abb. 4: Vergleich der Absorptionsspektren von TiO_2 (links) und verschiedenen Farbstoffen (rechts).

Wird nun eine TiO_2 -beschichtete Glasplatte in eine Farbstofflösung getaucht, so sieht man während des Färbeprozesses, dass die dunkelrote Farbstofflösung auf dem TiO_2 eine lilafarbene Färbung erzeugt. Diese Farbveränderung ist verbunden mit einer langsamen zeitlichen Veränderung des pH-Wertes der Farbstofflösung (Abb. 5), die über mehr als einen halben Tag verläuft. Beides lässt sich durch Reaktionen mit der TiO_2 -Schicht erklären, die an der Oberfläche als Ti-OH vorliegt und bei pH-Werten unter 5 positiv geladen ist [25]. Gleichzeitig kann man sich vorstellen, dass unterschiedliche Berichte in der Literatur über die idealen Färbedauern auf solchen Veränderungen des pH-Wertes beruhen, die über die vollständige Ausbildung einer Monolage Farbstoff auf dem TiO_2 hinaus den Wirkungsgrad der Farbstoffsolarzelle beeinflussen mögen.

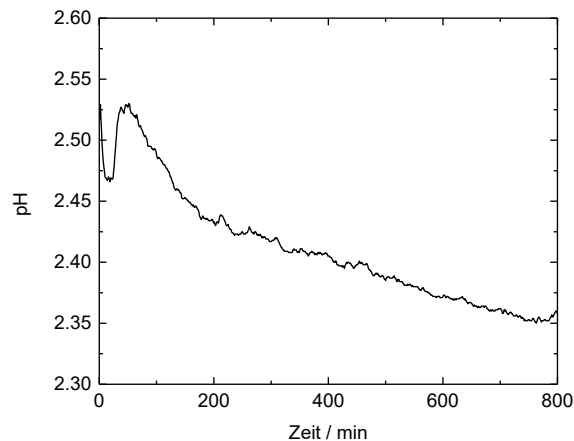


Abb. 5: Zeitlicher Verlauf des pH-Wertes einer Farbstofflösung während des Färbeprozesses.

Nach dem Färben wurden Absorptionsspektren der auf TiO_2 -Oberflächen adsorbierten Farbstoffe aufgenommen. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse, in denen die Spektren des reinen TiO_2 (vgl. Abb. 4 links) bereits als Untergrund abgezogen wurden, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen.

Man erkennt deutlich eine Verschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich der pH2-Kurve gegenüber der reinen Farbstofflösung um etwa 30 nm, entsprechend der oben erwähnten Veränderung des Farbeindrucks beim Färbeprozess. Dieser Effekt tritt auch bei den anderen pH-Werten bis etwa pH6 auf [20]. Genau wie bei den Untersuchungen der Farbstofflösungen [20] erkennt man auch hier, dass das Maximum im Sichtbaren mit zunehmendem pH-Wert stark abnimmt und ab pH7 verschwindet. Dies legt nahe, dass möglichst niedrige pH-Werte – idealerweise bis zu pH3 – für die Herstellung der Anthocyan-Farbstoffe für Farbstoffsolarzellen genutzt werden sollten.

Ein weiterer interessanter Effekt, der hier zu erkennen ist, bezieht sich auf die TiO_2 -Schicht. In den für höhere pH-Werte gemessenen Kurven treten durch die Subtraktion der TiO_2 -Absorbanz negative Werte auf, die physikalisch nicht sinnvoll sind. Offensichtlich wird die TiO_2 -Schicht selbst durch den Färbeprozess nicht nur chemisch (wie oben beschrieben), sondern auch bezüglich ihrer optischen Eigenschaften verändert oder teilweise aufgelöst. Auch dieser Aspekt muss bei der Auswahl der idealen pH-Werte für die Farbstofflösung berücksichtigt werden.

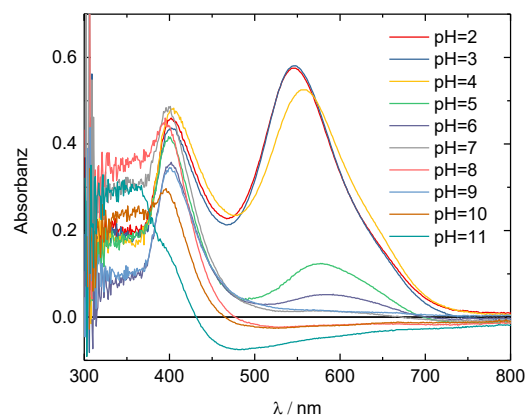


Abb. 6: pH-Abhängigkeit der Absorptionsspektren von gefärbten TiO_2 -Schichten.

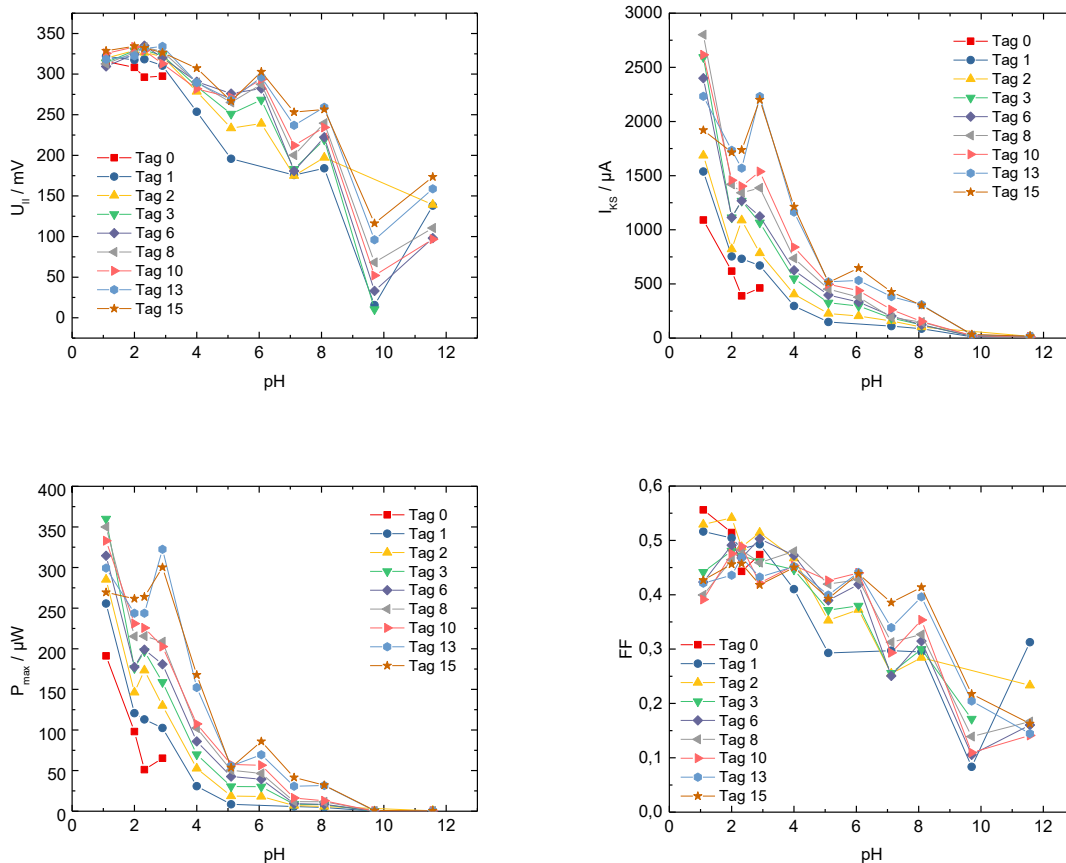


Abb. 7: pH-abhängige Leerlaufspannungen (oben links) und Kurzschlussströme (oben rechts) sowie Maximalleistungen (unten links) und Füllfaktoren (unten rechts).

Misst man nun die elektrischen Eigenschaften der Farbstoffsolarzellen, so erkennt man eine deutliche Abhängigkeit der Leerlaufspannungen und Kurzschlussströme vom pH-Wert der Farbstofflösung (Abb. 7). Von einigen Ausreißern abgesehen, findet man für die Leerlaufspannungen (Abb. 7, oben links) für kleine pH-Werte zunächst konstante und dann sinkende Werte für alle Tage, an denen die Zellen untersucht wurden. Eine noch stärkere pH-Abhängigkeit weisen die Kurzschlussströme (Abb. 7, oben rechts) auf, die zwischen pH 1 und pH 5 rapide sinken und danach sehr gering sind, bis sie ab pH 9,7 vollständig verschwinden.

Demzufolge zeigen auch die Maximalleistungen eine signifikante Abhängigkeit vom pH-Wert (Abb. 7, unten links). Der Füllfaktor dagegen (Abb. 7, unten rechts) weist erwartungsgemäß eine ähnliche Abhängigkeit vom pH-Wert auf wie die Leerlaufspannung.

Da die Zeitabhängigkeit in diesen Graphen nicht ausreichend deutlich wird, sind in Abb. 8 P-U-Kurven aufgetragen, die für zwei niedrige pH-Werte an verschiedenen Tagen gemessen wurden. Hierbei fällt zunächst auf, dass sich die Farbstoffsolarzellen in Abhängigkeit von der Zeit deutlich verändern. Dies gilt auch für alle anderen untersuchten pH-Werte.

Interessanterweise findet man die maximalen Leistungen jedoch nicht immer direkt nach der Herstellung, sondern bei unterschiedlichen Zellen zu unterschiedlichen Zeitpunkten – hier beispielsweise für einen pH-Wert von 1,1 am dritten Tag und für einen pH-Wert von 2,9 etwa am 13. Tag. Der Vergleich aller Zellen zeigt, dass alle Zellen ab pH 2,0 erst nach rund einer Woche die Maximalwerte erreichen; für höhere pH-Werte nehmen die Maximalleistungen bis zum 15. Tag stetig zu. Daher sind weitere Untersuchungen dieses Effekts notwendig, um zu vermeiden, dass die

Optimierung des Farbstoffs nur in Hinblick auf die ersten Tage nach der Herstellung der Zelle durchgeführt wird und mögliche positive Langzeiteffekte bei höheren pH-Werten übersehen werden.

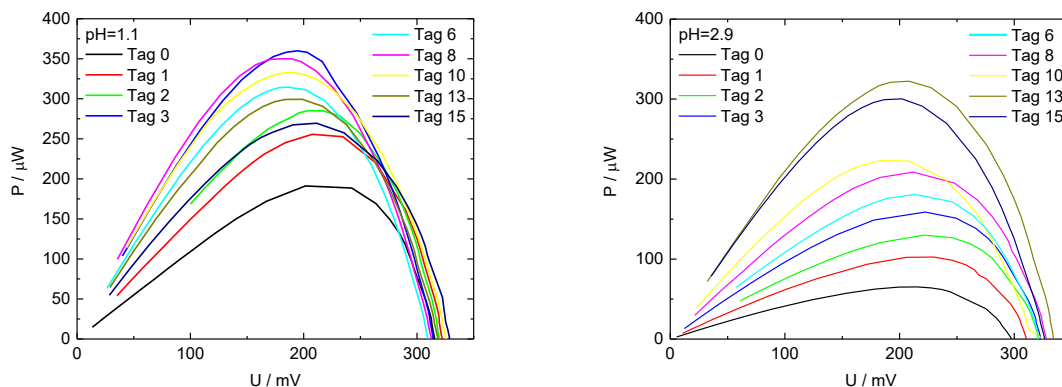


Abb. 8: Zeitabhängige P-U-Spektren für die bei pH 1,1 und pH 2,9 gefärbten Zellen.(Tag 6 noch korrigieren)

Zusammenfassung

In einem aktuellen Projekt werden Farbstoffsolarzellen speziell für die Anwendung auf textilen Flächen – d. h. ohne giftige oder teure Materialien – optimiert. Hier dargestellt ist der Einfluss des pH-Wertes einer Farbstofflösung aus Anthocyanen auf die elektrischen Werte von Farbstoffsolarzellen in Abhängigkeit von der Zeit. Dabei zeigt sich zum einen, dass niedrige pH-Werte die erreichbare Maximalleistung signifikant erhöhen. Gleichzeitig weisen Zellen, in denen Farbstofflösungen mit höherem pH-Wert eingesetzt werden, jedoch eine weniger starke Abnahme der Effizienz mit der Zeit auf. In den nächsten Versuchen wird das Wechselspiel dieser beiden Parameter für Anthocyane und andere Naturfarbstoffe untersucht werden.

Literatur/Quellen

- [1] O'Regan, B. and Grätzel, M.: A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. In: Nature 353 (1991), 737–740.
- [2] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., Pettersson, H. : Dye-sensitized solar cells. In: Chem. Rev. 110 (2010), 6595-6663.
- [3] Loewenstein, T., Rudolph, M., Mingebach, M., Strauch, K., Zimmermann, Y., Neudeck, A., Sensfuss, S., Schlettwein, D.: Textile-compatible substrate electrodes with electrodeposited ZnO – a new pathway to textile-based photovoltaics. In: Chem. Phys. Chem. 11 (2010), 783-788.
- [4] Herrmann, A., Fiedler, J., Ehrmann, A., Grethe, T., Schwarz-Pfeiffer, A.: Strides towards textile based dye sensitized solar cells. In: Proc. of Aachen-Dresden Int. Textile Conf., Aachen 2015.
- [5] Macht, B.: Degradationsprozesse in $\text{Ru}(\text{bpc})_2(\text{NCS})_2$ -sensibilisierten Farbstoffsolarzellen auf Titandioxidbasis. Dissertation, FU Berlin 2003.
- [6] Willgert, M., Boujemaoui, A., Malmström, E., Constable, E. C., Housecroft, C. E.: Copper-based dye-sensitized solar cells with quasi-solid nano cellulose composite electrolytes. In: RSC Advances 6 (2016), 56571-56579.
- [7] Buraidah, M. H., Teo, L. P., Yusuf, S. N. F., Noor, M. M., Kufian, M. Z., Careem, M. A., Majid, S. R., Taha, R. M., Arof, A. K.: $\text{TiO}_2/\text{Chitosan-NH}_4^+(\text{I}_2)$ -BMII-based dye-sensitized solar cells with anthocyanin dyes extracted from black rice and red cabbage. In: International Journal of Photoenergy 2011 (2011), 273683.

- [8] Bella, F., Mobarak, N. N., Jumaah F. N., Ahmad, A.: From seaweeds to biopolymeric electrolytes for third generation solar cells: an intriguing approach. In: *Electrochimica Acta* 151 (2015), 306-311.
- [9] Chiappone, A., Bella, F., Nair, J. R., Meligrana, G., Bongiovanni, R., Gerbaldi, C.: Structure-performance correlation of nanocellulose-based polymer electrolytes for efficient quasi-solid DSSCs. In: *ChemElectroChem* 1 (2014), 1350-1358.
- [10] Kingery, W. D., Bowen, H. K., and Uhlmann, D. R.: *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, Academic Press, New York (1976).
- [11] Jung, S. and Kim, J. H.: Sintering characteristics of TiO₂ nanoparticles by microwave processing. In: *Korean J. Chem. Eng.* 27 (2010), 645-650.
- [12] Pichot, F., Pitts, J. R., and Gregg, B. A.: Low-temperature sintering of TiO₂ colloids: application to flexible dye-sensitized solar cells. In: *Langmuir* 16 (2000), 5626-5630.
- [13] Schattauer, S., Reinhold, B., Albrecht, S., Fahrenson, C., Schubert, M., Janietz, S., Neher, D.: Influence of sintering on the structural and electronic properties of TiO₂ nanoporous layers prepared via a non-sol-gel approach. In: *Colloid. Polym. Sci.* 290 (2012), 1843-1854.
- [14] Sommeling, P. M., Späth, M., Kroon, J., Kinderman, R., van Roosmalen, J.: Flexible dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. In: *Proc. of the 16th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Glasgow, United Kingdom*, pp. 67-71 (2000).
- [15] Juhász Junger, I., Homburg, S. V., Grethe, T., Herrmann, A., Fiedler, J., Schwarz-Pfeiffer, A., Blachowicz, T., Ehrmann, A.: Examination of the sintering process-dependent properties of TiO₂ on glass and textile substrates. In: *J. Photon. Energy* 7 (2017), 015001.
- [16] Aishah, B., Nursabrina, M., Noriham, A., et al.: Anthocyanins from hibiscus sabdariffa, melastoma malabathricum and ipomoea batatas and its color properties. In: *International Food Research Journal* 20 (2013), 827-834.
- [17] Rakkimuthu, R., Palmurugan, S., Shanmugapriya, A.: Effect of temperature, light, pH on the stability of anthocyanin pigments in cocculus hirsutus fruits. In: *Int. J. Multidiscip. Res. Mod. Educ.* 2 (2016), 2454-6119.
- [18] Oancea, S., Drăghici, O.: pH and thermal stability of anthocyanin-based optimised extracts of Romanian red onion cultivars. In: *Czech J Food Sci* 31 (2013), 283-291.
- [19] Ibrahim, U. K., Muhammad, I. I., Salleh, R. M.: The effect of pH on color behavior of brassica oleracea anthocyanin. In: *J. Appl. Sci.* 11 (2011), 2406-2410.
- [20] Juhász Junger, I., Homburg, S. V., Meissner, H., Grethe, T., Schwarz-Pfeiffer, A., Herrmann, A., Fiedler, J., Blachowicz, T., Ehrmann, A.: Influence of the pH value of anthocyanins on the electrical properties of dye-sensitized solar cells. In: *AIMS Energy* 5 (1017), 258-267.
- [21] Li, Y., Ku, S. H., Chen, S. M., Ali, M. A., AlHemaid, F. M. A.: Photoelectrochemistry for red cabbage extract as natural dye to develop a dye-sensitized solar cells. In: *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013), 1237-1245.
- [22] Gokilamani, N., Muthukumarasamy, N., Thambidurai, M., Ranjitha, A., Velauthapillai, D.: Utilization of natural anthocyanin pigments as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. In: *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 66 (2013), 212-219.
- [23] Alhamed, M., Issa, A. S., Doubal, A. W.: Studying of natural dyes properties as photo-sensitizer for dye sensitized solar cells (DSSC). In: *J. Electron. Dev.* 16 (2012), 1370-1383.
- [24] Kumara, N. T. R. N., Ekanayake, P., Lim, A., Iskandar, M., Ming, L. C.: Study of the enhancement of cell performance of dye sensitized solar cells sensitized with nephelium lappaceum (F: Sapindaceae). In: *Journal of Solar Energy Engineering* 135 (2013), 031014.
- [25] Pagel, R.: *Laserpulsinduzierte Deaggregation von TiO₂-Nanopartikeln in wässriger Suspension*, Dissertation, FU Berlin 2006.

Hebung ungenutzter Potentiale: Stoffkreislaufschließungen – Fallbeispiel zur Berücksichtigung anthropogener Stoffe im Biogasbereich

Abstract: Der beschlossene Ausstieg aus der Kernenergie und das angestrebte Ziel, bis 2050 den Bruttostromverbrauch zu 80% aus regenerativen Quellen abzudecken, machen es erforderlich, Strom- und Wärmeenergie auch in Zukunft zunehmend aus Biomasse zu gewinnen. Der Anteil an zurzeit wenig genutzten Reststoffen soll hierbei stetig zunehmen. Angestrebt werden soll eine Kaskadennutzung der angebauten nachwachsenden Rohstoffe. Neben Reststoffen, die bei der Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln etc. anfallen, ist Gülle ein wichtiger Energieträger, welcher auch jetzt schon vom Gesetzgeber gefördert wird. Allerdings kann Gülle mit Arzneimitteln, wie Antibiotika aber auch mit Bestandteilen von Veterinärdesinfektionsmitteln (z.B. Quaternäre Ammoniumverbindungen) belastet sein. Diese überstehen den anaeroben Gärprozess und können über die Gärreste in die Umwelt gelangen. Darüber hinaus können Betriebsstörungen der Biogasanlagen durch diese Stoffe hervorgerufen werden. In der vorliegenden Studie wurden die gängigsten QACs auf ihre biologische Aktivität im anaeroben Milieu getestet. Es zeigt sich, dass vor allem die beteiligten Archeen gehemmt werden können, wohingegen die acidogenen und acetogenen Bakterien kaum beeinflusst werden. Zur Erfassung dieser Effekte sowie zur Aufklärung der Wirkmechanismen wurden Analysen der flüchtigen organischen Säuren (FOS) herangezogen.

1 Einführung

Traditionelle Energieträger wie Erdgas, Kohle und Kernenergie decken ca. 70 % der Bruttostromerzeugung in Deutschland ab. Die übrigen 30 % werden durch neue Techniken aus dem Sektor der erneuerbaren Energien abgedeckt. Spitzenreiter ist hier die Windkraft mit 12,3% gefolgt von der Energiegewinnung aus Biomasse mit 7,9 % (siehe Abbildung 1) [1]. Durch den beschlossenen Ausstieg aus der Kernenergie und das angestrebte Ziel, bis 2050 den Bruttostromverbrauch zu 80 % aus regenerativen Quellen abzudecken, werden konventionelle Energieträger mehr und mehr an Bedeutung verlieren [2]. Eine zentrale Rolle bei der Versorgung durch erneuerbare Energien soll die Offshore-Windenergie erhalten. Diese soll bereits 2020 auf 6500 Megawatt (MW) und bis 2030 auf 15000 MW ausgebaut werden. Dies ist gesetzlich im Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG) von 2017 festgelegt [3]. Offshore Windparks zeichnen sich durch eine hohe Windstabilität also auch um eine höhere Windstärke aus. Zusätzlich besitzen Offshore-Windparks eine hohe Akzeptanz in der Bevölkerung.

Die Erzeugung von Strom- und Wärmeenergie aus Biomasse wird in der heutigen Form erst seit 25 Jahren betrieben und hat seitdem stetig zugenommen. Der rasante Anstieg der nationalen Biogasanlagen ist vor allem auf die hohe Förderung in den letzten Jahren zurückzuführen, welche stark zurückgefahren wurde. Allerdings sollen gemäß EEG-2017 auch hier weitere Anlagen gefördert werden. Bis 2022 sollen neue Anlagen mit einer Geamtkapazität von 1150 MW entstehen [4]. Biogas und Biomasse zeichnen sich als hervorragender Energiespeicher aus und ermöglichen es, Schwankungen aus Windenergie und Photovoltaik auszugleichen und werden daher eine sehr wichtige Rolle im zukünftigen Energiemix in Deutschland spielen. Energiepflanzen wie Mais sollen dabei abnehmende Bedeutung erlangen, um sowohl den ökologischen als auch den gesellschaftlichen Folgen entgegen-

zuwirken. Gesetzlich ist dies schon jetzt in Ansätzen geregelt. Neu zugelassene Biogasanlagen dürfen höchstens 50 %, und ab 2021 höchstens 44 % Masseanteil an Getreidekorn oder Mais verwenden [5]. Der Anteil an zurzeit wenig genutzten Reststoffen soll hierbei stetig zunehmen. Angestrebt werden sollte eine Kaskadennutzung der angebauten nachwachsenden Rohstoffe. Neben Reststoffen, die bei der Herstellung und Verarbeitung von Nahrungsmitteln etc. anfallen, ist Gülle ein wichtiger Energieträger, welcher auch jetzt schon vom Gesetzgeber gefördert wird (23,14 Cent/kWh gegenüber 13,05-14,88 Cent/kWh bei Mais z.B.) [6].

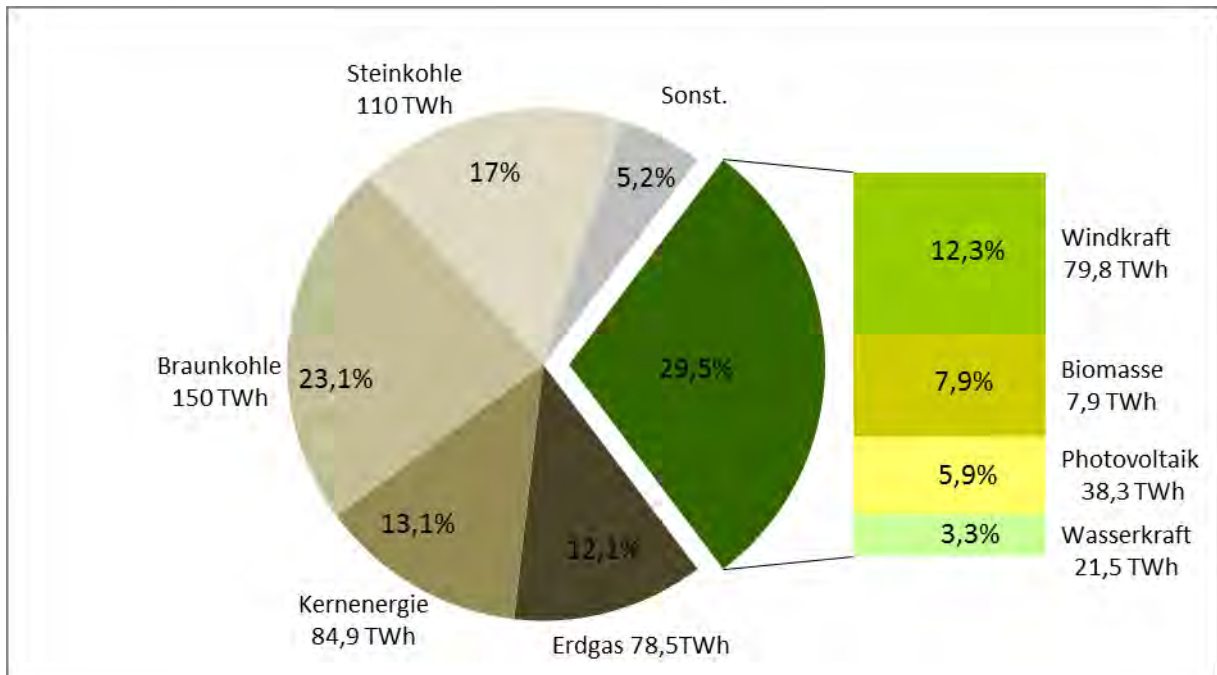


Abb. 1: Anteil der Energieträger gemessen an der Bruttostromerzeugung in Deutschland 2016 mit einer Gesamtstromerzeugung von 648 TWh

Sowohl Gülle aber auch klassische Substrate wie Mais oder organische Reststoffe können durch anthropogene Verunreinigungen belastet sein und somit den anaeroben Biogasprozess stören. Beim Beispiel Mais sind diese anthropogenen Stoffe vor allem Pestizid-Rückstände. Kritisch sind hier besonders Pestizide welche beim Sikkationsverfahren (Vorernteverfahren) Anwendung finden. Hierbei werden Pestizide bis zu 7 Tage vor der Ernte auf Teilflächen der Felder ausgebracht. Da hierdurch der Erntevorgang erleichtert wird, wurde dies in der Vergangenheit gelegentlich angewendet um den Erntezeitpunkt zeitlich zu bestimmen. Dies ist in Deutschland allerdings verboten [7]. Besonders in der Kritik steht hier das Pestizid Glyphosat. Hohe Befunde von Glyphosat in Futtermitteln von 0,4-0,9 mg Glyphosat/kg in Deutschland zeigen, dass wahrscheinlich die Anwendung des Vorernteverfahrens dazu führt das beachtliche Mengen Glyphosat auf dem Erntegut zurückbleiben und somit in die Biogasanlage gelangen können [8].

Des Weiteren können durch Gülle, welche bei der Massentierhaltung anfällt, Arzneimittel, darunter insbesondere Antibiotika, in den anaeroben Gärprozess gelangen. Erhebungen des österreichischen Umweltbundesamtes haben Antibiotikarückstände in Gülle von bis zu 770 mg/kg (TS) und im Gärrest von 24 mg/kg (TS) festgestellt. Darüber hinaus wurden auch Bestandteile von Veterinärdesinfekti-

onsmitteln wie z.B. Quaternäre Ammoniumverbindungen (engl. *quaternary ammonium compounds*, QACs) in Gärresten mit Konzentrationen von bis zu 119 mg/kg festgestellt [9].

Neben der betrieblichen Beeinträchtigung, welche von einer Minderung der Gasproduktion bis hin zum Erliegen der Anlage und der damit einhergehenden kostspieligen Entsorgung des belasteten Substrates führen kann, ist auch die spätere Ausbringung von Gärresten in Form von Wirtschaftsdüngern kritisch zu betrachten. Die oberflächliche Aufbringung von Wirtschaftsdünger führt zum sogenannten *Runoff* (abspülen) der anthropogenen Stoffe vom Feld und zum Eintrag dieser in den Wasserkreislauf.

Am Beispiel von 4 unterschiedlichen QACs soll der Effekt auf das anaerobe Milieu bestimmt werden. Dies sollte anhand der Hemmung der Biogasratenbildung bei unterschiedlichen Konzentrationen ermittelt werden. Da bei der fakultativen anaeroben Gärung unterschiedliche Mikroorganismen wie Archaeen (Methanogenese), extrazelluläre Enzyme (Hydrolyse), gram-positiv und gram-negativ Bakterien (Acetogenese und Acidogenese) beteiligt sind, soll ermittelt werden, welche Mikroorganismen beeinflusst werden und welche nicht. Hierzu sollen die Fettsäureprofile der einzelnen Proben analysiert und bewertet werden. Vom besonderen Interesse ist die Wirkung auf die Archaeen (Methanogene), da ein Effekt auf Archeen durch QACs bis her noch nicht im Detail beschrieben wurde [10].

2 Theorie

2.1 Biogasanlagen

In der Praxis gibt es unterschiedliche Verfahrensweisen, um aus Biomasse das gewünschte Biogas zu erhalten. Dabei gibt es unterschiedliche Einteilungen der Fermenter. Aus verfahrenstechnischer Sicht würde man in einstufige, zweistufige und mehrstufige Prozesse unterteilen. Darüber hinaus gibt es die Einteilung in Flüssigvergärung oder Trockenvergärung; psychrophil, mesophil oder thermophil Prozesse; diskontinuierliche, quasikontinuierliche und kontinuierliche Verfahren; Güllevergärung, Co-Vergärung und Mono-Vergärung sowie stehende oder liegende Reaktorbauarten. Bei der Unterteilung der Verfahrensstufen in ein-, zwei oder mehrstufige versucht man anhand einer räumlichen Trennung die einzelnen Abbaureaktionen voneinander zu trennen und so für die jeweiligen Mikroorganismen spezifisch optimale Bedingungen einzustellen. Diese Verfahren sind besonders gut geeignet, um quasikontinuierliche oder kontinuierliche Fütterungen durchzuführen. Einstufige Verfahren können auch als Batch-Vergärung betrieben werden und sind somit diskontinuierliche Verfahren. Diese werden einmal beladen und nach Ablauf der Vergärung komplett entleert. Bei quasi- und kontinuierlichen Systemen wird nicht nur dauerhaft oder chargenweise der Fermenter beladen, sondern es erfolgt auch eine kontinuierliche Gasproduktion und es stellt sich oft eine hohe Prozessstabilität ein. Dabei erfolgt die Substratumsetzung in einem quasi-kontinuierlichen System mit einer Durchflussspeicheranlage. Die am häufigsten in der Landwirtschaft verbreitete Bauart ist die einstufige Co-Vergärung, welche quasi-kontinuierlich mit Speicherdurchflusssystemen im mesophilen Bereich (37°C bis 43°C) betrieben wird [11] [12]. Nachwachsende Rohstoffe, sind in Deutschland die am häufigsten eingesetzten Substrate (52 % massebezogen und 79 % energiebezogen) und innerhalb der Gruppe der Nachwachsenden Rohstoffe ist Mais bzw. Maissilage das meist verwendete Substrat (72 % massebezogen und 73 % energiebezogen) [13].

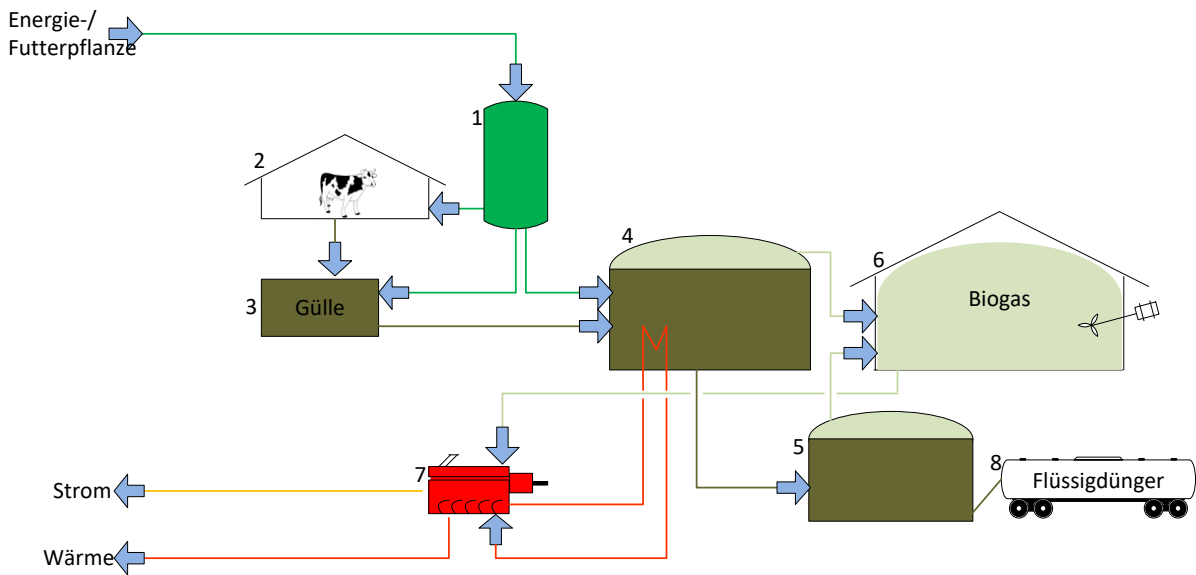


Abb. 2 Biogas-Anlage: Fließbild einer Landwirtschaftlichen Biogasanlage, 1 Silo mit z.B. Maissilage, 2 Kuhstall, 3 Güllevorlage, 4 Fermenter, 5 Nachgärer, 6 Biogasspeicher, 7 Blockheizkraftwerk, 8 Güllerestespeicher (angelehnt an [11], [14])

2.2 Quarternäre Ammonium Verbindungen

Quaternäre Ammonium Verbindungen (QACs, engl. *quaternary ammonium compounds*) haben eine hohe wirtschaftliche Bedeutung, da sie in unterschiedlichen Produkten wie zum Beispiel Desinfektionsmitteln, Bioziden, Detergenzien, Phasen-Transfer-Vermittlern und in diversen Körperpflegeprodukten eingesetzt werden. Der weltweite Jahresverbrauch von QACs wird auf insgesamt 350000 bis 500000 Tonnen geschätzt [15], [16]. Sie gehören der Stoffklasse der kationischen Tenside an und besitzen einen hydrophilen und ein bis zwei hydrophobe Alkylketten. Die hydrophile Gruppe ist der namensgebende 4-fach substituierte Ammoniumrest. Die vier Substituenten erzeugen eine positive Ladung des Stickstoffatoms und verursachen letztlich die hydrophilen Eigenschaften (Abb. 3 a). QACs lassen sich anhand ihrer funktionellen Gruppen in drei Hauptklassen unterteilen: Monoalkyl-Ammonium-Ionen (Abb. 3 b), Dialkyl-Ammonium-Ionen (Abb. 3. c) und Benzyl-Alkyl-Ammonium-Ionen (Abb. 3 d). Die hydrophobe Gruppe besitzt eine Kettenlänge von 4 -18 C-Atomen. Als Gegenionen kommen Chlorid oder Bromid zum Einsatz.

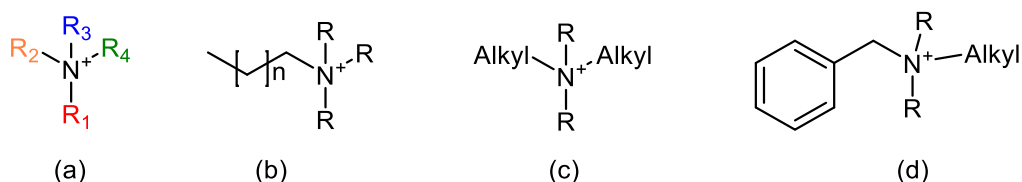
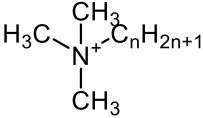
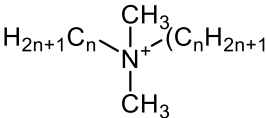
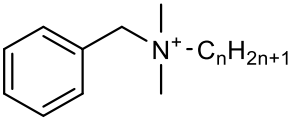


Abb. 3: QAC-Struktur: (a) Generelle Struktur von QACs, (b) Alkylrest, (c) Dialkylrest, (d) Benzylrest

Gemäß IUPAC werden die Substituenten im Präfix gemäß der Priorität genannt und anschließend die Ammoniumgruppe als Suffix. Die Alkylgruppen haben die geringste Priorität und werden als letztes

vor der Ammonium-Suffix genannt. Innerhalb der verschiedenen Alkylreste wird alphabetisch sortiert. Bei Abkürzungen findet man in der Literatur unterschiedliche Bezeichnungen, da dies nicht gemäß IUPAC geregelt ist. Nachfolgend sind die gängigsten Varianten verwendet worden. Hierbei wird die hydrophobe Alkylkette mit A (alkyl) bezeichnet und die Kettenlänge als letzte Information angehängt z.B. –C12. Die Methylgruppen werden je nach Anzahl mit DM (dimethyl) oder TM (trimethyl). Bei Molekülen mit zwei hydrophoben Alkylketten werden diese nur mit D (di) abgekürzt und die Kettenlänge ebenfalls als letztes angegeben. Unterschiedliche lange Ketten würden gemäß der Länge sortiert genannt, z.B. –C10/C16. Benzylgruppen werden mit B abgekürzt.

Tab. 1.: Die drei Hauptklassen der QACs mit der generelle Strukturformel und der Abkürzung
(n ist die Anzahl der C-Atome)

Name	Strukturformel	Abkürzung
Monoalkyl-Ammonium-Ionen		ATMA-Cn
Dialkyl-Ammonium-Ionen		DDMA-Cn
Benzyl-Alkyl-Ammonium-Ionen		BDMA-Cn

2.3 Anwendung von QACs

Der Ausschuss „Desinfektion in der Veterinärmedizin“ der Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft e.V. (DVG) gibt, gemäß seinen Richtlinien verschiedene Listen mit geprüften und als wirksam befundenen Desinfektionsmitteln heraus. Hierbei werden drei Bereiche unterschieden [17]:

- Lebensmittelproduktion und Lebensmittelverarbeitung inklusive Großküchen
- Tierhaltung
- Tierärztliche Praxis und Tierheime

Für die Tierhaltung sind 89 (Stand 23.12.2016 [18]) Handelspräparate aufgeführt, wobei die Liste einer ständigen Überarbeitung unterliegt [18] [17]. Mit 21 Handelsprodukten sind QACs, neben Peroxiden, die wichtigste Wirkstoffklasse der Veterinärdesinfektionsmittel (siehe Abbildung 4). Dabei werden QACs-haltige Desinfektionsmittel nie als Monoprodukte eingesetzt, sondern immer in einer Mischung aus verschiedenen QACs und einem Aldehyd-Zusatz (z.B. Gluteral oder Formaldehyd) [19]. Zum Einsatz kommen überwiegend Benzyl-Alkyl-Ammonium (C12 und C16) sowie Dialky-Ammonium (C10) Verbindungen.

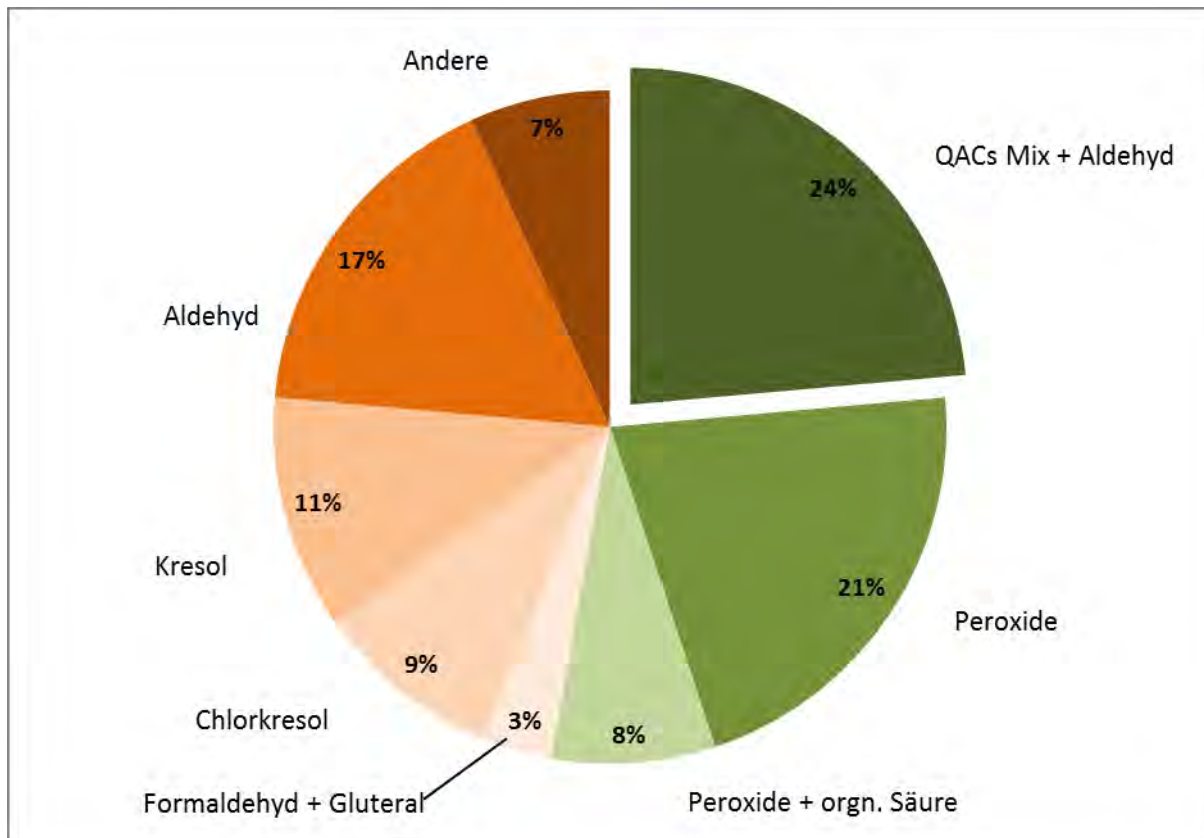


Abb.4 Produktübersicht: Aufteilung der von der DVG empfohlenen Handelsprodukte gemäß der Wirkstoffe [18]

Bei der Desinfektion von z.B. Schweineställen werden Stallflächen, Böden, Wände, Decken, Einbauten, Lüftungssysteme, Futtersilos, Tröge, Stiefel, Geräte und Stallwerkzeuge mit dem Desinfektionsmittel besprüht. Das Desinfektionsmittel wird anschließend nicht abgespült, sondern verbleibt auf den Flächen. Somit vermengen sich die Wirkstoffe im Laufe der Zeit mit Kot, Mist usw. und werden erst bei der nächsten Stallreinigung entfernt [20]. Darüber hinaus werden bei Milchbetrieben die Melkzeuge wie Melkgeschirr etc. durch eintauchen oder durchziehen desinfiziert. Da Melkzeuge und Apparaturen zur Milchabfüllungen in direkten Kontakt mit dem Endprodukt Milch treten, sollte hier mit besonderer Sorgfalt gearbeitet werden [21].

2.4 Wirkung

Wie bereits in 2.3 erwähnt, werden QACs als Desinfektionsmittel und Biozide eingesetzt. Dabei bewirken die QACs auf zellulärer Ebene den Zelltod auf zwei unterschiedlichen Wegen. Die hydrophoben Eigenschaften der QACs führen zu einer Anreicherung der Moleküle in den hydrophoben Zellmembranen der Bakterien. Bei geringen Konzentrationen induziert dies eine Störung der Osmoregulation der Zelle und der metabolischen Prozesse der Zellmembran [22]. In Folge dessen kommt es zu einer Beeinträchtigung der Zellefunktionen (Abbildung 5 a-c). Höhere Konzentrationen haben zur Folge, dass es zu einer starken Beeinträchtigung der physiologischen Funktion der Zellmembran kommt. Einzelne Zellbestandteile können dabei aus der Zelle austreten. Im weiteren Verlauf kommt es zu einem Aufbrechen der Membran und letztendlich zur Zelllysis (Abbildung 5 d-f) [23].

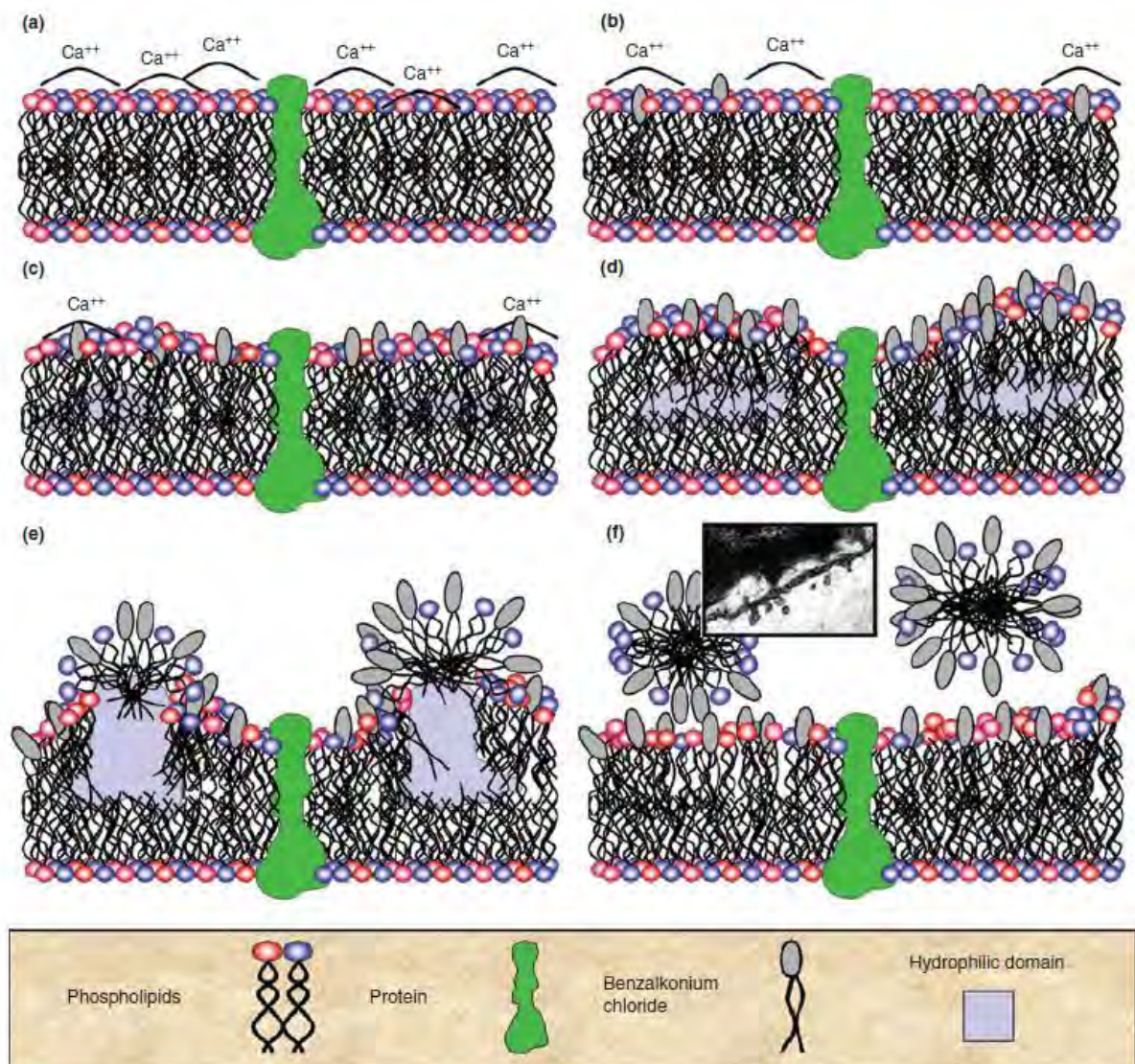


Abb 5: Wirkungsmechanismus. Illustration des antimikrobiologischen Effektes von QACs. Segment a-f zeigt die zunehmende Anreicherung der QACs in der Zellmembran. In c-d ist bereits die Störung der physiologischen Wirkung zu erkennen. In e-f ist die Lysis der Zelle dargestellt [23].

3 Material und Methode

Für die Bestimmung der biologischen Aktivität von anthropogenen Stoffen innerhalb des anaeroben Milieus wurden diskontinuierliche Batchreaktoren verwendet, welche es ermöglichen, die Bildung von Biogas zu bestimmen (Eudiometer). Hierzu wurden Gärtests in Anlehnung an DIN 38414 Teil 8 für unsere Zwecke modifiziert, da die DIN Norm nur die Vergärung von Klärschlämmen, Filterrückständen und Abwässern behandelt und nicht das Vergären in Gegenwart eines anthropogenen Stoffes [24]. Für die Durchführung des Versuches wurde eine Eudiometer-Apparatur verwendet, wie sie im Kapitel 3.1 aufgeführt ist [24]. Die Standflasche wurde in einem Wasserbad bei 35°C temperiert und

dauerhaft gerührt. Die komplette Apparatur wurde in einem dunklen Abzug gelagert. Die Apparatur (Abbildung 6) besteht aus einer 500 ml-Standflasche (A), welche als Vorlagegefäß dient. Über eine Schliffverbindung ist diese mit einem 400 ml-Eudiometerrohr (B) verbunden. Das Eudiometerrohr ist von unten nach oben graduiert (2 ml Skalierungswert). Des Weiteren befindet sich ein Verbindungsrohr im Eudiometer, durch welches das sich entwickelnde Biogas von der Standflasche in Messrohr überführt wird. Im Eudiometerrohr befindet sich eine Sperrflüssigkeit, die durch das aufsteigende Gas in die Vorlageflasche G verdrängt wird. Das verdrängte Gasvolumen verhält sich direkt proportional zum entstandenen Gasvolumen. Die Vorlageflasche G ist mit einem Gummischlauch mit dem Eudiometerrohr verbunden und wird so positioniert, dass das Eudiometerrohr vollständig gefüllt ist und in der Vorratsflasche noch ca. ein Viertel der Sperrflüssigkeit vorhanden ist. Zum korrekten Einstellen des Nullpunktes D wird der Kugelhahn H verwendet.

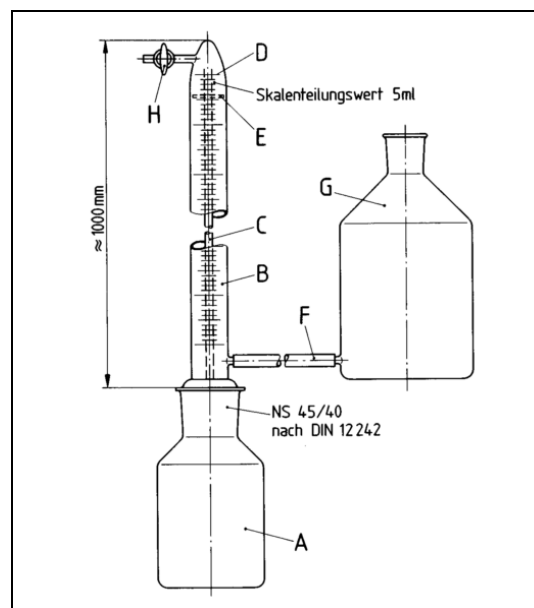


Abb.6: Labor-Biogasreaktor. Versuchsaufbau zur Bestimmung der anaeroben Hemmung; A 500 mL Standflasche für Schlammprobe; B 400 mL Eudiometerrohr; C Verbindungsrohr; D Nullmarke; E Haltestifte zwischen Mantel des Eudiometerrohres und Verbindungsrohr; F Schlauchverbindung; G 1 L Niveaugefäß; H Einweg-Kegelhahn; nicht abgebildet, Probeentnahmestelle mit Septum an Standflasche A, Wasserbad, Messfühler für Temperaturregelung, Magnetrührer [25]

3.1 Eudiometer Versuchsdurchführung

Für den Versuch wird 1 g mikrokristalline Cellulose (Sigma Aldrich, St. Louis/USA) eingewogen und in die Standflasche A überführt. Anschließend werden 150 ml des anaeroben Impfschlamm abgemessen und ebenfalls in die Standflasche A überführt. Für die Versuche mit anthropogenen Substanzen wird das entsprechende Volumen ebenfalls in die Standflasche A pipettiert. Um anaerobe Bedingungen zu schaffen wird die Standflasche für einige Zeit mit Stickstoff begast und dann mit einem Uhrglas verschlossen. Die Standflasche wird anschließend mit dem Eudiometerrohr gekoppelt und die Sperrflüssigkeit über den Kugelhahn eingestellt. Abschließend werden das Wasserbad und die Rührplatte unter die Standflasche angebracht und gestartet. Die Messwerte des entstandenen Gases werden messtätig abgelesen und notiert. Jeder Versuch wird doppelt durchgeführt. Die Versuchs-

reihen bestehen aus je 2 x 2 Blanks, und 3 x 2 Versuchen mit unterschiedlichen Konzentrationen oder Stoffen. Die Versuchszeit beträgt in der Regel 30 Tage.

4 Ergebnisse

4.1 Eudiometerversuch

Die Messergebnisse der vier getesteten QACs sind in Abbildung 7 aufgeführt. Bei der Konzentration von $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ist kein negativer Einfluss von Benzyltrimethylammonium (BDMA-C12) und Trimethylammonium (ATMA-C12) auf die Biogasproduktion zu erkennen (Abbildung 7, A und C). Die gemittelte kumulative Gasmenge unterscheidet sich nur um 2 % bei BDMA-C12 zum Blank und ist bei ATMA-C12 sogar mit 22 % etwas höher als beim Blank. Für die Konzentrationen von 5 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ liegt die gemittelte kumulative Gasmenge nur bei 30 % und 5 % im Vergleich zum Blank (BDMA-C12) bzw. 10 % und 4 % (ATMA-C12). Dies entspricht in allen Fällen einem signifikanten Unterschied zum Blank. Darüber hinaus weisen auch die K_m -Werte dieser beiden Proben einen signifikanten Unterschied zu den Blanks und der $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ auf. Die beiden nicht inhibierten Proben von BDMA-C12 haben einen K_m -Wert von 19d und 18d wohingegen die beiden K_m -Werte der inhibierten Proben 108 und 649 Tagen betragen. Bei ATMA-C12 ist der K_m -Wert für die inhibierten Proben 373 und 933. Daher kann sowohl für BDMA-C12 und ATMA-C12 für den Konzentrationsbereich von 5 und $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ von einer Hemmung der Stoffwechselforgänge der anaeroben Milieus gesprochen werden.

Die Messergebnisse der QACs mit Hexadecylalkylrest (BDMA-C16 und ATMA-C16, Abbildung 7, B und D) zeigen bereits bei einer Konzentration von $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ einen deutlichen Einfluss auf die Biogasproduktion. Gefunden wurde ein Ertrag von nur 48 % für BDMA-C16 und 57 % von ATMA-C16 gegenüber den jeweiligen Blanks. Die K_m -Werte sind jeweils 37d. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die längere Alkylkette und die damit verbundene höhere Hydrophobizität einen größeren Einfluss auf die biologische Aktivität haben als die dodecylalkylierten Verbindungen. Da der Wirkmechanismus der biologischen Aktivität der QACs auf das Aufbrechen der Zellmembran (Zelllysis) zurückzuführen ist, ist die höhere Aktivität der Hexadecylalkylreste durch die höhere Affinität zur Zellmembran zu erklären.

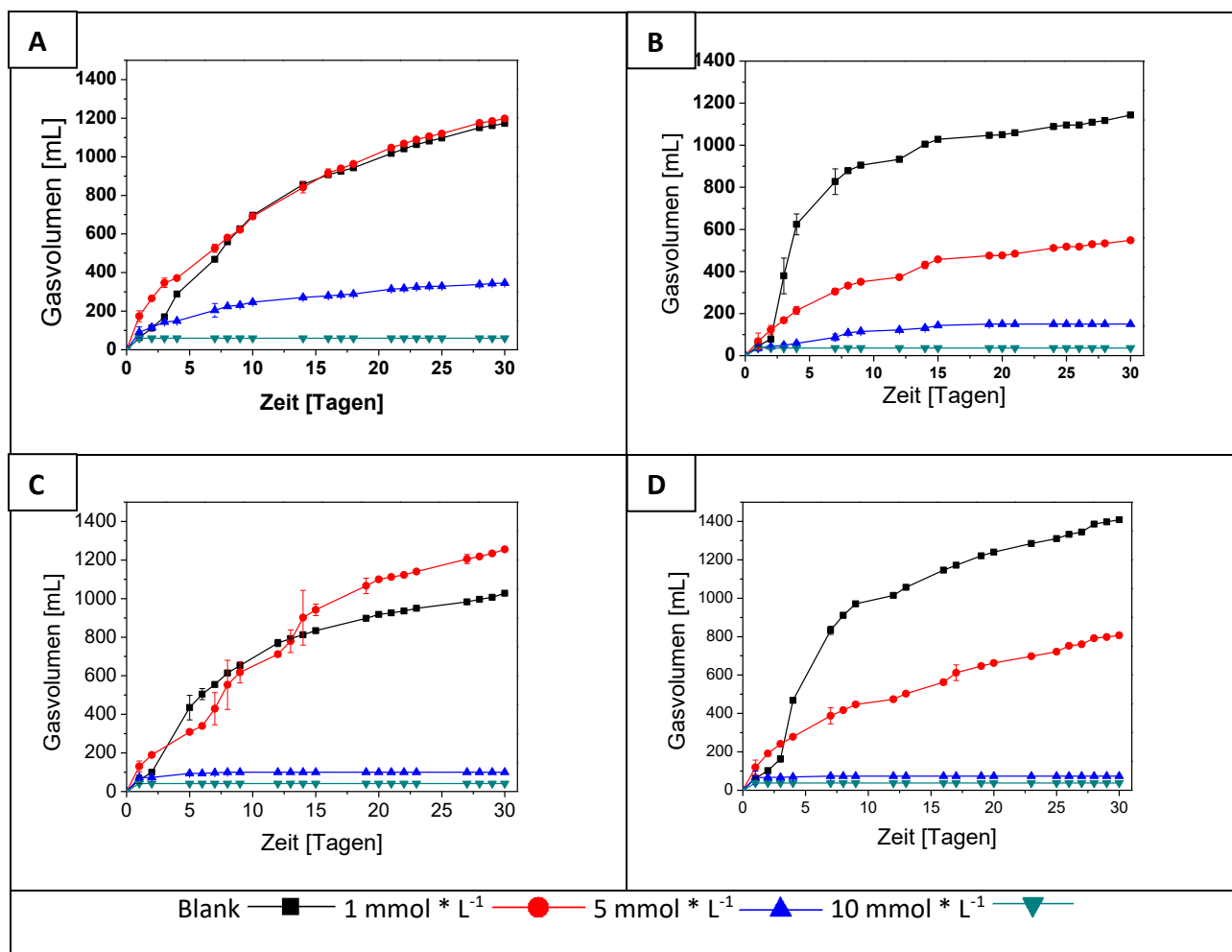


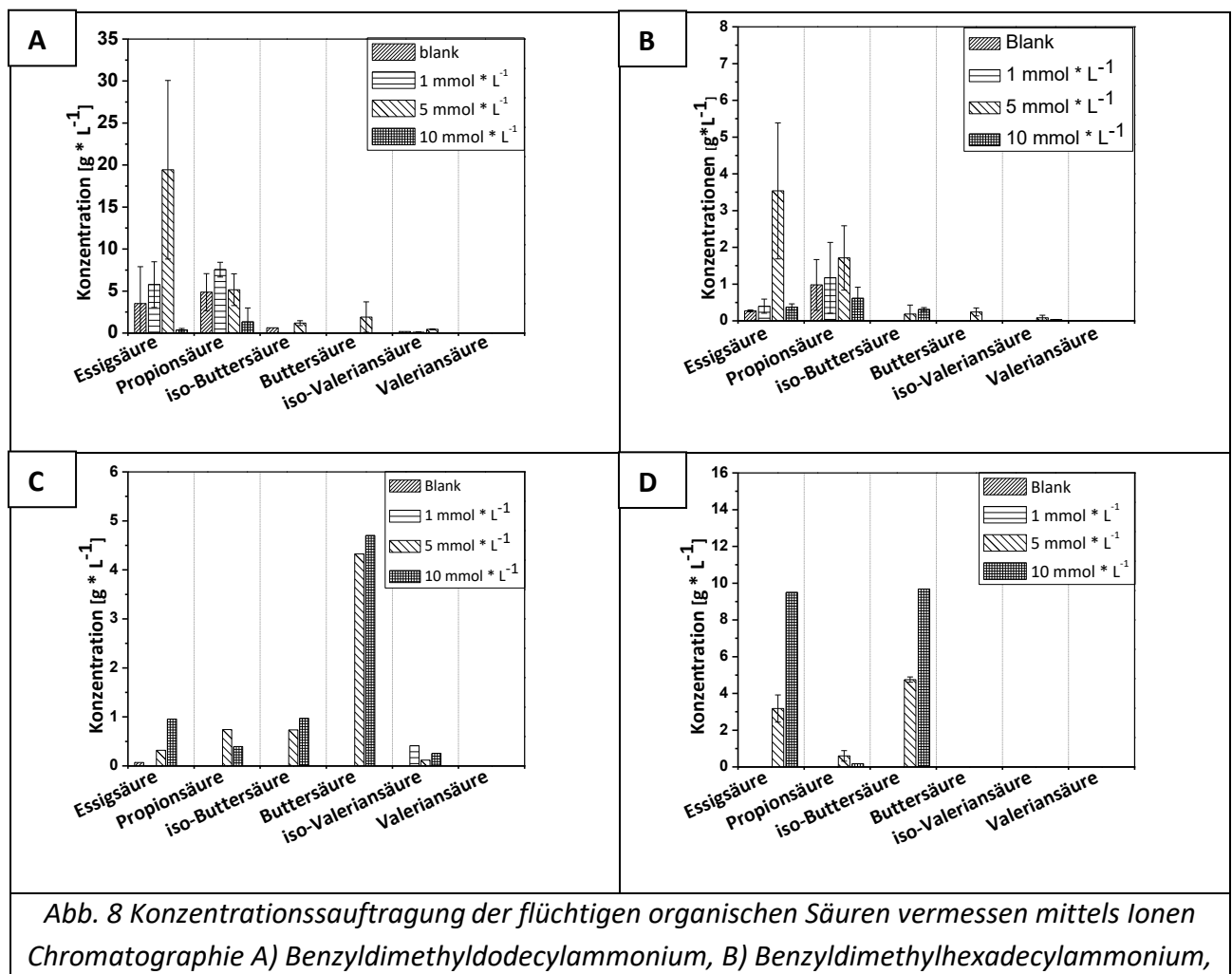
Abb. 7 Gemittelte kumulative Messung der Biogasproduktionsrate im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 mmol·L⁻¹. A) Benzyl-dimethyldodecylammonium, B) Benzyl-dimethylhexadecylammonium, C) Trimethyl-dodecylammonium, D) Trimethyl-hexadecylammonium

4.2 Fettsäureprofile

Bei der Auswertung der Fettsäureprofile für BDMA-C12 und BDMA-C16 fällt auf, dass für den Blank und der Probe mit 1 mmol·L⁻¹ noch Essigsäure und Propionsäure in den Proben vorhanden sind. Hingegen sind in diesen Proben die höherkettigen Fettsäuren nicht enthalten. Dies lässt auf einen noch nicht vollständigen anaeroben Abbau der Cellulose schließen, was auch in Einklang steht mit der Biogasratenbildung, da die Stationäre-Phase der Biogaserzeugung noch nicht erreicht wurde und somit der Abbauprozess noch nicht vollständig abgeschlossen war. Die vorhandene Essigsäure und Propionsäure sind somit nicht auf eine Hemmung zurückzuführen, sondern auf den noch nicht vollständigen Abbau. Bei den Proben mit 5 mmol·L⁻¹ ist nicht nur die Konzentration an Essigsäure sehr hoch, sondern es sind auch die anderen längerkettigen Fettsäuren in der Probe weiter nachweisbar. Dies und die deutlich verminderte Biogaserzeugung sind deutliche Hinweise darauf, dass der Metabolismus der anaeroben Mischkultur gehemmt wird. Es ist anzunehmen, dass vorwiegend die Archaeen gehemmt werden, da die vorhandene Essigsäure nur unzureichend zu Methan und Kohlenstoffdioxid

umgesetzt wurde. Bei den Proben mit $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ist quasi kein Biogas entstanden. Eine mikrobiologische Aktivität ist nur am ersten Tag nachweisbar, da anschließend sofort die Stationäre-Phase eintritt, in der kein Biogas mehr gebildet wird. Da bei der Analyse der Fettsäureprofile keine oder nur sehr geringe Mengen an flüchtigen organischen Säuren gemessen wurden, ist davon auszugehen, dass nicht nur die Archaeen, sondern auch die Acetogene und Acidogene und eventuell sogar die Hydrolyse gehemmt wurden. Ein möglicher Grund hierfür könnte eine Zelllysis sein, die bei dieser hohen Konzentration auch die acetogenen und acidogenen Mikroorganismen betrifft.

Das Fettsäureprofile von BDMA-C12 und BDMA-C16 zeigt, dass hier nicht primär die Archeen gehemmt wurden, da erhöhte Konzentrationen von Buttersäure und iso-Buttersäure mit um $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ detektiert wurden. Zwar wurde auch Essigsäure in der Probe detektiert, was auf eine Hemmung der Archaeen hindeuten könnte, die hohe Konzentration an Buttersäure lässt aber auf eine höhere Hemmung der Acidogenese schließen. Desweiteren ist in den Proben mit $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ an BDMA-C12 und BDMA-C16 jeweils keine Essigsäure vorhanden. Bei der verminderten Biogasproduktion und einer Hemmung der Archeen müsste sich die Essigsäure anreichern. Dies ist hier nicht der Fall. Die gebildete Essigsäure wurde in Methan umgewandelt, was ebenfalls auf eine Hemmung der Aceto- und Acidogenese schließen lässt.



5. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass Quarternäre Ammoniumverbindungen ab einem Konzentrationsbereich von 1 bis 5 mmol·L⁻¹* eine biologische Wirkung auf die anaerobe Biozönose und Einfluss auf das anaerobe Milieu haben. Dabei zeigen die hexadecylalkylierten QACs bereits bei geringeren Konzentrationen einen negativen Einfluss auf die Biogasproduktion, welcher anhand der steigenden Hydrophobizität der längeren Alkylketten zu erklären ist. Ferner konnte anhand des Fettsäureprofils gezeigt werden, dass die Benzyltrimethylalkylammonium Verbindung primär einen Einfluss auf die Archaeen haben, wo hingegen die Trimethylalkylammoniumverbindungen eher einen biologischen Effekt auf die Acidogene und Acetogene haben. Der wirksame Konzentrationsbereich, für den ein Effekt gefunden wurde, liegt im Konzentrationsbereich betrieblicher Biogasanlagen [26]–[28]. Betriebsstörungen, welche durch quarternäre Ammoniumverbindungen verursacht werden, können daher nicht ausgeschlossen werden.

Da die Wirkmechanismen der QACs auf Zelllyse zurückzuführen sind, können sowohl kurzfristige Leistungseinbußen als auch der vollständige Funktionsverlust der Anlagen auftreten. Es empfiehlt sich daher, mit Desinfektionsmittel belastete Gülle nicht direkt dem Biogasprozess zuzuführen. Dies sollte nur verdünnt und mit sehr langsamer Adaptationsphase passieren, um keine stoßweisen Belastungen zu erzeugen, die Störungen der Anlagenfunktion oder Blähschlamm-Bildung zur Folge haben können. Sollte dies nicht möglich sein, wäre eine Zufuhr in den Nachgärer bzw. Endlagerbehälter besser, da in diesem keine oder nur noch wenig anaerobe Gärung stattfindet. Kritisch ist hierbei, dass die nicht abgebauten QACs im Anschluss im Wirtschaftsdünger enthalten sind und so in die Umwelt gelangen. Im Idealfall wäre daher eine aerobe Vorbehandlung der belasteten Gülle wünschenswert. Diese Vorgehensweise empfiehlt sich vor allem bei Biogasanlagen, welche mit Schweinegülle betrieben werden. Durch die kurzen Tierhaltungszyklen in der Schweinezucht ist mit einem besonders hohen Aufkommen an Desinfektionsmitteln zu rechnen.

6. Literatur/Quellen

- [1] Strom-Report, Stromerzeugung 2015 in Deutschland nach Energieträgern, URL: <http://strom-report.de/strom-vergleich/#stromerzeugung-2015>, Abrufdatum: 09.02.2017.
- [2] Umweltbundesamt (UBA), Biogasproduktion und -nutzung: Ökologische Leitplanken für die Zukunft, *Vorschläge der Kommission Landwirtschaft beim Umweltbundesamt (KLU)*, S. 26, 2013, URL: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/biogaserzeugung-nutzung-oekologische-leitplanken>, Abrufdatum: 24.07.2017.
- [3] Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG-2017), §4, Abs. 2. S. 10.
- [4] Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG-2017), §28, Abs. 3. S. 21.
- [5] Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG-2017), §39h Abs. 1. S. 38.
- [6] Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG-2017), §44. S. 42.
- [7] Deutsche Landwirtschafts-Gesellschaft e.V., Glyphosat - Verantwortungsvoller Umgang mit einem Wirkstoff, *DLG-Merkblatt 391*, Frankfurt am Main, 2015, URL: http://www.dlg.org/dlg-merkblatt_391.html, Abrufdatum: 24.07.2017.

- [8] Krüger, M., Shehata, A. A., Schrödl, W., and Rodloff, A., Glyphosate suppresses the antagonistic effect of *Enterococcus* spp. on *Clostridium botulinum*, *Anaerobe*, vol. 20, pp. 74–78, Apr. 2013.
- [9] Vitz, H., Strzysch, I., Kiffmeyer T., Türk J., Entwicklung eines mikrobiellen Schnelltests zur Identifizierung von Hemmstoffen bei anaeroben Gärprozessen, *Abschlussbericht AiF-FV-Nr. 185 Z*, Duisburg/Oberhause/Hannover, 2008.
- [10] Tezel, U., Pierson, J. A., and Pavlostathis, S. G., Effect of polyelectrolytes and quaternary ammonium compounds on the anaerobic biological treatment of poultry processing wastewater., *Water Res.*, vol. 41, no. 6, pp. 1334–1342, Mar. 2007.
- [11] Mähnert, P., Kinetik der Biogasproduktion aus nachwachsenden Rohstoffen und Gülle, [Dissertation], Humboldt-Universität zu Berlin, 2007.
- [12] Weiland, P., Grundlagen der Methangärung - Biologie und Substrate, in *Biogas als regenerative Energie - Stand und Perspektiven*, *VDI-Bericht 1620*, pp. 19–32, 2001.
- [13] Scheftelowitz, M. et al., Stromerzeugung aus Biomasse (Vorhaben Ila Biomasse) *Zwischenbericht Mai 2015*, P.-Nr. 03MAP250, Ver. 49, S. 24–25, März 2015.
- [14] Linke, B.; Heiermann, M.; Grundmann, P.; Hertwig, F., Grundlagen, Verfahren und Potenzial der Biogasgewinnung im Land Brandenburg, *Leitfaden Biogas*, Potsdam, S. 10–23, Juni 2011.
- [15] Tezel, U., Pierson, J. A., and Pavlostathis, S. G., Fate and effect of quaternary ammonium compounds on a mixed methanogenic culture, *Water Res.*, vol. 40, no. 19, pp. 3660–3668, 2006.
- [16] van Ginkel, C. G., Biodegradability of cationic surfactants, *Biodegradability of Surfactants*, Karsa D.R. and Porter M. R. (Eds.), Dordrecht, Springer Netherlands, 1995, pp. 183–203, ISBN: 978-94-010-4588-9.
- [17] Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft (DVG), 13. Liste geprüften und als wirksam befundenen Desinfektionsmittel für den Tierhaltungsbereich, 2012, nicht mehr verfügbar.
- [18] Deutsche Veterinärmedizinische Gesellschaft (DVG), 13. Liste geprüften und als wirksam befundenen Desinfektionsmittel für den Tierhaltungsbereich, 2016, URL: <http://www.desinfektion-dvg.de/index.php?id=1800>, Abrufdatum 24.07.2017.
- [19] Kupper, T., Biozid-Produkte für die Hygiene im Veterinärbereich, Bern, 2013.
- [20] Menno Chemie-Vertrieb GmbH, MENNO Hygienemanagement, URL: Vhttp://www.menno.de/fileadmin/user_upload/MENNO_Hygienemanagement_05-06.pdf, Abrufdatum 24.07.2017.
- [21] Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR), Gesundheitliche Bewertung der Rückstände von Benzalkoniumchlorid in Lebensmitteln, *Stellungnahme Nr. 032/2012*, Juli 2012
- [22] Hugo, W. B. and Longworth, A. R., The effect of chlorhexidine on the electrophoretic mobility, cytoplasmic constituents, dehydrogenase activity and cell walls of *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, *J. Pharm. Pharmacol.*, vol. 18, no. 9, pp. 569–578, 1966.
- [23] Gilbert, P. and Moore, L. E., Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet, *J. Appl. Microbiol.*, vol. 99, no. 4, pp. 703–15, Jan. 2005.
- [24] Deutsches Institute für Normung, DIN 38412, 1994.
- [25] Deutsches Institut für Normung, DIN 38 414, Teil 8, 1985.

- [26] Gans, O., Determination of selected veterinary antibiotics and quaternary ammonium compounds in digestates of biogas plants in Austria Quaternary Ammonium Compounds (QAC), [Conference] *CODIS*, 27-29.02.2008, Solothurn, 2008.
- [27] Scheffknecht, C., Eberhard, W., Gans, O., und Scharf, S., Biogasgülle, Nähr- und Schadstoffgehalte in Gärrückständen, *Bericht UI/Vle-7/2007*, Bregenz, 2007.
- [28] Gans, O., Pfundtner, E., Winchler, C., Bauer, A., Antibiotika in Biogasanlagen, REP-0287, Umweltbundesamt, Wien, 2010. URL: http://www.landoberoesterreich.gv.at/files/publikationen/us_antibiotika.pdf, Abrufdatum: 15.08.2017.

Teil V

Ausarbeitungen der Posterpräsentationen

Smartphone-Anwendungen in der Abfallwirtschaft des Ruhrgebietes

Abstract: Die sortenreine Erfassung von Stoffströmen ist die Grundlage für die Kreislaufführung von Sekundärrohstoffen – gerade vor dem Hintergrund der Rohstoffrückgewinnung, Rohstoffsicherung und Rohstoffversorgung der deutschen Industrie der Bundesrepublik Deutschland. Bürgerinnen und Bürger sorgen dafür, dass Fehlwürfe in das Abfallsammelsystem im Haushalt eingebracht werden. Um die Sortenreinheit zu steigern, müssen die Bürgerinnen und Bürger noch intensiver in den Abfallsammel- und Verwertungsprozess integriert werden. Eine Möglichkeit hierfür stellen digitale Anwendungen zur Bürgerintegration dar. In den letzten Jahren findet in der Gesellschaft ein Wandel im Kommunikationsverhalten hin zu digitalen Anwendungen statt. Die Veröffentlichung beschreibt diesen Wandel im Kommunikationsverhalten und stellt die unterschiedlichen Rahmenbedingungen der Nutzung vor. Im weiteren Verlauf erfolgt die Analyse von Smartphone-Anwendungen mit abfallwirtschaftlichem Bezug der Städte und Gemeinden des Ruhrgebiets. Ausbaupotenziale und innovative Ansätze für die zukünftige Bürgerintegration in den Abfallsammel- und Verwertungsprozess über digitale Anwendungen werden aufgezeigt und diskutiert.

1 Einführung und Grundlagen

1.1 Allgemeine Problematik in der Kreislaufwirtschaft

Die Wirtschaft der Bundesrepublik Deutschland ist stark von Rohstoffimporten abhängig – gerade in Bezug auf die Sicherstellung der Rohstoffversorgung im Hinblick auf die Zukunftstechnologien, wie z.B. Elektromobilität, Windkraft, Brennstoffzellen oder auch die Magnettechnik [1]. Studien haben zu dem Ergebnis geführt, dass durch die Etablierung einer zirkulären Wertschöpfung die Kosten des Rohstoffverbrauches von zuletzt 300 Milliarden Euro in den Bereichen Mobilität, Wohnraum und Lebensmitteln in der Bundesrepublik Deutschland um bis zu 25 % pro Jahr gesenkt und daraus resultierend bis 2050 ein Wachstumseffekt von bis zu 12 % generiert werden kann. Für die zirkuläre Wertschöpfung sind eine Abkehr von der linearen Durchsatzwirtschaft und eine Reduzierung von Sortenunreinheiten bei den unterschiedlichen Stoffströmen von grundlegender Bedeutung [2]. Fehlende Sortenreinheit führt zu Problemen bei der Aufbereitung. Bspw. mussten aufgrund der hohen Fehlwurfrate die gesamten 105,96 Megagramm Bio- und Grünabfall des Monats Februar 2016 in der Stadt Selm zu Restabfall umdeklariert werden. Die Umdeklarierung führte allein im Monat Februar 2016 zu Mehrkosten in Höhe von 16.335,85 Euro [3]. Im Januar 2017 wurde trotz eingeleiteter Gegenmaßnahmen, wie z.B. das Aufkleben von gelben und roten Karten auf die Müllgroßbehälter und der Ankündigung, fehlbefüllte Biotonnen einzuziehen und durch graue Sammelbehälter zu ersetzen im Jahr 2016, das bestehende Problem erneut ersichtlich [4]. Aufgrund der beschriebenen Problematik gilt es, die bestehenden Wertschöpfungsketten zu analysieren, Hemmnisse zu identifizieren und innovative Umgestaltungsprozesse vorzunehmen, um die Effizienz der Sammelsysteme nachhaltig zu steigern. Als Treiber können digitale Anwendungen zu einer neuen Gestaltung der Geschäfts- und Betreibermodelle beitragen [2]. Ein Ziel muss die Einbindung der Bürgerinnen und Bürger über eine moderne Öffentlichkeitsarbeit und Kommunikation sein, um die Menschen in den Haushalten der Städte und Gemeinden über die Problematiken in Bezug auf die Fehlwurfanteile zu informieren und sie im Sinne der Steigerung der Sortenreinheit in der Abfallwirtschaft weiter für das Thema der Individualisierung der Abfallströme an der Anfallstelle zu sensibilisieren.

1.2 Kommunikationsmöglichkeiten

Bürgerinnen und Bürger von Städten und Gemeinden müssen über eine moderne Öffentlichkeitsarbeit und Kommunikation in Bezug auf vorhandene Fehlwurfanteile in den kommunalen Abfallströmen informiert und besser eingebunden werden. Außerdem gilt es die die Bürgerinnen und Bürger intensiver zu sensibilisieren, wie wichtig sortenreine Abfallströme für die zirkuläre Wertschöpfung und die zukünftige Rohstoffversorgung der Bundesrepublik Deutschland sind. Um die Bürgerinnen und Bürger zu informieren, können sich Städte und Gemeinden sowie Tochterunternehmen unterschiedlichen Kommunikationsmitteln, wie z.B. Printmedien, digitale Medien oder auch Dialogveranstaltungen, bedienen. Faulstich 2004 hat im Bereich der Medienwissenschaft eine Einteilung der Medien in Primärmedien, Sekundärmedien und Tertiärmedien vorgenommen. Im weiteren Verlauf sind die Medien differenziert dargestellt und kurz beschrieben:

Tab. 1: Einteilung von Medien in der Medienwissenschaft [5] [6]

Medieneinteilung	Beschreibung
Primärmedien	Als Primärmedium wird die Sprache bezeichnet. Unter einem Primärmedium wird nämlich der menschliche Elementarkontakt verstanden. Dies bedeutet, dass zwischen Sender und Empfänger keine Geräte für die Kommunikation verwendet werden.
Sekundärmedien	Unter Sekundärmedien werden Kommunikationsmittel und Geräte auf der Senderseite verstanden und nicht auf der Empfängerseite zur Aufnahme der Nachricht. Zu den Sekundärmedien zählen vor allem Briefe, Flyer, Plakate, Bücher und Zeitungen.
Tertiäre Medien	Zu den tertiären Medien zählen technische Kommunikationsmittel die auf der Senderseite und auch Empfängerseite bedient werden. Ohne diese Mittel auf der Sender- und Empfängerseite ist eine Kommunikation nicht möglich. In die Kategorie tertiäre Medien können die folgenden Kommunikationsmittel eingeordnet werden: Telefon, Telefax, Film, Video, Rundfunk, Fernsehen, Computer.
Quartäre Medien	Bei den quartären Medien handelt es sich um digitale Medien. Hier wird die Technik der Digitalisierung angewendet. Grundvoraussetzung für die Nutzung ist ein Computer oder Smartphone.

Jedoch muss betrachtet werden, dass je nach Kommunikationsmittel andere Reichweiten und Zielgruppen angesprochen werden können. Des Weiteren sollte berücksichtigt werden, dass seit einigen Jahren ein gesellschaftlicher Wandel im Kommunikationsverhalten stattfindet [7]. Auf den Wandel wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen.

1.3 Gesellschaftlicher Wandel im Kommunikationsverhalten

Der Markt für digitale Anwendungen in den Bereichen der Smartphones und Smartphone-Anwendungen ist in den letzten Jahren kontinuierlich gewachsen [8]. Durch einen Wandel bei den Kommunikationstechnologien und der Weiterentwicklung von schnelleren Mobilfunknetzen erfolgt eine Verschiebung der Kommunikation von den Primärmedien, die eine direkte Kommunikation auf sprachlicher Basis zur Grundlage hat, zu einer Kommunikation mittels Daten, der sogenannten quartären Medien [7]. Trotz der wachsenden Anzahl der Nutzerinnen und Nutzer von Smartphones in den vergangenen Jahren, stagniert die Anzahl der abgehenden und ankommenden Gesprächsminuten in den deutschen

Mobilfunknetzen seit dem Jahr 2011 nahezu. Auch die Anzahl versendeter SMS-Kurznachrichten ist rückläufig. Ein anderer Trend zeichnet sich im Bereich der Daten ab, da die Anzahl der regelmäßigen UMTS- und LTE-Nutzerinnen und Nutzer in den letzten Jahren zugenommen hat. Die Folge: Das Datenvolumen im Bereich des Mobilfunks hat sich im Zeitraum 2008 bis 2015 um den Faktor 53,7 von 11 auf 591 Millionen Gigabyte erhöht [9]. Vor allem die Flexibilität ortsunabhängig zu telefonieren bzw. Daten versenden zu können, wird von den Nutzerinnen und Nutzern geschätzt. Smartphone-Applikationen wie z.B. Lieferheld oder Uber zeigen, dass die Bestellung von Aufträgen via Datenübertragung per Knopfdruck in der Applikation erfolgt und ein datenbezogener Impuls über die Mobilfunknetze versendet und nicht mehr auf sprachlicher Basis kommuniziert wird. Des Weiteren tragen das Smartphone und Smartphone-Anwendungen wie Facebook oder WhatsApp maßgeblich zu einer internationalen Verknüpfung der Kommunikation in der Welt bei. Im Vergleich zum Festnetz ist durch die Anwendung eines Smartphones eine personalisierte Kommunikation möglich, weil dem Smartphone ein eindeutiger Endnutzer zugeordnet werden kann. Die Erwartungshaltung gegenüber den Nutzerinnen und Nutzern ist im Hinblick auf den Erreichbarkeitsgrad deutlich gestiegen – vor allem in der Unternehmenskommunikation [7]. Außerdem verlieren die klassischen Printmedien wie Tageszeitungen immer mehr an Bedeutung. Das negative Wachstum der Gesamtauflage der deutschen Tagespresse seit dem Jahr 1992 belegt den Trend eindeutig [10]. Aus den diskutierten Gründen ist daher der Rückschluss zulässig, dass den digitalen Anwendungen in Form von Applikationen auch in der Abfallwirtschaft eine immer größer werdende Bedeutung zukommt. Vor allem verbessern Unternehmen mit digitalen Ergänzungen ihre Produkte und Dienstleistungen. Darüber hinaus vereint eine Applikation die Kommunikationsmittel wie z.B. Sprache, Brief, Zeitung und Abfallkalender in einer Anwendung. Der Digitalverband Bitkom e.V. hat 503 Unternehmen mit einer Mindestgröße von 20 Mitarbeitern befragt und herausgefunden, dass 32 % der Unternehmen einen besonderen Fokus auf die interaktive Kommunikation, z.B. über Social Media, mit dem Kunden setzen [11].

2 Ist-Situation von Smartphone-Anwendungen in der Abfallwirtschaft

2.1 Methodische Vorgehensweise

Es erfolgt eine Datenerhebung zu den Themenfeldern Smartphones, Kommunikationen und Applikationen. Um die Ist-Situation von Smartphone-Anwendungen in der Abfallwirtschaft beurteilen zu können, erfolgt aufgrund des Umfangs eine flächendeckende Felduntersuchung der digitalen Smartphone-Anwendungen der 11 kreisfreien und 42 kreisangehörigen Städte und Gemeinden des Ruhrgebiets [12]. Das Ruhrgebiet wurde als Betrachtungsraum gewählt, weil es die größte Metropolregion in Nordrhein-Westfalen darstellt und das Bundesland Nordrhein-Westfalen mit rund 320.000 Beschäftigten und 70 Milliarden Euro Umsatz als größter Anbieter umweltwirtschaftlicher Produkte und Dienstleistungen in der Bundesrepublik Deutschland fungiert [13]. Im ersten Untersuchungsschritt wird geprüft, ob einige der 53 Städte und Gemeinden über eine Smartphone-Applikation mit einem abfallwirtschaftlichen Bezug den Bürgerinnen und Bürgern zur Verfügung stehen und wenn ja welche. Die zur Verfügung gestellten Applikationen der Städte und Gemeinden des Ruhrgebietes werden im nächsten Schritt auf den Funktionsumfang analysiert. Der Funktionsumfang der unterschiedlichen Applikationen wird in einer Tabelle zusammengetragen und nach inhaltlichen Bestandteilen der Applikationen geordnet. Die Erstellung eines Rankings der Applikationen erfolgt in Abhängigkeit von dem Anschlussgrad der Anwendung. Der Anschlussgrad wird aus dem Verhältnis Downloadzahl der Applikation im Android-Appstore und der Einwohnerzahl berechnet.

2.2 Analyse von Smartphone-Anwendungen von Kommunen und Städten im Ruhrgebiet

Im Rahmen der flächendeckenden Analyse von abfallwirtschaftlichen Applikationen im Ruhrgebiet wurde festgestellt, dass nur 13 der 53 Städte und Gemeinden im Ruhrgebiet den Bürgerinnen und Bürgern eine Applikation zur Verfügung stellen. Acht der Applikationen werden von den kreisfreien Städten Bochum, Bottrop, Duisburg, Essen, Gelsenkirchen, Hagen, Mülheim an der Ruhr und Oberhausen zur Verfügung gestellt. Fünf Applikationen stellen die kreisangehörigen Städte und Gemeinden Dorsten, Gladbeck, Marl, Oer-Erkenschwick und Lünen zur Verfügung. Die **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** stellt das Ergebnis grafisch dar:

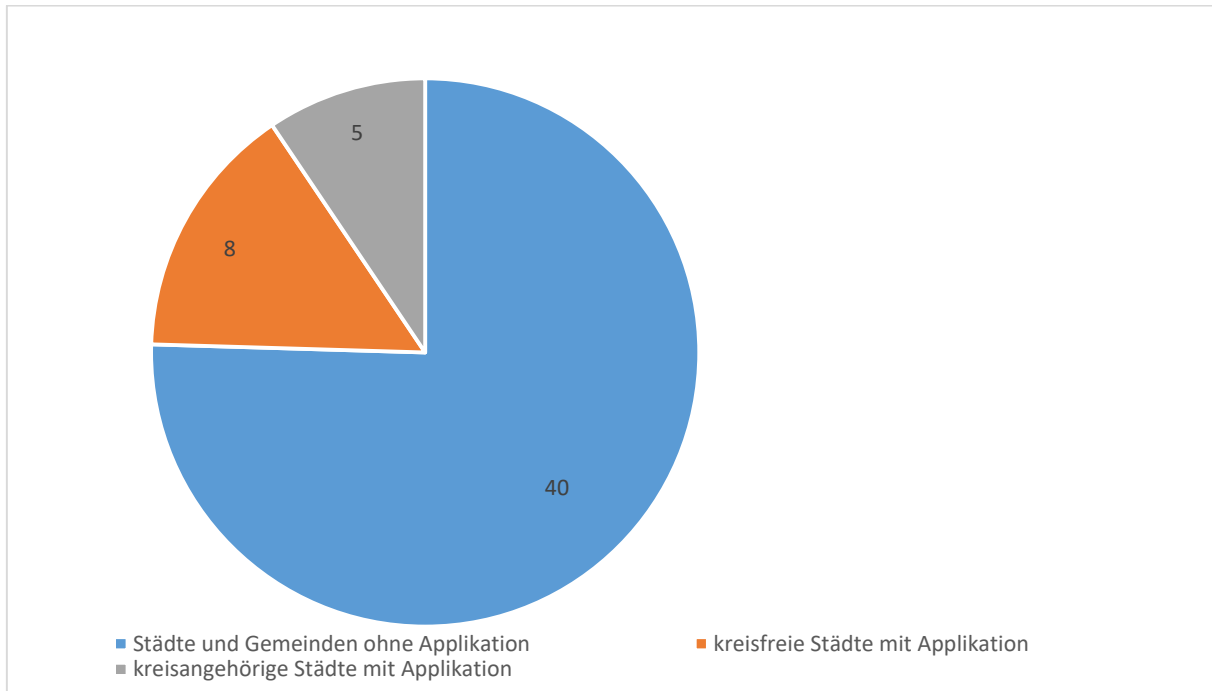


Abb. 1: Anzahl der Städte und Gemeinden im Ruhrgebiet mit bzw. ohne abfallwirtschaftliche Smartphone-Applikation

Je nach ökonomischen, technischen und gesellschaftlichen Anforderungen und satzungsrechtlichen Rahmenbedingungen der Städte und Gemeinden des Ruhrgebietes ist der Funktionsumfang Smartphone-Applikationen im Ruhrgebiet unterschiedlich. Die Abbildung 2 zeigt den Funktionsumfang von Smartphone-Applikationen sortiert in Abhängigkeit vom Anschlussgrad in Prozent in Bezug auf die Downloadzahlen aus dem Android Playstore und der

Stadt	iOS	Android	Name der App	Registrierung	Abfallkalender	Müllwecker	Meldung von Verschmutzung	Ratgeber	Preisinfo /Gebühren	Aktuelles	Standorte	Hotline	Öffnungszeiten	Bewertung der App-Nutzer (1 bis 5)	Anschlussgrad Android [%] [14], [15]
Dorsten, Marl, Oer-Erkenschwick	x	x	Müllkalender	Adresse und Hausnummer	x									3,6	5,2
Hagen	x	x	HEB GmbH		x	x		x		x	x	x	x	4,4	2,6
Oberhausen	x	x	WBO GmbH	Adresse und Hausnummer	x	x	x	ABC			x	x		4,1	2,4
Gladbeck	x	x	Mängel-App				x							3,8	1,3
Duisburg	x	x	WBD Abfall	Adresse und Hausnummer	x	x	x	ABC			x	x		3,3	1,0
Essen	x	x	Entsorgungsbetriebe Essen GmbH	Adresse und Hausnummer	x	x	x	ABC			x	x		3,2	0,9
Bottrop	x	x	Best Bottrop	E-Mail / Benutzername / Passwort	x		x	ABC	x	x	x		x	1,9	0,9
Mülheim a.d.R.	x	x	MEG-App		x	x					x			1,4	0,6
Lünen	x	x	Bürgertelefon Stadt Lünen				x							4	0,6
Gelsenkirchen	x	x	GE meldet				x							4,4	0,4
Bochum	x	x	Mängelmelder				x							1,6	0,1

Abb. 2: Funktionsumfang und Ranking der Smartphone-Applikationen im Ruhrgebiet

3 Fazit

Die Auswertung der Smartphone-Applikationen der Städte und Gemeinden im Ruhrgebiet zeigt, dass zum Zeitpunkt der Analyse besonders die kreisfreien Städte in der Metropolregion verstärkt abfallwirtschaftliche Applikationen für die Bürgerinnen und Bürger zur Verfügung stellen und damit einen digitalen Service für abfallwirtschaftliche Fragestellungen. Vereinzelt nutzen bereits kreisangehörige Städte und Kommunen digitale Anwendungen. Infolgedessen besteht bei den kreisangehörigen Städten und Kommunen im Hinblick auf den Anschlussgrad von Applikationen aus dem abfallwirtschaftlichen Sektor im Vergleich zu den kreisfreien Städten noch ein höheres Potenzial. Der exemplarische Vergleich mit Applikationen aus anderen Metropolregionen zeigt, dass wirkliche Innovationen, die besonders für die Kundinnen und Kunden von Interesse sind und eine Verbesserung der Servicedienstleistungen der Applikationen zur Folge haben, nicht flächendeckend verbreitet oder aktuell nicht auf nationaler Ebene vorhanden sind. Vor allem müssen Synergien im abfallwirtschaftlichen Bereich gefunden werden, um Prozesse bei den kommunalen und privaten Unternehmen der Abfallwirtschaft zu synchronisieren und Abläufe in der Verwaltung und der Logistik effizienter zu gestalten und somit Wettbewerbsvorteile zu generieren und einen umweltschonenden Effekt kontinuierlich zu steigern. Durch die Einbindung vorhandener Strukturen und Netzwerke könnten weitere Erfahrungen gebündelt und in die Prozessabläufe integriert werden. Durch die stärkere Bürgerintegration in den Abfallsammel- und verwertungsprozess könnten dynamische Prozesse gestärkt werden und innovative Dienstleistungen entstehen. Ziel muss mit Blick auf die zukünftige Rohstoffversorgung die Steigerung der Sortenreinheit und der Erfassungsmengen sein. Digitale Anwendungen können dabei als Treiber für die zirkuläre Wertschöpfung eine wichtige Rolle einnehmen.

4 Ausblick

Im Rahmen einer Kommunalbefragung, die im Jahr 2016 von der VDI-Initiative Stadt:Denken durchgeführt wurde, haben 10,2 % aller (Ober-)Bürgermeisterinnen und (Ober-)Bürgermeister der Städte und Gemeinden in der Bundesrepublik Deutschland teilgenommen. 59,8 % der Befragten haben erklärt, dass sie eine transparente und finanzielle Beteiligung der Bürger an der Abfall-Steuerung (etwa durch ein Bonus/Malus-System) für grundsätzlich sinnvoll halten [16]. Hieraus ergeben sich Möglichkeiten für die Schaffung innovativer Wertschöpfungsmodelle und die Generierung neuer Wertschöpfungsketten oder gar Netzwerke unter Berücksichtigung digitaler Anwendungen als Treiber des Transformationsprozesses. Innovative Sammel- und Erfassungssysteme sowie flexiblere Gebührenmodelle könnten dazu führen, dass finanzielle Anreize die Bürgerinnen und Bürger dazu motivieren, Siedlungsabfälle sortenreiner in die jeweiligen Sammelbehälter im Haushalt einzubringen. Auch wenn die Abfallwirtschaft in der Bundesrepublik Deutschland nicht mit der Abfallwirtschaft in der Parlamentarischen Bundesrepublik Indien verglichen werden kann, weil dort dezentrale Sammler unterschiedliche Wertstoffe wie Papier, Plastik oder auch Metalle oftmals mit Fahrrädern im Stadtgebiet einsammeln, gibt es auf der indischen Seite einen innovativen Ansatz um u.a. die Sortenreinheit von Stoffströmen zu erhöhen: In Indien haben die Bürgerinnen und Bürger die Möglichkeit über eine Applikation einen Abholtermin mit einem dezentralen Händler zu vereinbaren. Der dezentrale Händler fährt zu dem vereinbarten Termin zu den Haushalten und kauft die Wertstofffraktionen in Abhängigkeit vom Gewicht den Kundinnen und Kunden ab. Durch den finanziellen Anreiz, den die Kundinnen und Kunden erhalten, erfolgt eine sortenreine Sammlung und Erfassung der Wertstoffe und eine zusätzliche Wertschöpfung [17]. Ein weiterer Ansatz bei Applikationen im Ruhrgebiet und über die Gebietsgrenzen hinaus könnte sein, den Funktionsumfang der Smartphone-Applikationen auszubauen und zusätzliche Funktionen wie z.B. die Beauftragung einer Sperrmüll- und Containerbestellung via „Knopfdruck“ in bestehende Anwendungen zu integrieren, um die Kundenfreundlichkeit und den Servicegrad von Applikationen zu erhöhen und somit die Applikationen für Nutzer interessanter zu gestalten. Des Weiteren bietet sich die Applikation als Kollaborationsplattform an. Durch die Nutzung als Kollaborationsplattform kann die Appli-

kation dazu beitragen, dass der Lebenszyklus von Produkten verlängert wird. Die Berliner Stadtreinigung AÖR bietet in ihrer Applikation zum Beispiel die Funktion einer Kollaborationsplattform in Form einer Tausch- und Verschenkbörse an. Darüber hinaus bietet sich die Applikation als Video-Plattform an. Videos mit abfallwirtschaftlichem Kontext könnten für mehr Transparenz im Vorgang der Abfallentsorgung sorgen und die Öffentlichkeitsarbeit der kommunalen Abfallentsorgungsunternehmen ergänzen. Da der die Umsetzung für einzelne Städte und Gemeinden unter ökonomischen Gesichtspunkten möglicherweise zu aufwendig ist, wäre hier der Betrieb einer übergeordneten Videoplattform, die von jeder Applikation eingebunden werden kann, für alle Kommunen und Gemeinden bzw. für deren öffentlich-rechtliche Entsorgungsunternehmen von Vorteil um Synergien mit hoher Effizienz zu nutzen.

5 Danksagung

Die Veröffentlichung wurde im Rahmen des Forschungsprojektes „Find it – Use it“ erstellt. Das Forschungsprojekt „Find it – Use it“ wird aus Mitteln des Europäischen Fonds für regionale Entwicklung (EFRE) gefördert. Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung seitens der Europäischen Union.



EUROPÄISCHE UNION
Investition in unsere Zukunft
Europäischer Fonds
für regionale Entwicklung



EFRE.NRW
Investitionen in Wachstum
und Beschäftigung

Literatur

- [1] Marscheider-Weidemann, F.; Langkau, S.; Hummen, T.; Erdmann, L.; Tercero Espinoza, L.; Angerer, G.; Marwede, M.; Benecke, S.: Rohstoffe für Zukunftstechnologien 2016. DERA Rohstoffinformationen 28. Berlin 2016.
- [2] Scheelhaase, T.; Zinke, G.: Potenzialanalyse einer zirkulären Wertschöpfung im Land Nordrhein-Westfalen. Berlin, Hamburg, Düsseldorf 2016.
- [3] Zeipert, C.: Sitzungsvorlage Stadt Selm. Verbesserung der Sortierqualität in der Bioabfall- und Wertstofftonne sowie Änderung der Satzung über die Abfallentsorgung der Stadt Selm (2016).
- [4] Ruhr Nachrichten: Kompostieranlage wies Selmer Biomüll ab. Biotonnen waren falsch befüllt. In: Ruhr Nachrichten Selm 2017 (2017) Lokalteil Selm.
- [5] Faulstich, W.: Medienwissenschaft. Paderborn 2004.
- [6] Kessler, H.: Didaktische Strategien beim Wissenstransfer im Spannungsfeld von bildungsdidaktischen und kommunikationswissenschaftlichen Ansprüchen, Dissertation. München 2004.
- [7] Sonnemann, I.: Kommunikation im Wandel. Auswirkungen des Mobilfunks auf die Gesellschaft, Dissertation. Frankfurt am Main 2004.
- [8] Lutter T.; Meinecke C.; Prescher D.; Böhm K.; Esser R.: Zukunft der Consumer Technology - 2016. Marktentwicklung, Schlüsselrends, Mediennutzung, Konsumentenverhalten, Neue Technologien. Berlin 2016.
- [9] Bongartz, Eul, Reifenberg, Wulff: Jahresbericht 2015. Wettbewerb fördern. Netze ausbauen. Verbraucherinnen und Verbraucher schützen. Berlin 2015.
- [10] Vogel, A.: Talfahrt der Tagespresse: Eine Ursachensuche. Der Auflagenrückgang der Regionalzeitungen. Bonn 2014.
- [11] Dirks, T.; Rohleder, B.: Digitalisierung der Wirtschaft. Berlin 2016.
- [12] Regionalverband Ruhr: Metropole Ruhr - das neue Ruhrgebiet Städtelandschaft mitten in Europa. URL: <http://www.metropoleruhr.de/land-leute/daten-fakten/lage-und-geografie.html>. Abrufdatum 03.01.2017.
- [13] Töller, S.: Die Umweltwirtschaft in NRW wächst überdurchschnittlich. In: Umwelt Magazin (2017) 1/2.

- [14] Information und Technik NRW, Geschäftsbereich Statistik: Kommunalprofil für kreisfreie Städte, Kreise und Gemeinden in Nordrhein-Westfalen. URL: <https://www.it.nrw.de/kommunalprofil/>. Abrufdatum 18.01.2017.
- [15] Google: Google Playstore 2017.
- [16] VDI-Initiative Stadt:Denken: Das Denken die deutschen Kommunen - Handlungsfelder heute und im Jahr 2030. Eine Umfrage unter (Ober-) Bürgermeister/innen im Rahmen der VDI-Initiative Stadt:Denken. Berlin.
- [17] Waste Ventures India Pvt Ltd.: Toter Beta. Our business is picking up. URL: <http://toter.in/>. Abrufdatum 17.01.2017.

Experimentelle und theoretische Grundlagenuntersuchung landtechnischer Schnittprozesse bei verschiedenen Klingengeschwindigkeiten

Abstract:

Bei der Entwicklung und Konstruktion von Schnittwerkzeugen für Erntemaschinen und Häckselaggregate ist es von entscheidender Bedeutung, Schnittvorgänge besser zu verstehen. Dafür ist eine genaue experimentelle und theoretische Untersuchung des Schneidens verschiedener landwirtschaftlicher Güter erforderlich. Die gewonnenen experimentellen Ergebnisse können zu einer umfassenden Optimierung von Landmaschinen und landtechnischen Prozessen hinsichtlich einer höheren Schnittqualität, Energieeffizienz und Ressourceneffizienz beitragen. Experimentelle Ergebnisse können zudem zur Erstellung virtueller Modelle des Schnittprozesses und zur Verbesserung existierender Simulationsmodelle genutzt werden.

1 Einleitung

Angesichts der wachsenden Weltbevölkerung müssen im Jahr 2050 bis zu 70 % mehr Lebensmittel verfügbar sein als heute [1]. Hinzu kommt der stark zunehmende Bedarf an Biomasse als erneuerbarem Energieträger. Mit einem Anteil von 13 % emittiert die Landwirtschaft in der BRD bereits heute nicht viel weniger Treibhausgase als der Verkehr [2]. Der Anteil der Landwirtschaft am weltweiten Treibhausgasausstoß beträgt laut UN-Welternährungsorganisation und Greenpeace sogar etwa 30 % [3]. Vor diesem Hintergrund gewinnt die Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Landtechnik an Bedeutung. Dazu zählen auch die experimentelle und theoretische Untersuchung landtechnischer Schnittprozesse, die für das Prozessverständnis und die Simulation z.B. von Zerkleinerungsvorgängen nötig sind. Erst auf Basis dieser Grundlagenuntersuchungen ist eine Optimierung von Schnittprozessen hinsichtlich einer hohen Schnittqualität und Energieeffizienz möglich.

2 Ziel des Forschungsprojektes

Im Rahmen eines von der DFG geförderten Forschungsprojektes wird eine grundlegende experimentelle und numerische Untersuchung landtechnischer Schnittprozesse durchgeführt, bei der besonders das gegenmesserlose Schneiden (Bild 1) verschiedener halmartiger Güter im Fokus steht.

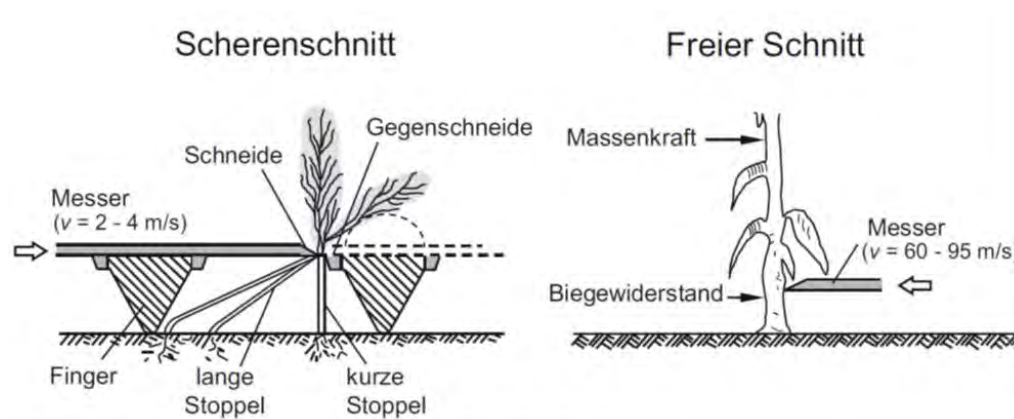


Bild 1: Schematische Darstellung des Schnittes mit und ohne Gegenschneide [4]

Zu den Versuchsobjekten gehören Pflanzensorten, die in der BRD mit am weitesten verbreitet sind und mittels eines rotierenden Mähwerkes oder Häckslers unter Anwendung des freien Schnittes entweder geerntet oder als Restprodukte zerkleinert werden. Neben der Ernte ist die Zerkleinerung von Restprodukten angesichts der Verbreitung von Biogasanlagen für die Landwirtschaft von großer Bedeutung.

Im Laufe des Forschungsprojektes wird die Abhängigkeit der Schnittkraft von verschiedenen Parametern, wie der Schnittgeschwindigkeit, dem Trockenmassegehalt der Schnittgüter und dem Keilwinkel der Klingenschneide experimentell ermittelt. Ferner werden Gesetzmäßigkeiten der Schnittvorgänge abgeleitet, die für deren Simulation erforderlich sind. Hierbei stehen die Mehrkörpersimulation und die Diskrete-Elemente-Methode im Fokus. Die experimentellen Ergebnisse werden in Form einer frei zugänglichen Datenbank zusammengefasst.

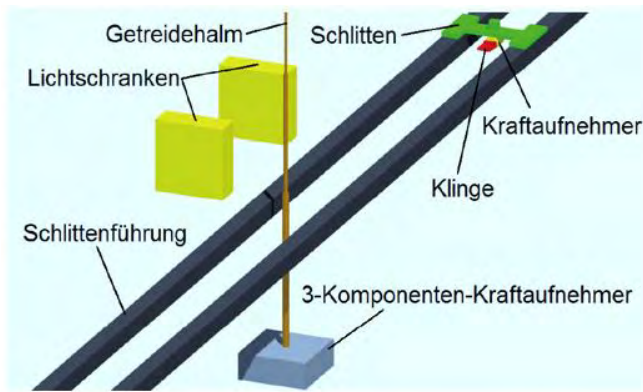
3 Experimentelle Untersuchungen von Schnittprozessen

In der Literatur existieren einige experimentelle Untersuchungen und theoretische Überlegungen zum Schnittvorgang an verschieden landwirtschaftlichen Gütern [4], wie Weidelgras [6], verholzten Pflanzenstengeln [7] sowie Holz [8, 9]. Korn et al. [10] stellen einen Strohhäckselprüfstand zur Untersuchung der Verteilung des Strohs in der Breite eines Mähdreschers vor. Bei dem Prüfstand können mittlere Klingenumfangsgeschwindigkeiten zwischen 55 m/s und 110 m/s eingestellt werden. Höhere Geschwindigkeiten führen dabei zu einem höheren Leistungsbedarf, steigern jedoch auch die Häckselqualität.

Der ohne Gegenschneide erfolgende freie Schnitt von Halmgut steht ebenfalls im Fokus vieler Arbeiten [11, 12]. Dobler [13] stellt einen Prüfstand vor, mit dem Klingengeschwindigkeiten von bis zu 26 m/s erreicht werden können. Die Klinge bewegt sich dabei entlang einer translatorischen Bahn. McRandal und McNulty [14] zeigen, dass die Schnittenergie um 25 % geringer ist, wenn die Schnittgeschwindigkeit von 20 m/s auf 60 m/s erhöht wird. Heutige Landmaschinen, die das Prinzip des freien Schnittes verwenden, erreichen Klingengeschwindigkeiten von deutlich über 60 m/s.

4 Hochgeschwindigkeitsschnittprüfstand

Zur experimentellen Untersuchung von Schnittprozessen dient ein Hochgeschwindigkeitsschnittprüfstand (Bild 2) [15, 16, 17, 18].



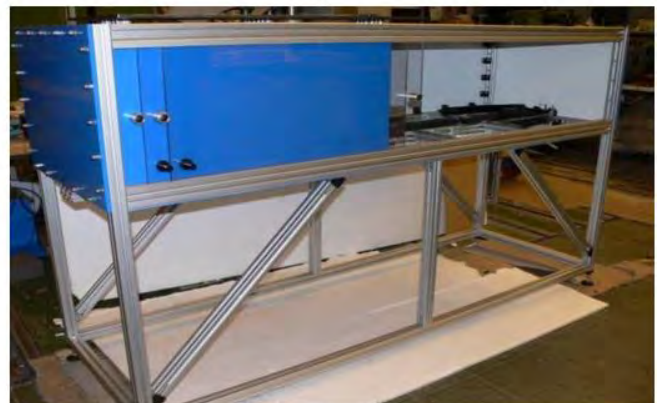
a)



b)



c)



d)

Bild 2: Hochgeschwindigkeitsschnittprüfsand [15, 16, 17, 18] a) Funktionsprinzip, b) Schlitten, c) Beschleunigungsvorrichtung, d) Außenansicht

Der Prüfstand besteht primär aus einem Schlitten, der einen Kraftaufnehmer und eine Klinge trägt, sowie einer Beschleunigungseinrichtung. Der Schlitten wird entlang einer ca. 0,35 m langen Strecke beschleunigt. Infolge der rein translatorischen Klingebewegung werden strömungsmechanische Störgrößen weitestgehend minimiert und eine definierte Gutzuführung ermöglicht [16]. Die Geschwindigkeit des Schlittens wird z.B. durch eine Hochgeschwindigkeitskamera bestimmt. In Bild 3 sind die Versuchs- und Simulationsergebnisse eines Schnittversuches dargestellt.

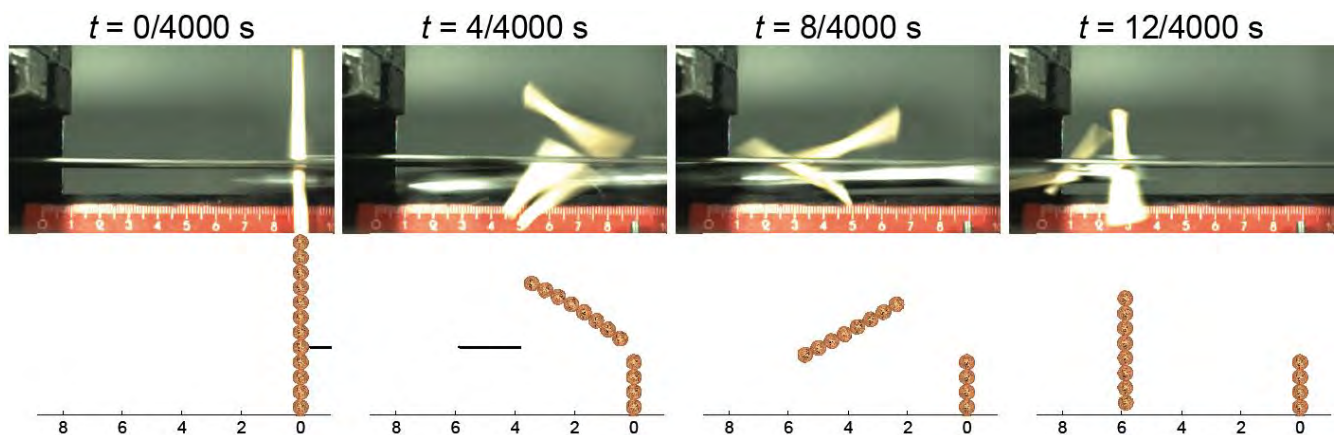


Abbildung 3: Versuchs- und Simulationsergebnisse eines Schnittversuches [16, 18]

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag werden ein Forschungsvorhaben, dessen Ziel die grundlegende Untersuchung landtechnischer Schnittvorgänge ist, sowie ein Hochgeschwindigkeitsprüfstand vorgestellt. Der Prüfstand ermöglicht die Validierung und Optimierung von Simulationsmodellen. Mit verbesserten Simulationsmodellen lassen sich energetische Optimierungen des freien Schnittes präziser vornehmen und in die Praxis übertragen. Zudem kann der Hochgeschwindigkeitsschnittprüfstand zu einem besseren theoretischen Gesamtverständnis landtechnischer Schnittprozesse beitragen. Das Übertragen der gewonnenen Erkenntnisse ermöglicht eine ressourcenschonende und nachhaltige Konstruktion von Schneidwerkzeugen.

Für den im Forschungsvorhaben zu erstellenden Versuchsplan sind die zu untersuchenden Halmsysteme, die Einflussparameter auf die Schnittkraft und äußere Störgrößen von entscheidender Bedeutung. Gerade halmartige, natürlich gewachsene Versuchsträger unterliegen einer großen Schwankungsbreite und müssen mit besonderer Sorgfalt ausgewählt werden.

Zudem wird das bereits existierende Mehrkörpersimulationsmodell optimiert und validiert. Dabei werden u.a. verschiedene Kontaktmodelle untersucht.

Förderhinweis: Die vorgestellte Arbeit wird mit Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Projektes „*Experimentelle und theoretische Grundlagenuntersuchung landtechnischer Schnittprozesse bei hohen Klingengeschwindigkeiten*“ gefördert (DFG-Geschäftszeichen JA 2031/4-1).

Literatur

- [1] O.A.: Abschlusserklärung des Berliner Agrarministertgipfels 2010. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.
<http://www.bmelv.de/SharedDocs/Standardartikel/Landwirtschaft/Klima-und-Umwelt/Klimaschutz/SchlussfolgerungenAgrarministertgipfel2010.html>. Abrufdatum 18.10.2010.
- [2] Dehmer, D.: Klimafaktor Landwirtschaft. Der Tagesspiegel, 26.08.2008.
<http://www.tagesspiegel.de/politik/deutschland/klimafaktor-landwirtschaft/1309818.html>. Abrufdatum 10.10.2010.
- [3] Maurin, J.; Gersmann, H.: Erst das Fressen, dann die Umwelt. In: die Tageszeitung, 17.01.2010.
<http://www.taz.de/1/zukunft/umwelt/artikel/1/erst-das-fressen-dann-die-umwelt/>. Abrufdatum 10.10.2010.
- [4] Kaltschmitt, M., Hartmann, H., Hofbauer, H.: Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken und Verfahren. Springer-Verlag, 3.Auflage, Berlin, Heidelberg, 2016.
- [5] Sitkei, G.: Mechanics of Agricultural Materials. Developments in Agricultural Engineering 8. Amsterdam (NL): Elsevier Science Publishers und Budapest (HU): Akademiai, Kiado, 1986.
- [6] Dervedde, W.; Peters, H.: Die technologischen Eigenschaften von Gras und deren Einfluss auf den Schneidvorgang. In: Landbauforschung Völkenrode, Sonderheft 8, S. 53-67, 1970.
- [7] Regge, H.; Meinel, T.: Dicke, verholzte Pflanzenstengel schneiden. In: Landtechnik 49 (1994), H. 1, S. 16-18.
- [8] Firus, S.; Belter, A.: Energiesparende Zerkleinerung von Reisig, Rest- und Recyclingholz. In: Wissenschaftliche Zeitung der Technischen Universität Dresden 48 (1999), H. 2, S. 96-101.
- [9] Firus, S.; Belter, A.: Schnittkräfte bei der Erzeugung von Holzhackschnitzeln. In: Landtechnik, 52. Jahrgang, Heft 2, S. 70-71, 1997.
- [10] Korn, C., Fehrmann, J., Herlitzius, T., Flanhardt, M., Acimas, A.: Entwicklung eines Mähdrescherstrohhäckslers für große Arbeitsbreiten. In: Landtechnik, Band 67, Heft 1, S. 11-16, 2012.

- [11] Kämmerer, D.: Der Schneid- und Fördervorgang im Mähdrescherhäcksler. Dissertation. Aachen 2003.
- [12] O'Dogherty, M. J.: A Review of Research on Forage Chopping. In: Journal of agricultural Engineering Research 27 (1982), S. 267-289.
- [13] Dobler, K.: Mehrkomponenten-Schnittkraftmessung mit Quarzkristallaufnehmern beim Mähen von Halmgut. In: Archiv für technisches Messen und industrielle Messtechnik, Lieferung 447, April 1973, S. R61-R69, 1973.
- [14] Mc Randal, D. M.; Mc Nulty, P. B.: Impact Cutting Behaviour of Forage Crops – I. Mathematical Models and Laboratory Tests. In: Journal of agricultural Engineering Research 23 (1978), S. 313-328.
- [15] Batos, A.; Jahr, A.; Corvers, B.: Experimental Investigations for the Characterization of Cutting Processes on Biomaterials. In: European Symposium and Exhibition and Biomaterials and Related Areas – Euro BioMAT 2015 (Weimar, 21.-22.04.2015), Oralposter.
- [16] Batos, A.; Röger, T.; Dieltz, D.; Jahr, A.; Corvers, B.: Ein Beitrag zur Simulation landtechnischer Aggregate = A contribution for the simulation of agricultural machines. In: 72. Internationale Tagung Landtechnik (Berlin, 19.-20.11.2014), VDI-Berichte Nr.2226, Düsseldorf 2014, S.53-58.
- [17] Jahr, A.; Batos, A.; Pillmann, A.; Hoppe, S.; Dieltz, D.: Determining the Cutting Properties of Agricultural Products. In: International Conference of Agricultural Engineering – CIGR-AgEng2012 (Valencia/Spain, 08.-12.07.2012), Paper no. C-1247.
- [18] Batos, A.: Domänenübergreifende Mehrkörpersimulation bei Teilungsprozessen pflanzlicher Erntegüter. Dissertation, Aachen, 2016.

Ressourceneffiziente Optimierung von Hohlkörpern aus Kunststoff mittels Multiskalensimulation

Abstract: Die mechanischen Eigenschaften von extrusionsblasgeformten Kunststoffhohlkörpern hängen wesentlich von den vom Verarbeitungsprozess beeinflussten Materialeigenschaften ab. Ziel der dargestellten Untersuchung ist, prozessabhängige Materialkennwerte in Simulationsprogrammen zu berücksichtigen und damit deren Vorhersagegenauigkeit zu erhöhen. Hierzu ist die Schaffung einer Schnittstelle zwischen Prozess- und Bauteilsimulation notwendig. Darüber hinaus wird vorgestellt, wie Simulationen auf Mikroebene (molekulardynamische Simulationen) genutzt werden können, um Materialkennwerte ohne die Durchführung eines Realperiments zu ermitteln.

1 Ausgangslage

Hohlkörper wie Flaschen, Kanister oder Kraftstoff-Tanksysteme im PKW sind in unserem täglichen Leben allgegenwärtig. Zur Herstellung dieser Hohlkörper aus Polymeren wird die Technologie des Extrusionsblasformens eingesetzt. Nahezu alle synthetischen Polymere, die im Extrusionsblasformens verarbeitet werden, basieren auf Monomeren aus Mineralöl. Es ist jedoch absehbar, dass sich Mineralöl aufgrund steigender Nachfrage und sinkender Erdölförderung verknappen wird. Diesem Umstand muss aus ingenieurwissenschaftlicher Sicht begegnet werden.

Ein erster Ansatz ist, blasgeformte Hohlkörper so ressourceneffizient und damit einhergehend so umweltschonend wie möglich zu gestalten. Das Einsparpotential lässt sich an einem einzelnen Verpackungsartikel mit 70 g Masse aufzeigen: Bei einer Massereduzierung von 3 Gramm ergeben sich bei einer Produktion von 10 Millionen Artikeln Einsparungen von 30 Tonnen Polymer mit ca. 30.000 € an Materialkosten. Unter Einbeziehung der Maschinen- und Energiekosten können ca. 42.400 € eingespart werden. Dies entspricht einer Gesamt-CO₂-Reduzierung von 387 Tonnen¹.

Um diese Einsparpotentiale nutzbar zu machen, befasst sich das dargestellte Projekt mit der Entwicklung von Simulationsmodellen, die es ermöglichen Kunststoffhohlkörpern bei optimalen Gebrauchseigenschaften (Bauteilstabilität) so materialsparend wie möglich zu gestalten. Nur durch den Einsatz von Simulations- und damit verbunden (automatisierten) Optimierungsmodellen können ungenutzte Potentiale schnell und sicher erschlossen werden. Hierzu ist es jedoch notwendig, dass die eingesetzten Simulationsmodelle die Realität so genau wie möglich abbilden.

2 Einflüsse des Prozesses und Einbindung in die FE-Simulation

Experimentelle Untersuchungen [1-4] zeigen, dass das Blasformverfahren entscheidende Einflüsse auf die Materialeigenschaften und damit die mechanischen Eigenschaften des Endproduktes hat. Verantwortlich hierfür sind insbesondere die Temperaturführung beim Abkühlen sowie das Verstrecken des Materials beim Aufblasvorgang.

In einem Vorgängerprojekt [1] wurden diese Einflüsse für das im Extrusionsblasformens meist eingesetzte Material (HDPE) untersucht und quantifiziert. Hierzu wurden aus blasgeformten Bauteilen

¹ Annahmen: 1 €/kg Material, 70 MJ/kg Herstellung HDPE, 10 MJ/kg Energieverbrauch Blasformprozess, 0,15 €/kWh Energiekosten, 580 g CO₂/kWh (Quelle: www.umweltbundesamt.de)

Probekörper entnommen und mechanischen Normprüfungen unterzogen. Die Bauteile, aus denen die Proben entnommen wurden, sind unter einer Vielzahl verschiedener Prozessbedingungen hergestellt worden. Das für die Studie genutzte Material war ein HDPE vom Typ Lupolen 4261 (Fa. LyondellBasell). Nachfolgende Tabelle 1 fasst wesentliche Ergebnisse am Beispiel des Elastizitätsmoduls zusammen.

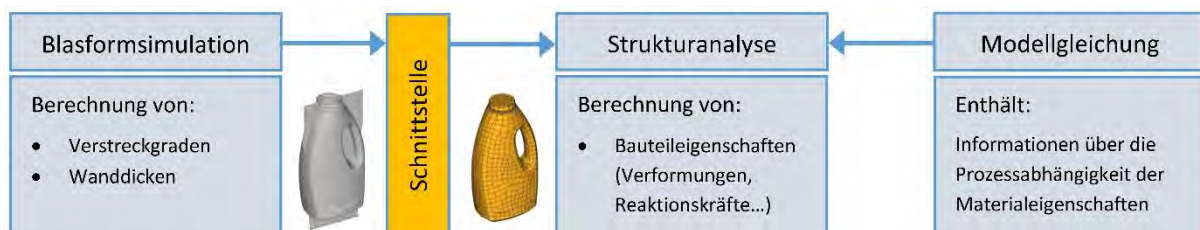
Tab. 1: Experimentell ermittelte Einflüsse auf den Elastizitätsmodul durch Variation der Prozessbedingungen im Extrusionsblasformen. Die Tabelle fasst die mit drei verschiedenen Prüfmethode (Zugversuch, 3-Punkt-Biegeversuch, DMA) ermittelten Werte zusammen. Grundlage ist die statistische Auswertung mittels Varianzanalyse (ANOVA). Material: Lupolen 4261 [1]

Einflussgröße	Signifikanz	Größenordnung des Einflusses
Orientierung (=Probenentnahmerichtung) (u_i)	sehr hoch	ca. 8 %
Formtemperatur (ϑ_f)	sehr hoch	ca. 3 % ($T_{Prüf} < 30\text{ °C}$)...5 % ($T_{Prüf} > 30\text{ °C}$)
Verstreckgrad (λ)	mittel - hoch	ca. 0 % ($T_{Prüf} > 30\text{ °C}$)...3 % ($T_{Prüf} < 30\text{ °C}$)
WW Kühlzeit · Formtemperatur	niedrig - mittel	ca. 3 % (Wert ist nicht eindeutig abschätzbar)

Für eine möglichst exakte Simulation der Produkteigenschaften von Kunststoffhohlkörpern sind die aufgeführten Einflüsse in den Simulationsmodellen zu berücksichtigen. Zu diesem Zweck wird aus den in der Tabelle 1 aufgeführten Größen eine Modellgleichung entwickelt, die den Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der signifikanten Einflussgrößen beschreibt:

$$E = f(\vec{u}_i, \lambda, \vartheta_f) \quad (\text{Gl. 1})$$

Damit diese Gleichung in den Simulationsmodellen nutzbar wird, ist der erste in diesem Projekt verfolgte Ansatz die Schaffung einer Programmschnittstelle, die eine Verknüpfung von Prozess- bzw. Herstellsimulation mit der Strukturanalyse ermöglicht. Im konkreten Fall ist dies eine Schnittstelle zwischen dem Simulationsprogramm B-Sim (Blasformsimulation, Fa. Accuform) und dem allgemeinen Finite-Elemente Simulationspaket ABAQUS (Fa. Simulia). Hierbei wird der Grad der Materialverstreckung im Artikel, der sich durch den Aufblasvorgang bei der Herstellung ergibt, mit der Blasformsimulation richtungsabhängig quantifiziert und in die Strukturanalyse übertragen (Abbildung



1).

Abb. 1: Übersicht über die Einbindung prozessabhängiger Materialdaten in die Strukturanalyse: Die entwickelte Schnittstelle überträgt die mit der Blasformsimulation ermittelten Verstreckgrade und Wanddicken auf das Finite-Elemente Netz der Strukturanalyse (Mapping).

In Kombination mit den über Gl. 1 beschriebenen Einflüssen der Verstreckung bzw. Orientierung auf die Materialeigenschaften können so für den zu betrachtenden Artikel die tatsächlichen vorliegenden Materialeigenschaften in der Strukturanalyse berücksichtigt werden. Da dieses Vorgehen auf jedes finite Element einzeln angewendet wird, werden auf diese Weise auch lokale Variationen der Materialeigenschaften berücksichtigt. Herauszuheben ist zusätzlich, dass dieses Modell in der Lage ist richtungsabhängige (orthotrope) Materialdaten zu verarbeiten. Hierzu veranschaulicht nachfolgende Abbildung 2 für das Modell einer einfachen Flasche die Übertragung von Materialorientierungen [5].

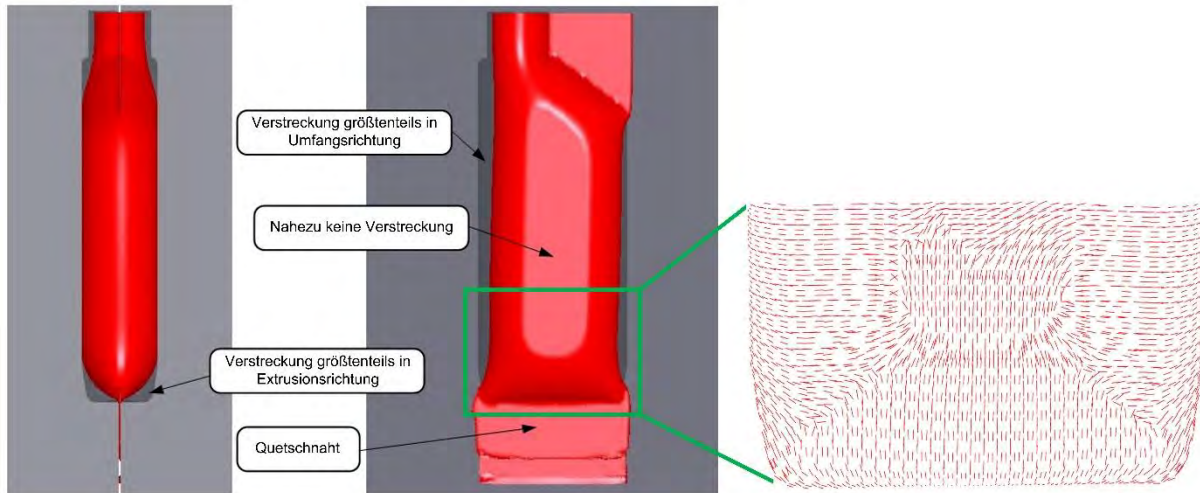


Abb. 2: Übersicht über die Übertragung von Materialverstreckungen aus der Blasformsimulation (links) in die Strukturanalyse (rechts) für eine einfache blasgeformte Flasche. Die linke Darstellung zeigt den Vorformling kurz vor dem vollständig aufgeblasenen Zustand und verdeutlicht, in welche Richtung die wesentlichen Materialverstreckungen bis zur endgültigen Ausformung des Artikels erfolgen. Die rechte Darstellung zeigt die in die Strukturanalyse übertragenen Orientierungen (Richtung der eingezeichneten Linienabschnitte) exemplarisch für den Bodenbereich der Flasche.

Neben der Übertragung von Orientierungen wird darüber hinaus die sich einstellende Wandstärkenverteilung, die ebenfalls mit der Blasformsimulation berechnet wird, in das Modell der Strukturanalyse überführt. In Ergänzung zu den eigenen Routinen wird für den Übertragungsvorgang das Programm MpCCI MetalMapper des Fraunhofer SCAI [6] genutzt.

Abschließend sei erwähnt, dass die Untersuchung der Prozessabhängigkeit der Materialdaten zusätzlich zu den in Tabelle 1 aufgeführten Werten für den linear elastischen Bereich auch für den plastischen Deformationsanteil durchgeführt worden ist. Auch diese Daten können prozessabhängig unter Einbeziehung des Mises-Hill Ansatzes in der Strukturanalyse verwendet werden. Tiefergehende Informationen gibt hierzu [5].

3 MD-Simulation zur Ermittlung von Materialkennwerten

Die notwendigen experimentellen Untersuchungen zur Bestimmung der in Abschnitt 2 dargestellten Einflüsse des Prozesses auf die Materialeigenschaften sind in der Praxis aus Zeit- und Kostengründen kaum durchführbar.

Daher wird in Ergänzung zum Vorgehen aus Abschnitt 2 ein weiterer Ansatz verfolgt, der es ermöglicht mit Simulationen auf mikroskopischer Ebene Materialeigenschaften zu bestimmen. Die mit solchen Simulationen gewonnenen Materialdaten können als Eingangsgröße für die (makroskopische)

Strukturanalyse (vgl. Abschnitt 2) dienen. Auf diese Weise kann ggf. vollständig auf das Realexperiment zur Bestimmung von Materialkennwerten verzichtet werden.

Abbildung 3 verbildlicht diesen multiskaligen Simulationsansatz mit dessen wesentlichen Zielen.

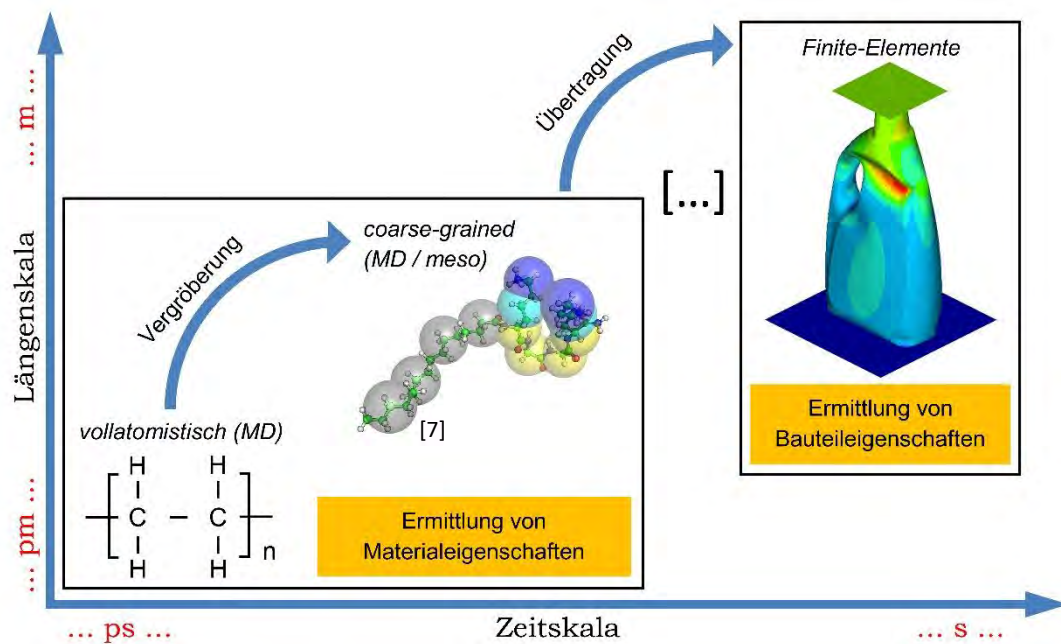


Abb. 3: Simulationsansätze auf zwei physikalisch gänzlich unterschiedlichen Skalen: Die Simulation auf Mikroebene (vollatomistisch / coarse-grained) dient der Ermittlung von Materialeigenschaften. Die Finite-Elemente Simulation auf Makroebene ermöglicht die Bestimmung der Bauteileigenschaften unter Berücksichtigung der auf Mikroebene berechneten Materialeigenschaften.

Für das Vorhaben geeignete Simulationsmethoden basieren auf molekulardynamischen bzw. vergrößerten Ansätzen („coarse-graining“ / sogenannte „mesoskopische Längenskala“). Während bei ersterem Ansatz in der Regel vollatomistische Beschreibungen, die jedes zu betrachtende Atom berücksichtigen, zum Einsatz kommen, werden beim Coarse-Graining einzelne Atomgruppen (beispielsweise ganze Monomere) zu sogenannten mesoskaligen Superatomen („Beads“) zusammengefasst. Der damit verbundene geringere Rechenaufwand kann zur Simulation größerer Modelle und/oder zur Erweiterung des zu simulierenden Zeitraumes genutzt werden. Insbesondere zur Bestimmung von Materialkennwerten an langkettigen Polymersystemen (egal ob verdünnt oder in der Schmelze) ist die Nutzung eines vergrößerten Ansatzes im Allgemeinen unabdingbar.

Basis für die Berechnung der inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Teilchen ist die klassische Newton'sche Mechanik ggf. in Verknüpfung mit dem Coulomb'schen Gesetz zur Beschreibung der Elektrostatik (siehe Abb. 4).

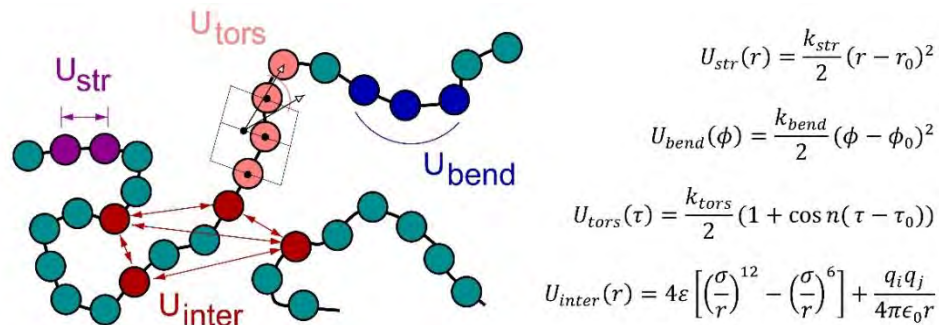


Abb. 4: Prinzipdarstellung zweier linearer Polymerketten sowie der verschiedenen intermolekularen (U_{inter} (Van-der-Waals und Coulomb Potential)) und intramolekularen Potentiale (U_{str} (Bindung), U_{bend} (Biegung), U_{tors} (Torsion)) zur Beschreibung der Teilchenwechselwirkungen [8]

Für ein spezifisches Simulationsmodell ist ein geeigneter Satz von Parametern zur Beschreibung des Polymers auf Mikroebene, das sogenannte Kraftfeld, zu bestimmen.

Durch die hohe Auflösung eines solchen Simulationsmodells ist es möglich virtuelle Experimente mit nahezu beliebigen Randbedingungen am betrachteten Kunststoff durchzuführen. So können die aus dem Extrusionsblasformprozess resultierenden Einflüsse auf das Material (Scherungen, Dehnungen, variierende Temperatur etc.) berücksichtigt werden.

Im dargestellten Projekt wird das Simulationspaket ESPReso++ verwendet, welches durch seine hohe Geschwindigkeit und Eignung für vergrößerte Modelle besonders zur Simulation von Polymersystemen geeignet ist. [9]

4 Ergebnisse

Die prozessabhängige Materialbeschreibung aus Abschnitt 2 wurde in einem simulierten Produkttest einer blasgeformten Flasche (Material: Lupolen 4261, vgl. Tabelle 1) angewendet und die Resultate mit dem realen Verhalten verglichen. Durchgeführt wurde der Top-Load Test, eine wichtige Standardprüfung, die bei Flaschen und Kanistern Anwendung findet. Hierbei wird das zu prüfende Behältnis gefüllt, verschlossen und anschließend in einer Prüfvorrichtung zwischen zwei Platten weggesteuert gestaucht (vgl. Bild 3, rechts). Ziel ist, die maximale Last vor dem Versagen des Artikels zu bestimmen. Ein vorgegebener Kraftwert ist zu erreichen, damit sichergestellt ist, dass der Behälter beispielsweise beim gestapelten Palettentransport über ausreichende Festigkeit verfügt.

Abbildung 5 zeigt die aufgezeichneten Kraft-Weg-Kurven für den simulierten und experimentell durchgeführten Top-Load Test.

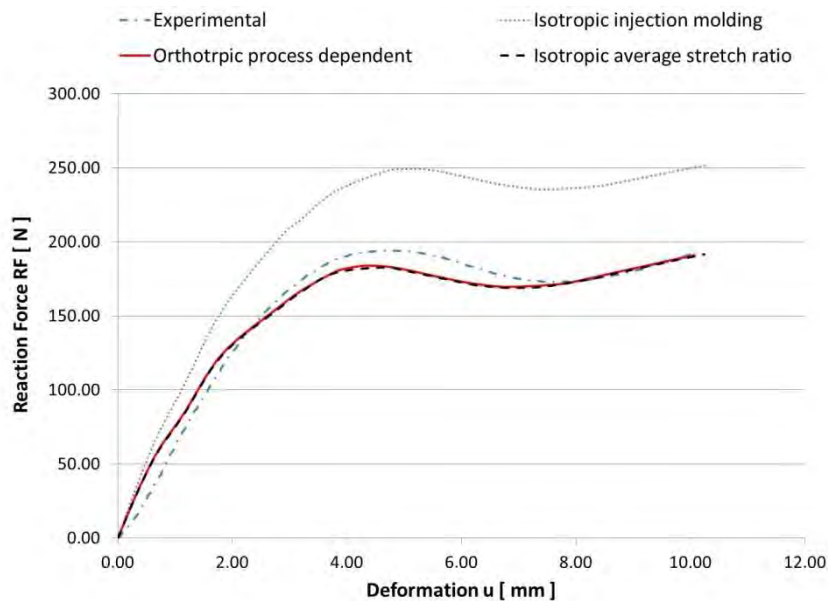


Abb. 5: Simulierter und experimentell durchgeführter Top-Load Test für eine Flasche. Neben den prozessabhängigen Materialbeschreibungen auf Basis von Materialproben aus blasgeformten Bauteilen wurde die Simulation zum Vergleich mit Materialdaten, die an spritzgegossenen Zugprobenstäben ermittelt worden sind, durchgeführt. [5]

Im Ergebnis kann die Top-Load durch die prozessabhängige Beschreibung in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Realität abgeschätzt werden. Hierbei zeigt sich, dass die Berücksichtigung eines orthotrop richtungsabhängigen Materialmodells in der Simulation für das hier untersuchte Bauteil keine Vorteile gegenüber einer isotropen und damit nicht richtungsabhängigen Materialbeschreibung hat. Zusätzlich wurde die Simulation mit Materialdaten, die an spritzgegossenen Zugprobenstäben ermittelt worden sind, durchgeführt. Die Simulationen auf Basis dieser Materialkennwerte zeigen erhebliche Abweichungen vom realen Bauteilverhalten. Dies zeigt deutlich, dass die Einflüsse des Herstellverfahrens unbedingt in der Simulation berücksichtigt werden müssen [5].

Bezüglich der Ermittlung von Materialkennwerten mittels Mikrosimulation wurde in Zusammenarbeit mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung in Mainz ein anisotroper Barostat in ESPResSo++ implementiert. Dieser Barostat ermöglicht die Durchführung des Zugversuchs als erste im Projekt simulierte mechanische Prüfung. Der Barostat wird in der Simulation dabei so genutzt, dass der Zugversuch dehnungsgeregelt durchgeführt werden kann. Erste Ergebnisse, die an einem generischen Polymersystem (CG-Bead-Spring Modell [10]) ermittelt worden sind, zeigen die prinzipielle Durchführbarkeit des Zugversuchs mit ESPResSo++. Abbildung 6 führt beispielhaft mit der MD-Simulation ermittelte Spannungs-Dehnungs-Kurven unter verschiedenen Randbedingungen auf.

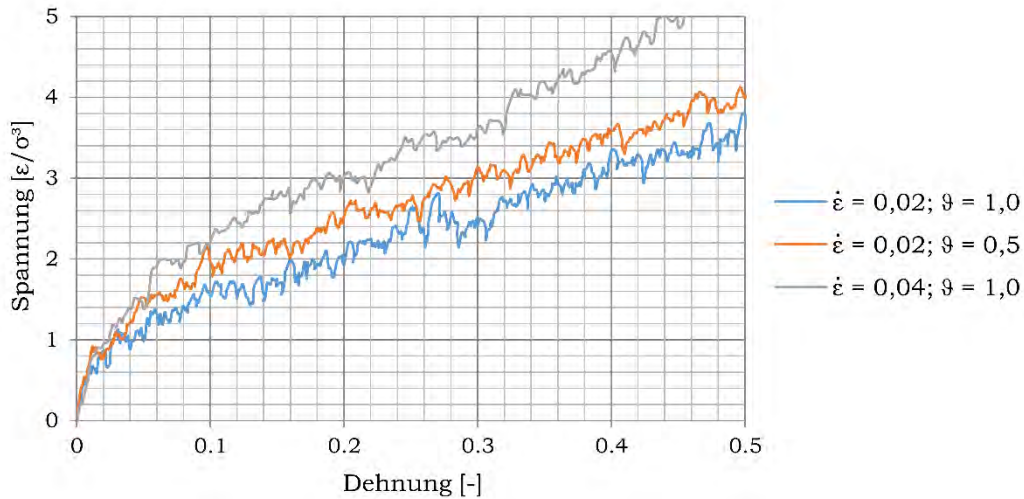


Abb. 6: Spannungs-Dehnungs-Kurven mit ESPResSo++ bei unterschiedlichen Dehnraten und Temperaturen ermittelt; System: generisches CG-Bead-Spring Modell mit 100 Ketten zu je 100 Beads; alle Angaben in reduzierten Einheiten

Das Diagramm lässt erkennen, dass Effekte wie die Temperatur- und Dehnratenabhängigkeit der Materialeigenschaften mit diesem einfachen Modell bereits mit physikalisch korrekter Tendenz nachgewiesen werden können.

5 Diskussion

Die Eignung der geschaffenen Schnittstelle zur Übertragung von Orientierungen aus der Blasformsimulation in die Strukturanalyse konnte am Beispiel des simulierten Top-Load Test für eine Flasche erfolgreich nachgewiesen werden. Die Nutzung von prozessspezifischen Materialkennwerten steigert die Vorhersagegenauigkeit der Simulation enorm. Es konnte gezeigt werden, dass die Berücksichtigung von Materialorientierungen für das hier untersuchte Bauteil bzw. das betrachtete Material keine wesentlichen Verbesserungen der Simulationsgenauigkeit mit sich bringt.

Bisher unbeachtet geblieben ist das zeitabhängige Materialverhalten. Für weitere Untersuchungen ist es notwendig, die bisher durchgeführten Untersuchungen auf das (prozessabhängige) visko-elastische bzw. visko-plastische Materialverhalten auszudehnen.

Die Anwendbarkeit der MD-Simulation zur virtuellen Ermittlung von Materialkennwerten ist prinzipiell nachgewiesen. Das bisher genutzte generische Modell ist durch ein für HDPE spezifisches Kraftfeld noch zu ersetzen.

Eine im weiteren Projektverlauf zu betrachtende Schwierigkeit wird sein, dass die Übertragbarkeit von Kennwerten auf die makroskopische Ebene auf Grund der anzuwendenden vergrößerten Modellansätze nicht trivial ist, da diese die Zeitskala verzerren. Passende Korrekturfaktoren zu bestimmen ist daher neben der Wahl eines geeigneten Kraftfeldes eine der wesentlichen noch zu bewältigenden Herausforderungen.

Darüber hinaus basieren die bisherigen Modelle auf monodispersen Systemen. Reale Systeme sind jedoch polydispers, so dass auch diesbezüglich die Simulationsmodelle erweitert werden müssen, um deren Aussagekraft zu steigern.

Förderung

Die vorgestellten Inhalte gehören zum übergeordneten Gemeinschaftsforschungsvorhaben ReBauVES („Ressourcenoptimierte Bauteilentwicklung durch systematische Verzahnung von Experiment und multiskaligen Simulationsansätzen“). Das Projekt wird vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen der Förderrichtlinie FHprofUnt unter dem Kennzeichen 31P9382 gefördert.

Literatur/Quellen

- [1] Grommes, D.; Bruch, O.; Geilen, J.: Investigation of the Influencing Factors on the Process-Dependent Elasticity Modulus in Extrusion Blow Molded Plastic Containers for Material Modelling in the Finite Element Simulation. In: AIP Conference Proceedings (Hrsg.): PPS Europe-Africa Conference 2015.
- [2] Kalyon, D.: Extrusion Blow Molding – Process Dynamics and Product Properties. Ph.D. Thesis. McGill University Montreal 1980.
- [3] Kamal, M.: Anisotropy and Dimensions of Blow-Molded Polyethylene Bottles. In: Polymer Engineering and Science 22 (1982), S. 287-291.
- [4] Choi, K.-J.; Spruiell, J.; White, J.: Orientation and Crystalline Morphology of Blow Molded Polyethylene Bottles. In: Polymer Engineering and Science 29 (1989), S. 463-470.
- [5] Michels, P.; Grommes, D.; Bruch, O.; Oeckerath, A.; Reith, D.: An Integrative Simulation Concept for Extrusion Blow Molded Plastic Bottles. (submitted) 2017.
- [6] Fraunhofer SCAI, Metal-Mapper Software. URL: <http://www.mpcci.de/en/mpcci-software.html>. Abrufdatum 10.05.2017.
- [7] University of Rochester: Grossfield Lab. URL: <http://membrane.urmc.rochester.edu/horn>. Abrufdatum 10.05.2017.
- [8] Reith, D.: Neue Methoden zur Computersimulation von Polymersystemen auf verschiedenen Längenskalen und ihre Anwendungen. Dissertation. Johannes-Gutenberg Universität Mainz 2001.
- [9] Halverson, J. D.; Brandes, T.; Lenz, O.; Arnold, A.; Bevc, S.; Starchenko, V.; Kremer, K.; Stuehn, T.; Reith, D.: ESPReso++: A Modern Multiscale Simulation Package for Soft Matter Systems. In: Computer Physics Communications 184 (2013), S. 1129-1149.
- [10] Moreira, L. A.; Zhang, G.; Müller, F.; Stuehn, T.; Kremer, K.: Direct Equilibration and Characterization of Polymer Melts for Computer Simulations. In: Macromolecular Theory and Simulations 24 (2015), S. 419-431.

Kraftfeldentwicklung für molekulare Simulationen – Einfluss der Auswahl verschiedener Punktladungssätze auf potentielle Energien und ausgewählte thermodynamische Observablen

Abstract: *Wo Laborexperimente zu aufwendig, zu teuer, zu langsam oder zu gefährlich oder Stoffeigenschaften gar nicht erst experimentell zugänglich sind, können Computersimulationen von Atomen und Molekülen diese ersetzen oder ergänzen. Sie ermöglichen dadurch Reduktion von Kosten, Entwicklungszeit und Materialeinsatz. Die für diese Simulationen benötigten Molekülmodelle beinhalten zahlreiche Parameter, die der Simulant einstellen oder auswählen muss. Eine passende Parametrierung ist nur bei entsprechenden Kenntnissen über die Auswirkungen der Parameter auf die zu berechnenden Größen und Eigenschaften möglich.*

Eine Gruppe von Standardparametern in molekularen Simulationen sind die Partialladungen der einzelnen Atome innerhalb eines Moleküls. Die räumliche Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls wird durch Punktladungen auf den Atomzentren angenähert. Für diese Annäherung existieren diverse Ansätze für verschiedene Molekülklassen und Anwendungen.

In diesem Teilprojekt des Promotionsvorhabens wurde systematisch der Einfluss der Wahl des Partialladungssatzes auf potentielle Energien und ausgewählte makroskopische Eigenschaften aus Molekulardynamik-Simulationen evaluiert. Es konnte gezeigt werden, dass insbesondere bei stark polaren Molekülen die Auswahl des geeigneten Partialladungssatzes entscheidenden Einfluss auf die Simulationsergebnisse hat und daher nicht naiv, sondern nur ganz gezielt getroffen werden darf.

1 Computersimulation von Atomen und Molekülen

Bei der Entwicklung innovativer Materialien, dem Design neuer medizinischer Wirkstoffe und auch dem Verständnis chemischer Vorgänge auf molekularer und atomarer Ebene spielen molekulare Simulationen eine zunehmend wichtigere Rolle. Computerexperimente auf Basis von quantenmechanischen oder molekulardynamischen Methoden können die klassischen Laborexperimente ergänzen und in Teilen ersetzen, beispielsweise wenn diese zu gefährlich, zu langsam oder zu aufwendig und teuer sind.

1.1 Modellbildung und Simulation

In allen Bereichen von Wissenschaft und Technik geht es um das Erlangen oder Ausweiten von Kenntnissen über den jeweiligen Arbeitsgegenstand. Es werden zu lösende Probleme oder zu beantwortende Fragen gestellt, die auf unterschiedlichen Wegen bearbeitet werden können. Hierbei kann unterscheiden werden zwischen experimentellen und Simulationsmethoden (oder computerexperimentellen Methoden). Im klassischen Experiment wird hierzu am realen System gearbeitet (z.B. Crashtest mit dem Auto) oder an einem physikalischen Modell dieses realen Systems (z.B. Flugzeugmodell im Windkanal).

Simulationen sind ein abstrakter Weg zum Erkenntnisgewinn über ein System. Der erste Schritt auf diesem Weg ist die Modellbildung, bei der das reale System und auch die Fragestellung in ein mathematisches Modell überführt werden (siehe Abb. 1). Hierzu werden üblicherweise eine Reihe von

Vereinfachungen und Annäherungen getroffen. Auf dem erstellten mathematischen Modell wird dann eine Simulation in Form einer Computerberechnung durchgeführt, deren Ergebnisse dann analysiert und auf Plausibilität geprüft werden müssen.

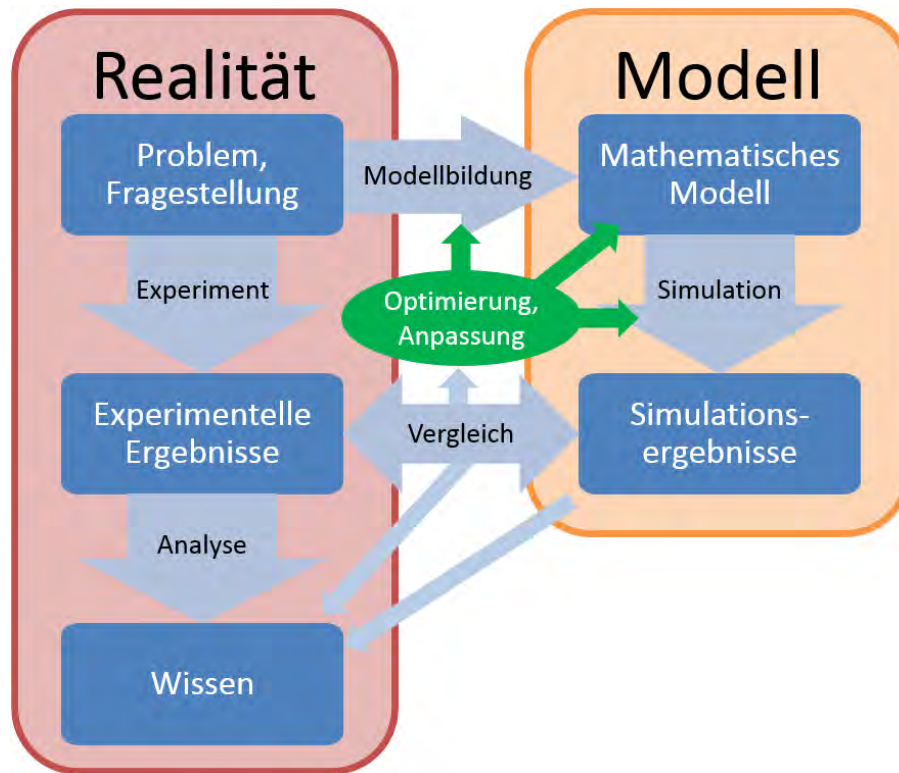


Abb. 1: Verknüpfung von Experiment und Simulation durch Modellbildung

Ausschlaggebend für die Qualität der Ergebnisse ist die Güte des mathematischen Modells. Zur Bewertung und Erhöhung der Modellqualität ist ein Vergleich mit experimentellen Daten meist unerlässlich. Dieser Vergleich liefert dann Hinweise für eine Optimierung und Anpassung der Modellparameter, aber auch für die Prozesse der Modellbildung und der Simulation selbst. Ein solch optimiertes und validiertes Modell kann dann genutzt werden um durch Simulationen reale Experimente zu ergänzen und teilweise zu ersetzen, sowie experimentelle Ergebnisse zu erklären und somit maßgeblich zum Erkenntnisgewinn über das interessierende System beitragen.

1.2 Molekulardynamische Simulationen

Im Bereich der biologischen und auch industriellen Chemie bieten molekulardynamische Simulationen die Möglichkeit, reale chemische Experimente durch Berechnungen am Computer zu bereichern. So kann zum einen die Zahl gefährlicher, teurer oder personell, zeitlich und maschinell aufwendiger Experimente reduziert werden, wodurch sich zum Beispiel Entwicklungszeit und -kosten von neuartigen Materialien und Medikamenten reduzieren lässt, zum anderen ermöglichen molekulare Simulationen aber auch Zugriff auf experimentell nicht zugängliche Observablen, wie z.B. Konformationsänderungen von Molekülen, sowie Einsicht in chemische Vorgänge auf atomarer Ebene.

1.2.1 Methodik

Molekulardynamische Simulationen berechnen die Bewegung von Atomen und Molekülen mithilfe der Newtonschen Bewegungsgleichung

$$F = m \cdot a$$

Die Masse m ist hierbei gegeben und die Beschleunigung a des Teilchens ist die gesuchte Größe. Die Kraft F , die beschleunigend auf das Teilchen wirkt, resultiert aus Wechselwirkungen der Atome, die über Potentiale beschrieben werden (s.u. Molekulare Modelle). Die Kraft auf das Teilchen ergibt sich als negativer Gradient des Potentials U am Ort r des Teilchens:

$$F = -\nabla U(r)$$

Die Teilchen werden über einen diskreten Zeitschritt beschleunigt und die neue Position berechnet. Dies geschieht üblicherweise über eine Simulationsdauer im Nanosekundenbereich in mehreren Millionen Zeitschritten. Man erhält für jedes Teilchen zu jedem Zeitpunkt den Ort (und ggf. die Geschwindigkeit), also eine Trajektorie des Systems. Aus diesen Daten können dann thermodynamische Größen berechnet und die zeitliche Entwicklung des Systems visualisiert werden.

1.2.2 Molekulare Modelle

Moleküle werden durch sogenannte Kraftfelder modelliert. Hierbei handelt es sich um einen Satz parametrisierbarer Potentialgleichungen, die die atomaren Wechselwirkungen beschreiben. Hierbei wird unterschieden zwischen intramolekularen Wechselwirkungen benachbarter Atome im selben Molekül und intermolekularen Wechselwirkungen von chemisch ungebundenen Atomen (siehe Abb.2).

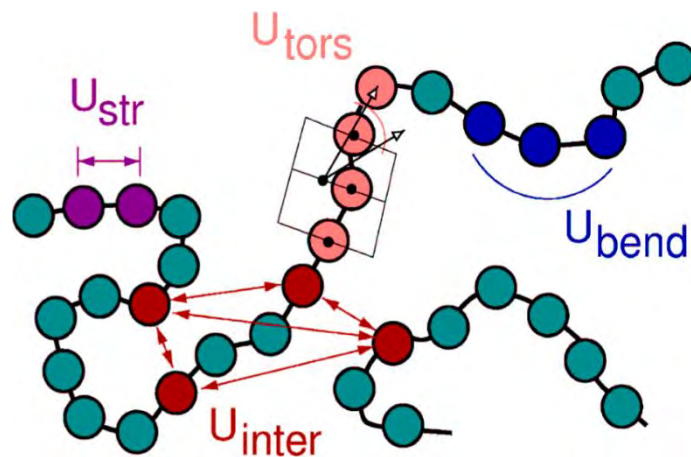


Abb. 2: Vorkommende Potentialtypen im atomistischen Molekülmodell (aus [1])

Zu den intramolekularen Potentialen zählen das Bindungslängenpotential U_{str} , das Bindungswinkelpotential U_{bend} , sowie das Torsionspotential U_{tors} :

$$U_{\text{str}}(r) = \frac{k_{\text{str}}}{2} (r - r_0)^2$$

$$U_{\text{bend}}(\phi) = \frac{k_{\text{bend}}}{2} (\phi - \phi_0)^2$$

$$U_{\text{tors}}(\tau) = \frac{k_{\text{tors}}}{2} (1 + \cos(n(\tau - \tau_0)))$$

Diese Potentiale können für die jeweils beteiligten Atome über die Kraftkonstanten k_{str} , k_{bend} und k_{tors} , sowie die Gleichgewichtsgrößen r_0 , ϕ_0 und τ_0 parametrisiert werden. Bindungslängen- und Bindungswinkelpotential werden üblicherweise durch harmonische Potentiale angenähert, das Torsionspotential wird durch eine Summe von Cosinus-Termen angenähert.

Atome wechselwirken auch über Molekül Grenzen hinaus. Neben der elektrostatischen Coulomb-Wechselwirkung U_{coul} zwischen geladenen Atomen werden zwei weitere Wechselwirkungen modelliert. Die van-der-Waals-Anziehung und die Abstoßung aus dem Pauli-Prinzip werden im Lennard-Jones-Potential U_{LJ} zusammengefasst:

$$U_{\text{inter}}(r) = U_{\text{LJ}}(r) + U_{\text{coul}}(r) = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + \frac{q_1 q_2}{4\pi \varepsilon_0 r}$$

Die intermolekularen Potentiale werden durch die Atomladungen q_i , sowie Tiefe ε und Nullstelle σ des Lennard-Jones-Potentials parametrisiert.

Die vorgestellten Potentiale enthalten zahlreiche Parameter, die für jede im System auftretende Atomart, Bindungsart, Bindungswinkel und Torsion definiert werden müssen. Dabei werden zunächst die intramolekularen Parameter und Atomladungen über quantenmechanische Rechnungen bestimmt und anschließend die Lennard-Jones-Parameter über den Vergleich der Simulationsdaten mit experimentellen Daten optimiert.

2 Studie: Einfluss der Partialladungen

Die in 2.2.2 erwähnten Atomladungen q_i sind konzeptuell leicht zu verstehen. Jedes Atom bekommt eine Ladung zugewiesen, wodurch die Atome sich elektrostatisch anziehen oder abstoßen können (siehe Abb. 2). So einfach diese Vorstellung im Modell ist, so kompliziert ist die Ladungsverteilung in der Realität. Punktladungen sind nur eine stark vereinfachte Annäherung an die durch Wellenfunktionen beschreibbare Elektronenverteilung im Molekül. Für diese Annäherung gibt es zahlreiche theoretische Ansätze, die jeweils unterschiedliche Atomladungen für das gleiche Molekül liefern.

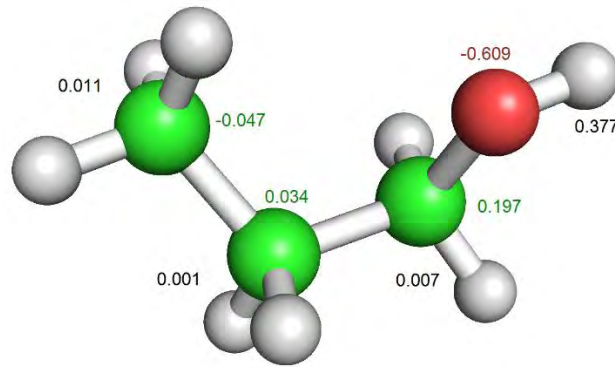


Abb. 2: Propanol mit Amber Partialladungen

2.1 Studienbeschreibung

In der vorliegenden in Publikation befindlichen Studie [2] wurde erstmals systematisch der Einfluss verschiedener gängiger Partialladungssätze auf potentielle Energien, Strukturen und thermodynamische Eigenschaften von Molekülen untersucht. Dazu wurden für sieben Testmoleküle (siehe Abb. 3) in mehreren Konformationen die Partialladungen nach sechs gängigen Ansätzen berechnet und diese Moleküle in quantenchemischen, molekularmechanischen und molekuldynamischen Simulationen in Gas- und Flüssigphase analysiert. Die ausgewählten Moleküle unterscheiden sich dabei stark in Ihrer Polarität (unpolare Alkane und stark polare Alkohole).

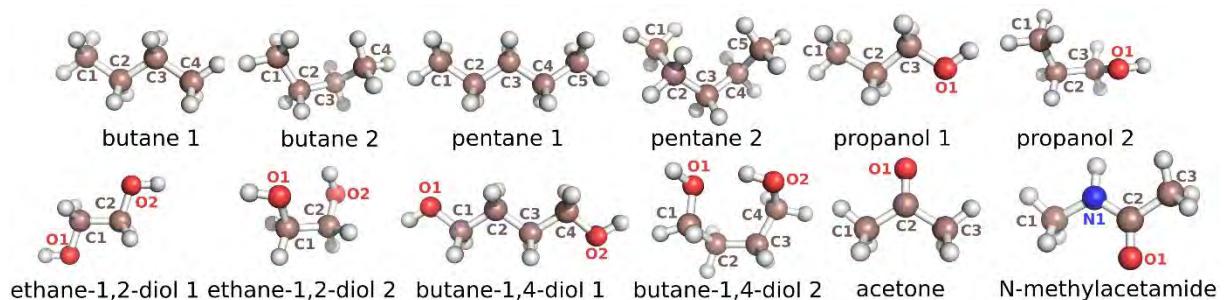


Abb. 3: Die in der Studie verwendeten Moleküle

Neben den gängigen Partialladungsansätzen OPLS, Amber, GLYCAM, Mulliken, Gasteiger und AM1-BCC, wurde der Extremfall komplett ungeladener Atome in die Studie einbezogen.

2.2 Ergebnisse

Tabelle 1 zeigt beispielhaft, wie stark die simulierten Dichten und Verdampfungsenthalpien von Butan-1,4-diol vom gewählten Partialladungssatz abhängen. Der Amber Ladungssatz und der verwandte AM1-BCC Ladungssatz liefern hier ähnliche Ergebnisse, die die experimentell bekannten Werte gut reproduzieren. Die anderen ebenfalls gängigen Methoden streuen um bis zu 10 % (Dichte), bzw. 50 % (Verdampfungsenthalpie) um diese Werte.

Tab. 1: Simulierte Dichten und Verdampfungsenthalpien von Butan-1,4-diol für verschiedene Partialladungssätze

Partialladungssatz	Dichte in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	Verdampfungsenthalpie in $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$
Amber	1.0231	17.3289
OPLS	1.0510	19.3140
GLYCAM	1.0118	16.0036
Mulliken	0.9274	9.1618
Gasteiger	0.9334	9.4892
AM1-BCC	1.0252	17.4252
Set-0	0.8948	7.6564

In Konformationsanalysen von molekulardynamischen Simulationen wurde untersucht, mit welcher Häufigkeit die Moleküle bestimmte Konformationen annehmen. Abbildung 4 zeigt hier beispielhaft die Häufigkeitsverteilung für den Torsionswinkel der von den vier Kohlenstoffatomen im Butan-1,4-diol gebildet wird. Während diese Häufigkeitsverteilung bei der Simulation der Flüssigphase nahezu unabhängig vom gewählten Ladungssatz ist, zeigt sich bei der Simulation von einzelnen Molekülen in der Gasphase, dass zwar die drei favorisierten Konformationen für alle Ladungssätze bei etwa den gleichen Torsionswinkeln liegen, die Häufigkeit, mit der diese Konformationen angenommen werden, variiert jedoch sehr stark. Es wird sogar beim Gasteiger und beim AM1-BCC Ladungssatz die 180°-Konformation stark bevorzugt, der OPLS Ladungssatz hingegen führt zu einer Favorisierung der 60°- bzw. 300°-Anordnung der Atome.

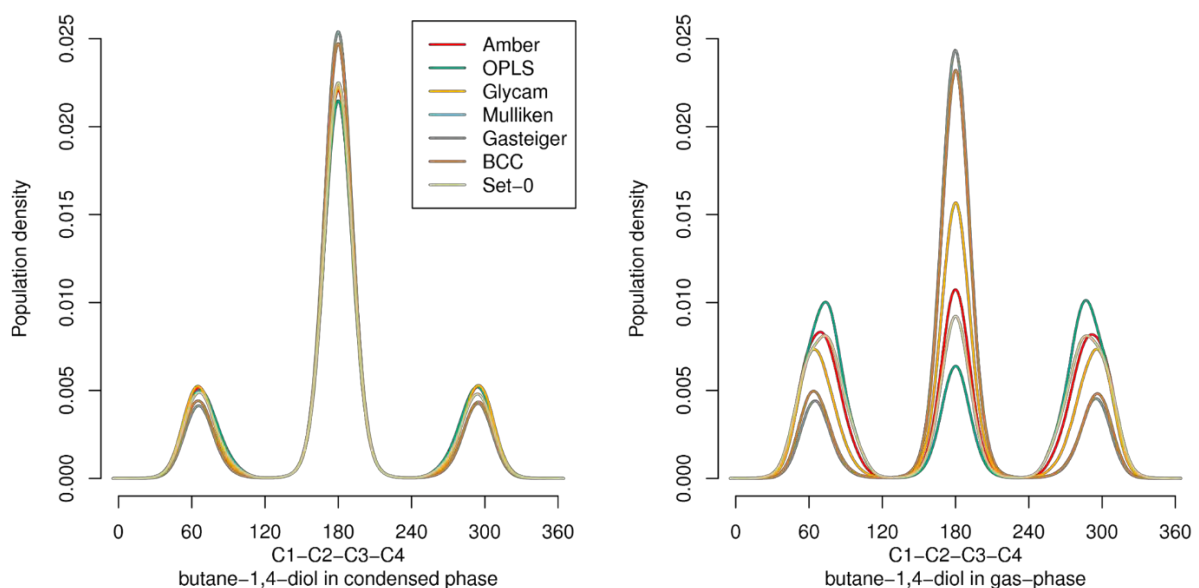


Abb. 4: Häufigkeitsverteilung der C-C-C-Torsion von Butan-1,4-diol bei molekulardynamischen Simulationen in Flüssig- (links) und Gasphase (rechts) bei der Verwendung unterschiedlicher Partiaalladungssätze

2.3 Schlussfolgerung

Die Studie hat gezeigt, dass insbesondere bei stark polaren Molekülen, wie z.B. den untersuchten Alkoholen, die Wahl des Partiaalladungssatzes von essentieller Bedeutung ist. Sowohl berechnete potentielle Energien, als auch Molekülstrukturen und thermodynamische Eigenschaften hängen in großem Maße von den Partiaalladungen ab. Durch diese systematische Studie konnte erstmals gezeigt werden, wie wichtig Kenntnisse über den Einfluss der Partiaalladungen auf die Simulationsergebnisse bei der Auswahl der geeigneten Modellierung sind. Die naive Auswahl eines Ladungssatzes kann zu enormen Abweichungen der Simulationsergebnisse vom realen Molekülverhalten führen.

3 Literatur/Quellen

- [1] Reith, Dirk: Neue Methoden zur Computersimulation von Polymersystemen auf verschiedenen Längenskalen und ihre Anwendungen, Dissertation, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz (2001).
- [2] Schenk, Martin R.; Kirschner, Karl N.; Reith, Dirk: Influence of fixed partial atomic charges on relative potential energies and selected molecular dynamics observables, in Vorbereitung

PräziGen – Generative Herstellung anwendungsoptimierter Präzisionswerkzeuge aus Hartverbundstoffen

Abstract: Für produzierende Unternehmen der spanenden Fertigung lassen sich durch den Einsatz anwendungsoptimierter Sonderwerkzeuge signifikante Produktivitätspotenziale erschließen. Konventionelle Verfahren zur Herstellung von Zerspanwerkzeugen unterliegen jedoch insbesondere hinsichtlich der realisierbaren Innen- und Außenkonturen engen Restriktionen. Hier legen additive Fertigungsverfahren wie das selektive Lasersintern erhebliches Innovationspotenzial frei. Durch den schichtweisen Aufbau werden Designlimitierungen konventioneller Verfahren aufgehoben und die Herstellung komplexer und individueller Strukturen ermöglicht. Vor dem Hintergrund dieser verfahrensspezifischen Potenziale entwickelt das iWFT im Projekt PräziGen gemeinsam mit Verbundpartnern aus Forschung und Industrie eine Prozesskette zur additiven Herstellung von Zerspanwerkzeugen aus Hartverbundstoffen.

1 Einleitung

Konventionelle Verfahren zur Herstellung von Zerspanwerkzeugen unterliegen geometrischen Restriktionen hinsichtlich der realisierbaren Innen- und Außenkonturen. Additive Fertigungsverfahren geben hier deutlich mehr Gestaltungsmöglichkeiten. Durch den schichtweisen Aufbau werden Designgrenzen aufgehoben und die Herstellung komplexer und individueller Strukturen wird ermöglicht.

Dies erlaubt unter anderem eine gezielte Optimierung von Innenkühlsystemen in Zerspanwerkzeugen hinsichtlich des spezifischen Anwendungsfalls, wodurch der Verbrauch an umwelt- und gesundheits-schädlichen Kühlschmierstoffen (KSS) reduziert werden kann. Darüber hinaus kann die KSS-Versorgung in Anhängigkeit der Anlagentechnik bis zu 60 % des gesamten Energiebedarfs einer spanenden Werkzeugmaschine in Anspruch nehmen. Die Hochdruckpumpe ist dabei ein Hauptverbraucher [1]. Durch eine druckverlustoptimierte Auslegung der Kühlkanäle im Werkzeug mittels additiver Herstellungsverfahren lassen sich somit Einsparpotenziale im Gesamtenergiebedarf erschließen.

Weiterhin erlaubt die geometrische Freiheit der additiven Herstellung eine Optimierung der makrogeometrischen Merkmale von Werkzeugen, wie etwa der Spannutgeometrie zur gezielten Beeinflussung des Spanflusses, sowie eine Optimierung des dynamischen Werkzeugverhaltens mittels spezifisch adaptierbarer Material- bzw. Dichteverteilungen im Werkzeug.

Zur Erschließung dieser verfahrensspezifischen Potenziale entwickelt das iWFT im Projekt PräziGen gemeinsam mit Verbundpartnern aus Forschung und Industrie eine Prozesskette zur additiven Herstellung von Zerspanwerkzeugen aus Hartverbundstoffen. Kernherausforderung ist dabei die Qualifizierung von Hartverbundstoffsystemen für den selektiven Lasersinterprozess.

2 Konventionelle Herstellungskette

Moderne Werkzeuge zur spanenden Bearbeitung werden zu einem hohen Anteil aus Hartverbundstoffen gefertigt. Diese bestehen aus Hartstoffpartikeln, die in einer zähen metallischen Bindematrix eingebettet sind. Das Verbundsystem WC-Co aus Wolframkarbid als Hartstoff und Kobalt als Bindematrix hat sich mittlerweile als meistverwendeter Schneidstoff etabliert [2], [3], [4].

Abbildung 1 zeigt die klassische Herstellung von Vollhartmetall-Zerspanwerkzeugen. Hierbei erfolgen zunächst eine Durchmischung der Pulverkomponenten und eine anschließende Vorverdichtung zum sogenannten Grünling. Dieser wird unter definierten zeitlichen, atmosphärischen und thermischen Bedingungen im Ofen versintert. Durch Oberflächendiffusion zwischen den Pulverpartikeln erfolgt dabei die Ausbildung eines dichten und homogenen Gefüges. Über eine Variation der Ausgangspulver und der Sinterprozessparameter lassen sich die Materialeigenschaften des Sinterwerkstoffs, beispielsweise die Härte und die Zähigkeit, hinsichtlich der späteren Anwendung beeinflussen.



Abbildung 1: Klassische Herstellung von Hartmetall-Zerspanwerkzeugen

Einfache Werkzeuggeometrien wie Wendeschneidplatten können so bereits im einsatzfähigen Zustand hergestellt werden. Für komplexere Werkzeuge muss hingegen eine schleiftechnische Konturgebung der gesinterten Rohlinge erfolgen. Je nach Komplexität der gewünschten Endgeometrie kann dies mit einem erheblichen Zeit- und Kostenaufwand verbunden sein. Zudem sind makrogeometrische Merkmale, wie die Ausprägung der Spannuten, durch die Form der Schleifwerkzeuge und die Kinematik des Schleifprozesses limitiert. Innere Werkzeugstrukturen, wie Kanäle zur Kühlschmierstoffzufuhr, lassen sich gar nicht oder nur in geometrisch sehr einfachen Ausführungen herstellen.

3 Potenziale additiver Verfahren

Additive Verfahren wie das selektive Lasersintern (SLS) bzw. Laserschmelzen (SLM) ermöglichen gegenüber der klassischen Herstellung eine deutliche Erweiterung der geometrischen Gestaltungsfreiheit [5]. Auf Basis eines 3D-Datensatzes werden im SLS-Prozess die in einem Pulverbett angeordneten Partikel schichtweise und lokal durch einen Laserstrahl verfestigt. Nach jedem Belichtungsvorgang erfolgt eine Absenkung des Pulverbetts um die jeweilige Schichtdicke sowie ein erneutes Auftragen der Pulverschicht mit einer anschließenden Belichtung der entsprechenden Kontur durch den Laser (Abbildung 2). Auf diese Weise wird ein Bauteil Schicht für Schicht aus dem Pulverbett heraus aufgebaut.

Diese Herangehensweise hebt die Designlimitierungen konventioneller Fertigungsverfahren weitgehend auf und eröffnet neue Gestaltungs- und Optimierungspotenziale bei der Herstellung innovativer Produkte. Hinsichtlich anwendungsoptimierter Sonderwerkzeuge lassen sich konkret die folgenden Potenziale des selektiven Lasersinterns identifizieren:

- Integration von Kühlkanalsystemen mit optimierten strömungstechnischen Eigenschaften,
- Verbesserung des Spanflusses durch erweiterte Gestaltungsmöglichkeiten der Spannutgeometrie,
- Beeinflussung des mechanischen Werkzeugverhaltens durch strukturoptimierte Innengeometrien,
- Produktivitätssteigerung bei der schleiftechnischen Endbearbeitung.

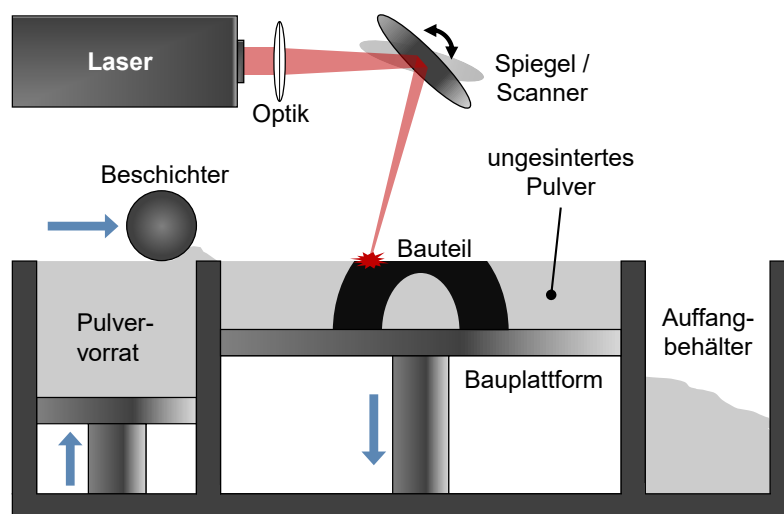


Abbildung 2: Schematische Darstellung des selektiven Lasersinterns

Erste industrielle Anwendungen additiver Verfahren im Bereich spanender Fertigung wurden bereits durch Werkzeughersteller realisiert [6], [7], [8]. [Nn00, Nn16, Sell15]. So konnte beispielweise durch eine Optimierung der Kühlschmierstoffzufuhr im Werkzeuggrundkörper eine deutliche Steigerung des maximalen Durchflusses bei verbesserter mechanischer Stabilität des Werkzeugs erreicht werden. Die Fertigung ist jedoch zum momentanen Stand der Technik noch ausschließlich auf Produkte aus Werkzeug- bzw. Edelstählen beschränkt. Eine industrielle Herstellung von schneidfähigen Werkzeugbereichen aus Vollhartmetall mittels SLS ist aufgrund der werkstoff- und prozessspezifischen Herausforderungen bislang nicht möglich.

4 Selektives Lasersintern von WC-Co Hartmetallen

Zur Erschließung der beschriebenen Potenziale durch die additive Herstellung anwendungsoptimierter Präzisionswerkzeuge aus Hartverbundstoffen entwickelt das iWFT im Verbundprojekt „PräziGen“ zusammen mit Partnern aus Forschung und Industrie eine vollständige Prozesskette (Abbildung 3). Im Fokus steht dabei das Verbundstoffsystem WC-Co. Neben der anforderungsgerechten Auslegung und Optimierung, der Nachbearbeitung und versuchstechnischen Bewertung von Werkzeugkonzepten liegt der wesentliche Kernaspekt der Untersuchungen insbesondere in der Qualifizierung von Hartverbundstoffen für den additiven Herstellungsprozess.

Gegenüber dem konventionellen Sinterprozess kann die weitaus geringere Ausgangsdichte im Pulverbett beim SLS zur Entstehung von Porositäten im gesinterten Material führen (Abbildung 4, links). Die innere Bindung im Werkstoff kann aufgrund der kurzen Prozesszeiten nur über die Ausbildung von schmelzflüssigen Phasen erreicht werden. Hohe Energieeinträge begünstigen dabei tendenziell das Füllen von Poren und Hohlräumen aufgrund eines verbesserten Benetzungsverhaltens und vermehrter Flüssigphasenanteile.



Abbildung 3: Prozesskette PräziGen

Die örtlich und zeitlich heterogene Energieeinbringung erzeugt zudem starke Temperaturgradienten im lasergesinterten Bauteil, welche zu thermischen Spannungen und Rissen führen können (Abbildung 4, Mitte). Diese nehmen tendenziell mit steigendem Energieeintrag zu. Das partielle Aufschmelzen der Primärkarbide begünstigt außerdem eine Vergrößerung der Karbidkörner und die Ausbildung inhomogener Gefüge (Abbildung 4, rechts).

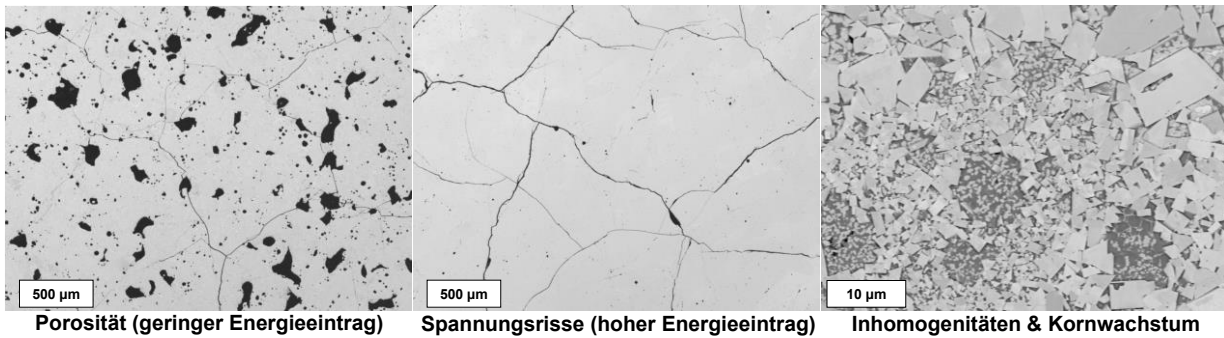


Abbildung 4: Porosität (links) bei geringem Energieeintrag, thermische Spannungsrisse (Mitte) bei hohem Energieeintrag und inhomogene Gefüge (rechts) durch inhomogenen Energieeintrag

Zudem kann aufgrund der heterogenen Energieeinbringung, der extrem kurzen thermischen Einwirkzeiten und der komplexen Wechselwirkungen zwischen Strahl und Pulverbett beim SLS eine exakte Steuerung der Sinterparameter nicht erfolgen. Die hohe Leistungsdichte im Fokus des Laserstrahls bewirkt in Abhängigkeit des Energieeintrags ein Auf- bzw. Anschmelzen der WC-Einsatzkörner und lokale Kobalt- und Kohlenstoffverdampfung (Abbildung 5, links). Im metastabilen System aus WC und Co können sich hierdurch unerwünschte Werkstoffphasen, sogenannte W_2C - und η -Phasen (Abbildung 5, rechts), mit signifikant erhöhter Sprödigkeit ausbilden.

Die genannten Effekte führen insgesamt zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Werkstoffeigenschaften gegenüber konventionell gesinterten Hartverbundstoffen.

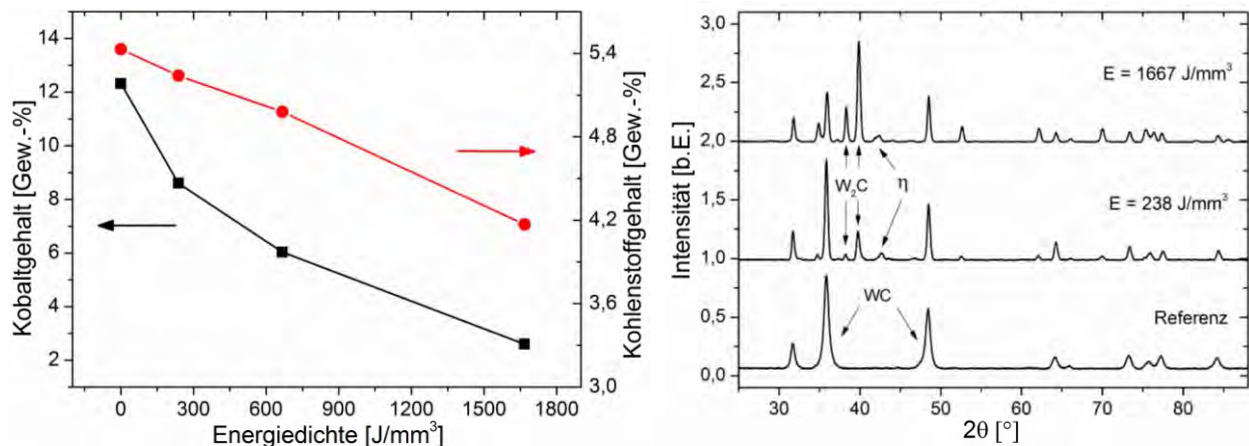


Abbildung 5: Kobalt- und Kohlenstoffverarmung aufgrund hoher Energieeinträge im SLS-Prozess (links) und Ausbildung von Sprödphasen mit zunehmendem Energieeintrag (rechts) [9]

Die grundsätzliche Prozessierbarkeit von WC-Co mittels SLS wurde zwar in unterschiedlichen Untersuchungen, unter anderem durch die Universität Leuven [10], [11], das Fraunhofer IPT Aachen [2], das IWB München [12], das ISAF in Clausthal [13], das Fraunhofer IPK Berlin [14] und das iwFT in Köln [9], bereits demonstriert. Bislang konnte jedoch keine ausreichende Materialqualität erreicht werden, um den hohen Belastungen im Zerspanprozess, speziell im Bereich der Schneide, standhalten zu können. Die bisherigen Ergebnisse deuten dabei unabhängig von der eingesetzten Anlagentechnik auf den bereits angedeuteten Zielkonflikt bei der Optimierung der Hauptprozessparameter zur Verringerung von Porosität, Rissbildung und Sprödphasen im erzeugten Sintergefüge hin. Zur Vermeidung von Porositäten sind hohe Energieeinträge erforderlich, welche wiederum zu vermehrter Riss- und Sprödphasenbildung führen. Aus diesem Grund werden innerhalb des Projekts PräziGen weiterführende Ansätze

auf Werkstoff- und Prozessebene entwickelt, welche über eine alleinige Parameteroptimierung hinausgehen.

Zur Erzeugung ausreichender Gefügequalitäten im gesinterten Bauteil ist der pulverförmige Ausgangswerkstoff von zentraler Bedeutung. Hier sind insbesondere die chemische Zusammensetzung, die Legierungsform, die Größenverteilung und Porosität der Pulverkörner sowie die Partikelgrößen der Hartstoffphase als Einflussfaktoren zu nennen. So wird etwa durch gezielte Modifikation der Korngrößenverteilung eine Maximierung der erreichbaren Schüttdichte im Pulverbett angestrebt. Weiterhin werden Modifikationen im Stoffsystem als vielversprechende Ansätze zur Verbesserung der erreichbaren Gefügequalitäten untersucht. Diese Modifikationen können beispielsweise über eine Variation der Hartstoff- und Bindephasenanteile sowie durch die Verwendung alternativer Hartstoffsysteme zu WC-Co realisiert werden.

Neben den grundlegenden Eigenschaften des Ausgangswerkstoffs hat die Prozessführung einen entscheidenden Einfluss auf das gesinterte Bauteil. Hier steht zunächst eine Optimierung der maßgeblichen Prozessparameterfelder im Vordergrund. Zur weiteren Verbesserung des Sinterergebnisses werden Maßnahmen zur Homogenisierung des Energieeintrags verfolgt, welche etwa durch eine angepasste Belichtungsstrategie realisiert werden [15]. Abbildung 6 (links) zeigt eine mit 533 J/mm^3 einfach belichtete Probe mit erhöhtem Porenanteil. Eine Verdopplung des Energieeintrags (Abbildung 6, Mitte) bewirkt eine deutliche Reduzierung der Poren, jedoch eine massive Ausbildung thermischer Spannungsrisse und Sprödphasen. Abbildung 6 (rechts) zeigt eine Probe, in welcher jede Schicht zunächst mit 533 J/mm^3 und anschließend dreimal mit jeweils 200 J/mm^3 belichtet wurde. Durch diese Mehrfachbelichtungsstrategie konnte eine Reduzierung der Porosität bei geringer Riss- und Sprödphasenausbildung erreicht werden.

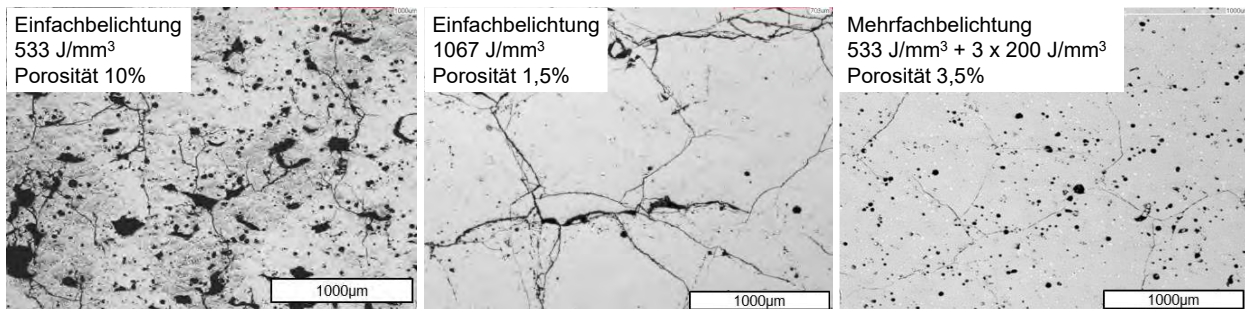


Abbildung 6: Porosität und Rissbildung für unterschiedliche Belichtungsstrategien (WC-Co 88/12)

Eine Homogenisierung des Energieeintrags kann darüber hinaus auch durch eine erhöhte Temperatur der Bauplattform erreicht werden. Untersuchungen an HSS-Stählen zeigten die Effektivität dieser Maßnahme anhand einer deutlichen Reduzierung von thermischen Spannungsrissen [16], [17].

Neben einer Homogenisierung des Energieeintrags können durch Modifikationen der Anlagentechnik Verbesserungen im Prozess erreicht werden, wie etwa eine Erhöhung der Dichte im aufgetragenen Pulverbett mithilfe eines optimierten Beschichtungssystems. Dies wird aktuell am iWFT konstruiert, gebaut und in Kürze im Einsatz getestet.

5 Zusammenfassung

Additive Fertigungsverfahren wie das selektive Lasersintern legen gegenüber konventionellen Verfahren Innovationspotenziale zur Erzeugung komplexer Zerspanwerkzeuge frei. Geometrische Restriktionen der klassischen Herstellungskette werden aufgehoben und eine gezielte Optimierung der Werkzeugstruktur hinsichtlich des spezifischen Anwendungsfalls wird ermöglicht. Dem industriellen Einsatz additiver Fertigung von Vollhartmetall-Zerspanwerkzeugen steht insbesondere jedoch die noch unzureichende Gefügequalität der lasergesinterten Hartstoffe entgegen. Ursächlich hierfür sind die spezifischen Charakteristika der Hartverbundstoffsysteme in Verbindung mit der Art der Prozessführung beim selektiven Lasersintern, insbesondere der inhomogenen Art der Energieeinbringung. Die Reduzierung von Porositäten steht dabei hinsichtlich der Prozessparameteroptimierung im Zielkonflikt mit der Vermeidung thermischer Spannungsrisse und spröder Werkstoffphasen. Im Projekt PräziGen werden daher weiterführende Maßnahmen auf Prozess- und Werkstoffebene erarbeitet, um eine Materialqualität zu erreichen, welche den hohen mechanischen Anforderungen im Zerspanprozess standhält. Das iWFT wird dabei im Rahmen des Verbundprojekts durch sieben weitere Partner aus Forschung und Industrie unterstützt. Diese bilden die Kompetenzen entlang der gesamten zu entwickelnden Prozesskette ab und ermöglichen im Erfolgsfall eine kommerzielle Verwertung.

Hinweis:

Dieser Beitrag entstand im Rahmen des Verbundprojekts PräziGen. Das Projekt wird im Rahmen der Förderinitiative „Photonische Prozessketten“ über den Projektträger Jülich vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert. Verbundpartner sind neben dem iWFT das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Durum Verschleißschutz GmbH, FIT Production GmbH, Hoffmann Fördertechnik GmbH, H-O-T Servicecenter Schmölln GmbH & Co. KG, Renishaw GmbH und Präzisionswerkzeuge Wurzen (Projektkoordinator).

Literatur

- [1] Meyer, F.: Werkzeugmaschinen produzieren effizienter. In: BIN Projektinfo 03/2014.
- [2] Gläser, T.: Untersuchungen zum Lasersintern von Wolframkarbid-Kobalt, Ergebnisse aus der Produktionstechnik, Technologie der Fertigungsverfahren, Aachen 2010.
- [3] Kolaska, H.: Hartmetall – gestern, heute und morgen. In: Metall, Bd. 61 (2007).
- [4] Schatt, W.; Wieters, K.-P.; Kieback, B. (Hrsg.): Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe, 2. Aufl., Springer, Berlin 2007.
- [5] Gebhardt, A.; Dobischat, R.; (Hrsg.): 3D-Drucken in Deutschland: Entwicklungsstand, Potenziale, Herausforderungen, Auswirkungen und Perspektiven; [Hans-Böckler-Stiftung Projekt-Nr. 2012-602-1], Aachen 2015.
- [6] MAPAL: Hydrodehntechnologie_DE.pdf. URL http://www.mapal.com/fileadmin/00_PDF-Dateien/Kataloge/de/Hydrodehntechnologie_DE.pdf. Abrufdatum 25.05.2016.
- [7] O.A.: Laser löst Produktivitätsschub aus. In: Diamond Business 58 (3/2016), S. 7–11.
- [8] Sellmer, D.: Mapal setzt auf additive Fertigung für Schneidplattenbohrer der QTD-Serie 3Druck.com. URL <https://3druck.com/pressemitteilungen/mapal-setzt-auf-additive-fertigung-fuer-schneidplattenbohrer-der-qtd-serie-3636310/>. Abrufdatum 25.5.2016.
- [9] Reuber, M.; Thimm, B.; Gussone, J.: Potenziale generativer Fertigungsverfahren für die Präzisionswerkzeugherstellung. In: Diamond Business, 52 (2016), S. 24–31

- [10] Laqui, T.; Hespel, P.; Kruth, J.-P.; Froyen, L.: Process optimization of WC-9Co parts made by selective laser sintering. In: Proceedings of the 8th International Conference on Rapid Prototyping, 2000, S. 419–424.
- [11] Mercelis, P.; Kruth, J.-P.: Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting. In: Rapid Prototyping Journal 12 (5/2006), S. 254–265.
- [12] Ott, M.: Multimaterialverarbeitung bei der additiven strahl- und pulverbettbasierten Fertigung, München 2012.
- [13] TU Clausthal ; ISAF ; BIAS (Hg.): Generieren und Fügen von SLM-Bauteilen aus Hartmetall, Schlussbericht der Forschungsstellen TU Clausthal, Institut für Schweißtechnik und Trennende Fertigungsverfahren (ISAF) und BIAS, Bremer Institut für angewandte Strahltechnik zu dem über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) geförderten Vorhaben 16.492 N ; der AiF-Forschungsvereinigung: Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e.V. (2013)
- [14] Uhlmann, E.; Bergmann, A.; Gridin, W.: Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting. In: Procedia CIRP 35 (2015), S. 8–15.
- [15] Schwanenkamp, T. ; Reuber, M.: Additive Manufacturing of application optimized tungsten carbide precision tools. In: Proceedings of 6th International Conference on Additive Technologies, Additive Manufacturing of Metals, Nürnberg, 2016.
- [16] Bischof, C.; Scheitler, C. ; Kneisel, L.; Gorunow, A.; Schmidt, M.: Influence of preheating temperature and carbon content on crack formation during laser beam melting of AISI H11 tool steel. In: Proceedings of 6th International Conference on Additive Technologies, Nürnberg 2016. S. 89-99
- [17] Kempen, K; Vrancken, B.; BULS, SAM ; Thijs, L. ; Van Humbeck, J. ; Kruth, J.-P.: Selective Laser Melting of Crack-Free High Density M2 High Speed Steel Parts by Baseplate Preheating. In: Journal of Manufacturing Science and Engineering 136 (6/2014), S. 61026-1 - 61026-6

Resource-efficient raw material supply of proteins: Institutional economics analysis of sunflower production chains in Brazil

Abstract: *The replacement of animal protein by plant protein is one possibility for more resource efficient protein supply. The growing use of genetically modified soybean varieties has led many manufacturers in Europe to search for alternative food proteins, among which sunflower appears as a promising raw material. This paper aims to describe and analyze the operational dynamics of sunflower production chains in Brazil. A qualitative research approach is adopted by means of multiple case studies, based on interviews with 56 agents in three producing and processing regions, comprising four states in Brazil. Considering that economic transactions are underpinned by social relations, transaction cost economics and social network are the theoretical background for the analysis. The dynamic operation of sunflower productions chains in Brazil shows that if investments in the production of sunflower protein food ingredients are to be made, it is necessary to take into consideration the complex institutional arrangements, in which trust, as a substitute for non-contractible standards of the supplier relationship, complements formal contracts on the basis of specific knowledge diffusion processes, which is essential for the provision of raw material for the industry. More generally, the study shows that increasing resource efficiency by technological innovations needs to consider institutional arrangements in which these technological innovations are to be implemented.*

1 Introduction

Supply of animal protein for human consumption is linked to intensive resource use with regard to green house gas emissions (GHG), water and land. Therefore new sources of protein with less intensive resource use are required. In human nutrition the replacement of animal protein by plant protein is one possibility for more resource efficient protein supply. Currently, soybean is the major source of vegetal protein in human consumption. However, the growing use of genetically modified soybean varieties has led many manufacturers in Europe to search for alternative food proteins, among which sunflower appears as a promising raw material [1]. Within this context, the joint research project SunflowerProtein¹ has analyzed a novel sunflower processing that enables the recovery of high quality protein meal and concentrates for human consumption, instead of low value residues from conventional de-oiling process, usually destined for animal feed. SunflowerProtein evaluates the cultivation of sunflower and the possibility of the development of sunflower food protein ingredients in Brazil. Notwithstanding, sunflower production chain could present different features compared to soybean production chain, which may prevent agricultural supply to meet future industry needs.

Led by food industries and research institutes, the large scale implementation of food innovation that rely on specificities of agricultural raw materials, depends also on others agents, such as farm input suppliers and farmers. Therefore, dealing with innovation in the food industry requires attention not only to the product development process itself, but to the whole production chain related to it. Within this context and in face of the potential participation of Brazil in the business of

¹ Sustainable cultivation and novel processing of sunflower seeds for simultaneous production of sunflower oil, solid fuel and protein-rich food ingredients. SunflowerProtein is an international cooperation research between German and Brazilian institutions, granted by the "National Research Strategy BioEconomy 2030" – Federal Ministry of Education and Research (BMBF) of Germany and the "National Counsel of Technological and Scientific Development" (CNPq) of Brazil.

sunflower protein food ingredients, this paper aims to describe and analyze the operational dynamics of sunflower production chains in three major sunflower production regions in Brazil.

2 Theoretical background

Considering that economic transactions are underpinned by social relations, we build our analysis on two complementary theoretical bases – transaction costs economics (formal governance structures and coordination mechanisms) [2], [3] and social network (trust) [4], [5], [6], [7], [8]. Trust is considered a relational governance structure in agri-food chains, complementing formal governance mechanisms of TCE [9]. Therefore, TCE and social networks (trust) are complementary approaches to deal with agri-food chains operation.

3 Methodology

A qualitative research approach is adopted by means of multiple case studies. The case study research method is appropriated since this study seeks to understand a complex social-economic phenomenon in its real-world context, over which the investigator has no control [10] – the dynamic of operation of production chains of sunflower in different regions of Brazil. The sources of information were interviews (with 56 sunflower chain' actors) and direct observation (visits). The interviews were recorded and transcribed and the analyses focused on the cross-case approach to identify and analyze common patters in the operation of agri-food chains of sunflower in Brazil.

4 Results

The dynamic of operation of the agri-food chains of sunflower can be summarized as follow (Figure 1). Within an environment marked by high transaction costs, low level and instability of raw material supply, informal and formal governance structures organize the transactions under coordination of the processing company. The economic activities are based on trust, made possible through knowledge diffusion and established by means of contracts. In this context, the crop promotion is as mechanism used to: i) create incentives for farmers join the chain; ii) support the sunflower grower with provision of knowledge by means of the direct and indirect approaches; iii) set up or strength trust ties by personal relationships; iv) safeguard suppliers and buyer with contracts; v) monitor the transaction partner (farmer); and, vi) contribute to contractual flexibility in some cases of noncompliance.

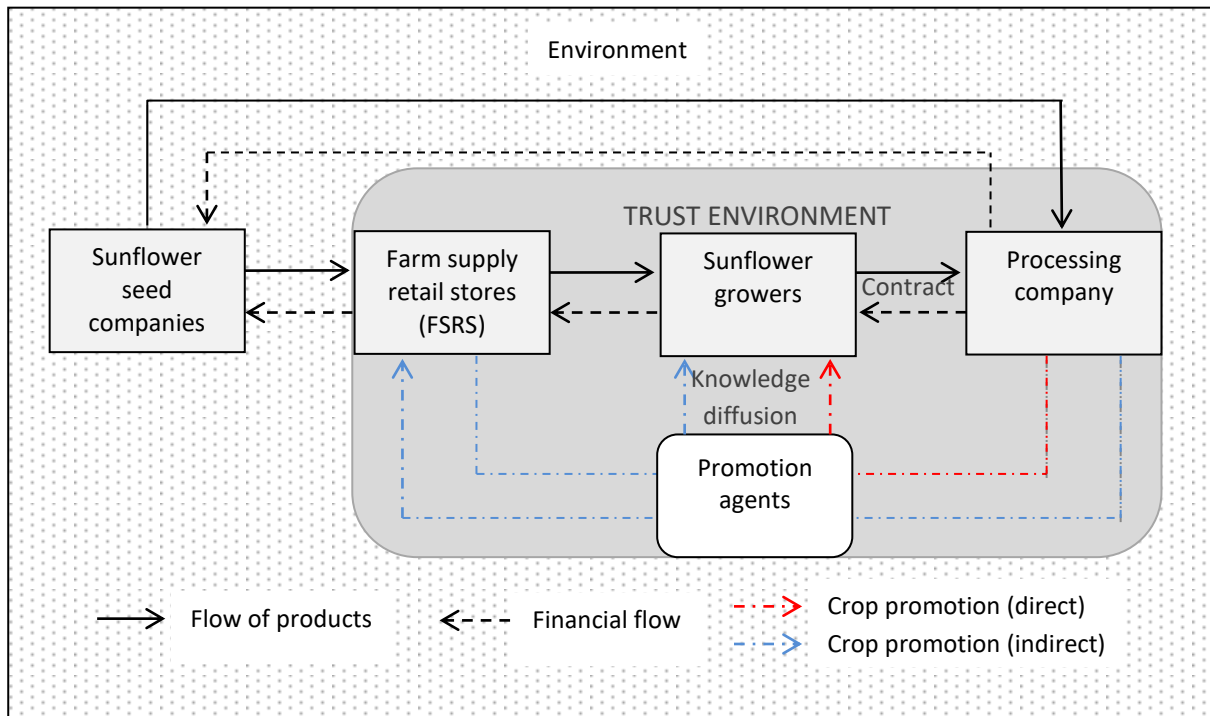


Figure 1: Dynamic operation of agri-food chains of sunflower oil in Brazil² [2]

The actions of crop promotion have not been sufficient to stabilize the supply of sunflower demanded by the processing companies, even in the case in which part of suppliers are owners of the company. Crop competition, especially with corn, and the limitations in terms of technology available for sunflower cultivation in Brazil have been major barriers for the economic sustainability of the chains.

This instability in the supply side of the chain suggests two main findings. First, trust as an informal governance structure has been more effective in a short-term perspective (within a crop season). Second, the production chains of sunflower in Brazil should be classified as emergent supply chains [11], showing a lack of consistent and central supply chain management (SCM).

5 Conclusions

The introduction of higher value-added products, as is the case of food protein ingredients, in the sunflower industry can contribute to increase the price of sunflower paid to farmers, contributing to the increase and stability in terms of raw material supply. It would increase the comparative advantage of sunflower in relation to competing crops, as corn.

Nevertheless, the efficacy of the introduction of innovative products depends on a careful consideration of the complex formal and informal institutional arrangements necessary for the operation of the production chain as whole. This is valid for food and non-food products and the underestimation of this fact can impair the implementation of a technically feasible innovation.

² The lines connecting the sunflower seed segment to the processing company represents an inter-segment relation found in the case of Rio de Grande do Sul, where the processing company is also the sunflower seed distributor.

References

- [1] Pickardt, C., Eisner, P., Kammerer, D.R. and Carle, R. (2015), "Pilot plant preparation of light-coloured protein isolates from de-oiled sunflower (*Helianthus annuus* L.) press cake by mild-acidic protein extraction and polyphenol adsorption", *Food Hydrocolloids*, Elsevier Ltd, Vol. 44, pp. 208–219.
- [2] Williamson, O.E. (1979), "Transaction-Cost Economics: The Governance of Contractual Relations", *Journal of Law and Economics*, Vol. 22 No. 2, pp. 233–261.
- [3] Williamson, O.E. (1985), *The Economic Institutions of Capitalism*, Free Press, New York.
- [4] Furlong, D. (1996), *The Conceptualization of "Trust" in Economic Thought*, Working Paper No. 35, Brighton, U.K., available at: <http://www.ids.ac.uk/publication/the-conceptualization-of-trust-in-economic-thought>.
- [5] Galaskiewicz, J. (2011), "Studying supply chains from a social network perspective", *Journal of Supply Chain Management*, Vol. 47 No. 1, pp. 4–8.
- [6] Keefer, P. and Knack, S. (2005), "Social Capital, Social Norms and the New Institutional Economics", in Menard, C. and Shirley, M.M. (Eds.), *Handbook of New Institutional Economics*, Springer, pp. 701–726.
- [7] Trienekens, J.H. (2011), "Agricultural value chains in developing countries a framework for analysis", *International Food and Agribusiness Management Review*, Vol. 14 No. 2, pp. 51–82.
- [8] Uzzi, B. (1997), "Social Structure and Competition in Interfirm Networks: The Paradox of Embeddedness", *Administrative Science Quarterly*, Vol. 42 No. 1, pp. 35–67.
- [9] Trienekens, J.H., Van der Vorst, J.G.A.J. and Verdouw, C.N. (2014), "Global Food Supply Chains", in Van Alfen, N.K. (Ed.), *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems Volume 3*, Elsevier Inc., pp. 499–517.
- [10] Yin, R.K. (2014), *Case Study Research Design and Methods*, 5th ed., Sage Publications, Thousand Oaks, CA.
- [11] Anastasiadis, F. and Poole, N. (2015), "Emergent supply chains in the agrifood sector: insights from a whole chain approach", *Supply Chain Management*, Vol. 20 No. 4, pp. 353–368.

Autorinnen und Autoren

Adam, Mario, Prof. Dr.-Ing., Leiter des Zentrums für Innovative Energiesysteme, Hochschule Düsseldorf

Althoff, Tobias, M.Sc., Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Zentrum für Recyclingtechnik, Westfälische Hochschule, tobias.althoff@w-hs.de

Balsam, Matthias, Dipl.-Ing. (FH), M.Sc., Technische Hochschule Köln, Fakultät für Informatik und Ingenieurwissenschaften, Institut für Automation & Industrial IT (AIT)

Barbashov, Maksim, Dipl.-Ing., M.Sc.; Hochschule Düsseldorf, FMDauto – Institut für Produktentwicklung und Innovation, Münsterstraße 156, 40476 Düsseldorf, Deutschland

Batos, Andrej, Dr.-Ing., Hochschule Düsseldorf, FMDauto – Institut für Produktentwicklung und Innovation, Münsterstraße 156, 40476 Düsseldorf, Deutschland

Blachowicz, Tomasz, Prof. Dr. hab., Institute of Physics – Center for Science and Education, Silesian University of Technology, Gliwice, Poland

Bruch, Olaf, Dr.-Ing., Dr. Reinold Hagen Stiftung, Bonn, Leiter Forschung & Entwicklung

Christ, Hans-Jürgen, Prof. Dr. habil., Universität Siegen, Institut für Werkstofftechnik, Lehrstuhl für Materialkunde und Werkstoffprüfung, Paul-Bonatz-Str. 9-11, 57076 Siegen

Da Mota Cardoso, Andre, Bachelorstudent im Studiengang Materialdesign: Bionik und Photonik, Hochschule Hamm-Lippstadt, Marker Allee 76-78, 59063 Hamm

Ehrmann, Andrea, Prof. Dr. Dr., Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Geilen, Johannes, Prof. Dr.-Ing., Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, Professor für Technische Mechanik, FEM, Kunststoffmaschinen; Dekan des Fachbereichs Elektrotechnik, Maschinenbau und Technikjournalismus (EMT)

Goebel, Johannes, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Innovative Energiesysteme der Hochschule Düsseldorf

Grethe, Thomas, Dr. rer.nat., Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB), Hochschule Niederrhein, Mönchengladbach, Deutschland

Grimmelsmann, Nils, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Grommes, Dirk, Dipl.-Ing. (FH), M.Eng, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, wissenschaftlicher Mitarbeiter

Herrmann, Andreas, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Holl, Gerhard, Prof. Dr., Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Naturwissenschaften, Leiter Institut für Detektionstechnologien

Holzauer, Ralf, Prof. Dr.-Ing., Westfälische Hochschule, Arbeitsschwerpunkte: Recyclingtechnik, Biomassenenergiesysteme und Nachhaltigkeit, ralf.holzauer@w-hs.de

Homburg, Sarah Vanessa, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Huber, Klaus, Prof. Dr., Physikalische Chemie, Universität Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn

Jahr, Andreas, Prof. Dr.-Ing., Hochschule Düsseldorf, FMDauto – Institut für Produktentwicklung und Innovation, Münsterstraße 156, 40476 Düsseldorf, Deutschland

Fiedler, Johannes, Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Juhász Junger, Irén, Dr., Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Kaul, Peter, Prof. Dr., Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Chemische Sensorik, Instrumentelle Analytik, Detektionstechnologien, Safety and Security Research Institute, Bonn-Rhine-Sieg University of Applied Sciences, peter.kaul@h-brs.de

Kirschner, Karl N., Dr., Fachbereich Informatik, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, Deutschland

Klein, Daniel, M. Sc., Safety and Security Research Institute, Bonn-Rhine-Sieg University of Applied Sciences, Daniel.Klein@h-brs.de, +49 2241 865 9670

Kowalski, Marek, M.Sc, Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Innovative Energiesysteme der Hochschule Düsseldorf

Meinhold, Kathrin, M.Sc., Fakultät Life Sciences, Hochschule Rhein-Waal, Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Drittmittelprojekt „BAOFOOD“

Meissner, Hubert, Dipl.-Ing., Fachbereich Ingenieurwissenschaften und Mathematik, FH Bielefeld, Bielefeld, Deutschland

Mergenthaler, Markus, Prof. Dr., Fachhochschule Südwestfalen, Fachbereich Agrarwirtschaft, Lübecker Ring 2, 59494 Soest, mergenthaler.marcus@fh-swf.de

Meyer, Jörg, Prof. Dr., Fachgebiet Photonik und Materialwissenschaften, Hochschule Hamm-Lippstadt, Marker Allee 76-78, 59063 Hamm

Mocha, Karl, M. Eng., Technische Hochschule Köln, Fakultät für Anlagen, Energie- und Maschinensysteme, Institut für Anlagen- und Verfahrenstechnik

Ostendorf, Andreas, Prof. Dr.-Ing. habil., Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Laseranwendungstechnik, Universitätsstr. 150, 44801 Bochum

Pölling, Bernd, Fachhochschule Südwestfalen, Fachbereich Agrarwirtschaft, Lübecker Ring 2, 59494 Soest, poelling.bernd@fh-swf.de

Rehorek, Astrid, Prof. Dr. rer. nat., Technische Hochschule Köln, metabolon, Fakultät für Informatik und Ingenieurwissenschaften, Institut für Automation & Industrial IT (AIT)

Reith, Dirk, Prof. Dr., Fachbereich Elektrotechnik, Maschinenbau und Technikjournalismus, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, Deutschland, Fraunhofer Institut für Algorithmen und Wissenschaftliches Rechnen SCAI, Sankt Augustin, Deutschland, Wissenschaftlicher Direktor (geschäftsführend) Institut für Technik, Ressourcenschonung und Energieeffizienz (TREE) der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

Reuber, Martin, Prof. Dr.-Ing., Rheinische Fachhochschule Köln, Institut für Werkzeug- und Fertigungstechnik, Vogelsanger Str. 295, 50825 Köln

Schenk, Martin R., Fachbereich Elektrotechnik, Maschinenbau und Technikjournalismus, Hochschule Bonn-Rhein-Sieg, Sankt Augustin, Deutschland

Schmidt, Nico, M.Sc., Universität Paderborn, Fachbereich Physikalische Chemie, Arbeitskreis Prof. Huber, Hochschule Hamm-Lippstadt, Fachgebiet Photonik und Materialwissenschaften, Marker Allee 76-78, 59063 Hamm

Schwanekamp, Tobias, Dipl.-Ing., Rheinische Fachhochschule Köln, Institut für Werkzeug- und Fertigungstechnik, Vogelsanger Str. 295, 50825 Köln, Tel. +49 (0)221 54687-743, E-Mail: tobias.schwanekamp@rfh-koeln.de, URL.: <http://www.iwft.rfh-koeln.de>

Schwarz-Pfeiffer, Anne, Prof. Dr., Forschungsinstitut für Textil und Bekleidung (FTB), Hochschule Niederrhein, Mönchengladbach, Deutschland

Spiecker, Thomas, M.Sc., Fachbereich Maschinenbau und Facilities Management, Westfälische Hochschule

Steiner, Christoph, M. Sc., Technische Hochschule Köln, Fakultät für Informatik und Ingenieurwissenschaften, Institut für Automation & Industrial IT (AIT)

Tappe, Frank, Dr., Fachgebiet Photonik und Materialwissenschaften, Hochschule Hamm-Lippstadt, Marker Allee 76-78, 59063 Hamm

Thimm, Benedikt, M. Eng., Rheinische Fachhochschule Köln, Institut für Werkzeug- und Fertigungstechnik, Vogelsanger Str. 295, 50825 Köln

Wickleder, Claudia, Prof. Dr., Inorganic Chemistry, Faculty of Science and Technology, University of Siegen

Wild, Dominik, M. Sc., Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand am Institut für Detektionstechnologien (IDT) und Institut für Sicherheitsforschung (ISF) der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg

ISBN 978-3-9819028-1-5