

HVG-Mitteilung Nr. 2171

Anwendung statistischer Methoden für die Analyse von Messungen in der Glasproduktion. (IGF/AiF-Forschungsvorhaben Nr.18270 N)

Hayo Müller-Simon,
Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie,
Offenbach

1 Einleitung

Experimentelle Untersuchungen an industriellen Glasschmelzaggregaten sind extrem aufwändig. Häufig benötigt man für die Datenerfassung, z. B. bei Emissionsmessungen oder der Erstellung von Wärmebilanzen, einen oder sogar mehrere Tage für einen vollständigen Datensatz. Die Messergebnisse, z. B. Konzentrationen oder Temperaturen, hängen von einer Vielzahl von Parametern ab, die ihrerseits wieder einer merklichen Streuung unterliegen. Das können der Scherbenanteil bzw. die Scherbenzusammensetzung sein oder Strömungsfluktuationen durch den Feuerwechsel, Lastwechsel oder Änderungen beim Verhältnis der Energiezufuhr über den Oberofen oder die elektrische Zusatzbeheizung. Alle Parameter, die nicht konstant gehalten werden oder gar nicht erfasst werden können, erhöhen die Streuung der Messdaten. Zwar werden gelegentlich bei Untersuchungen gezielt Parameter verändert, wegen der Vielzahl unkontrollierter Parameter handelt es sich bei solchen Untersuchungen jedoch streng genommen nicht um Experimente, sondern um Beobachtungen.

Statistische Verfahren können helfen, die Streuungen zu bewerten und Abhängigkeiten zu identifizieren. Aufgabe der Statistik ist zunächst die Erfassung und Darstellung von Daten, diesen Teil nennt man beschreibende Statistik. Abbildung 1 zeigt beispielhaft eine Auftragung der Selenkonzentrationen, die über mehrere Wochen mit einem elektrochemischen Sensor in einer weißen Behälterglasproduktion gemessen wurden, als Histogramm und als Boxplot. Die negativen Werte für die Konzentration ergeben sich daraus, dass eine physikalische Messmethode verwendet wird. Dabei beeinflusst nicht nur die Selenkonzentration den Strom des Sensors, sondern auch Störströme aus Einstreuungen oder Querempfindlichkeiten mit anderen Elementen wirken auf das Signal. Bei einer linearen Kalibrierung können sich dann negative Werte für die Konzentration ergeben. Auch wenn die Werte als solche nicht sinnvoll sind, würde einfaches Eliminieren die beobachtete Verteilung verzerren und die nachfolgende statistische Analyse beispielsweise den Erwartungswert verfälschen.

In der Regel liegen nicht zu allen Elementen der Grundgesamtheit Daten vor. Aufgabe der schließenden Statistik, heute spricht man meist von statistischer Inferenz, ist es dann, mit Hilfe einer Stichprobe die interessierenden Parameter zu bestimmen, das sogenannte Schätzen. Die zweite wichtige Aufgabe der statistischen Inferenz ist das Unterscheiden von Stichproben bezüglich eines Parameters mit einem Hypothesentest. Damit entscheidet man, ob Unterschiede zwischen zwei Stichproben zufällig oder signifikant sind.

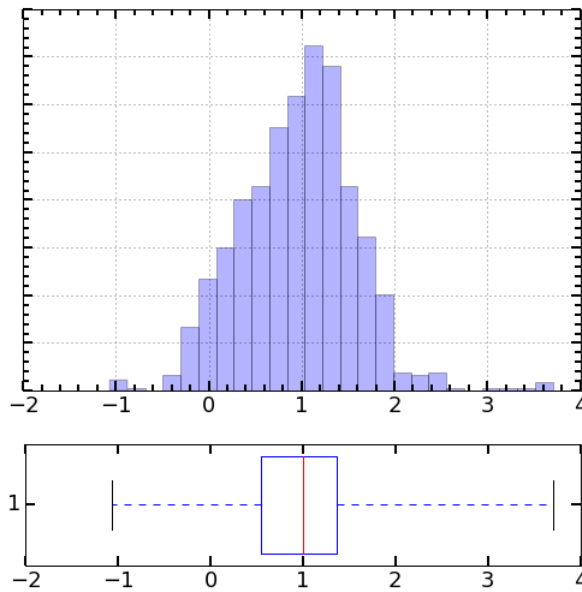


Abbildung 1: Selenkonzentrationen einer weißen Behälterglasproduktion stündlich über 50 Tage gemessen mit einem elektrochemischen Sensor [4]

2 Methoden der statistischen Inferenz

Bei der statistischen Datenanalyse unterscheidet man zwischen der klassischen Likelihood-Inferenz und der in neuerer Zeit zunehmend genutzten Bayes-Inferenz. Die Likelihood $p(D|\theta)$ ist die Wahrscheinlichkeit die gefundenen Messdaten zu erhalten unter der Bedingung, dass ein Parameter θ gegeben ist. In dem Beispiel in Abbildung 1 heißt das, diese Datenverteilung zu finden, wenn die Grundgesamtheit einen bestimmten Mittelwert und eine bestimmte Varianz hat.

Der Zusammenhang zwischen den beiden Inferenz-Ansätzen wird über das Bayessche Gesetz hergestellt.

$$p(\theta|D) = \frac{p(D|\theta) \cdot p(\theta)}{p(D)} \quad (1)$$

mit dem Posterior $p(\theta|D)$, der Likelihood $p(D|\theta)$, dem Prior $p(\theta)$ und der Evidenz $p(D)$. Klassisch arbeitet man mit der Likelihood, das ist die Wahrscheinlichkeit, dass die Daten D gemessen werden, gegeben einen Parameter θ . Ein Schätzer für die Likelihood ist die passende

Wahrscheinlichkeitsdichte z. B. eine Normalverteilung. Klassisch geht man davon aus, dass der Parameter θ unbekannt ist, aber einen festen Wert hat. Dann ergibt eine Stichprobe Daten, die einer Streuung unterliegen. Bei einer Analyse nach Bayes geht man von der Tatsache aus, dass nur die vorliegenden Daten sicher sind, es wird also die Wahrscheinlichkeit untersucht, dass sich ein Parameter θ ergibt, gegeben die gemessenen Daten. Hierbei wird $p(\theta|D)$ als Wissen über den Parameter θ interpretiert [1, 2]. Abbildung 2 zeigt die Anwendung der klassischen und der Bayes-Analyse auf die Daten in Abbildung 1. Als Likelihood-Schätzer wurde eine Normalverteilung eingesetzt. Mit dem Python-Programm-Paket `scipy.stats` wird ein Mittelwert μ von 0,964 ppm und eine Standard-Abweichung von 0,614 ppm berechnet. Die Bayes-Analysen werden mit dem Python-Programm-Paket `PyMC` vorgenommen [3]. Hierbei werden sowohl der Mittelwert als auch die Standard-Abweichung als Zufallsvariable aufgefasst, deren Plausibilität als Wahrscheinlichkeits-Verteilung ausgegeben wird. Die Mittelwerte dieser Verteilungen sind $\mu = 0,963$ ppm und $\sigma = 0,614$ ppm. Die Likelihood-Inferenz und die Bayes-Inferenz führen also bei einfachen Schätzungen zu gleichen Ergebnissen. Die mit der Bayes-Inferenz gefundene Verteilung weicht geringfügig von einer Normalverteilung ab, bei der Likelihood-Inferenz wird die Normalverteilung durch die Wahl des Schätzers vorgegeben.

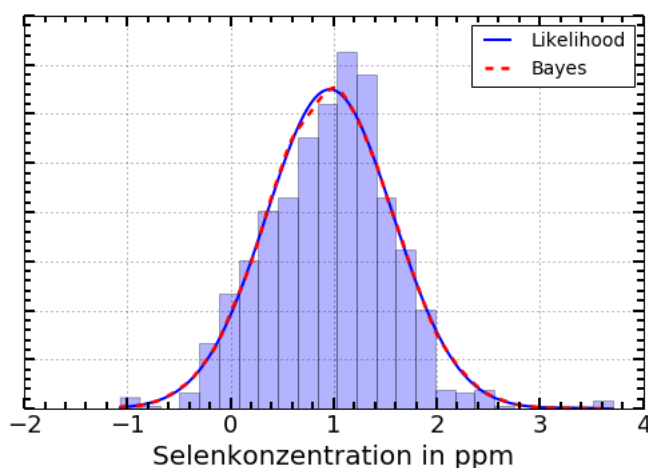


Abbildung 2: Anpassung der Verteilung der Selenkonzentrationen mit der Likelihood- und der Bayes-Inferenz.

3 Seleneinbindung beim Einsatz verschiedener Selenträger

In Abbildung 3 sind Messdaten der Selenkonzentration mit einem elektrochemischen Sensor zusammen gestellt, die über 50 Tage stündlich gemessen wurden [4]. In diesem Zeitraum wurde sukzessive der Typ des Selenträgers geändert und zwar in der Reihenfolge Filterstaub+metallisches Selen, Zinkselenit, Calciumselenit, metallisches Selen, Filterstaub+metallisches Selen. Während der Untersuchung wurde die Selenkonzentration kontinuierlich mit dem elektrochemischen Sensor gemessen. Parallel dazu wurden Proben genommen und nasschemisch analysiert. Eine alternative Messmethode für Selen ergibt sich aus der Farbmessung. Bei

gegebener Eisenkonzentration ist die Selenkonzentration proportional zum CieLab-Farbwert a [5].

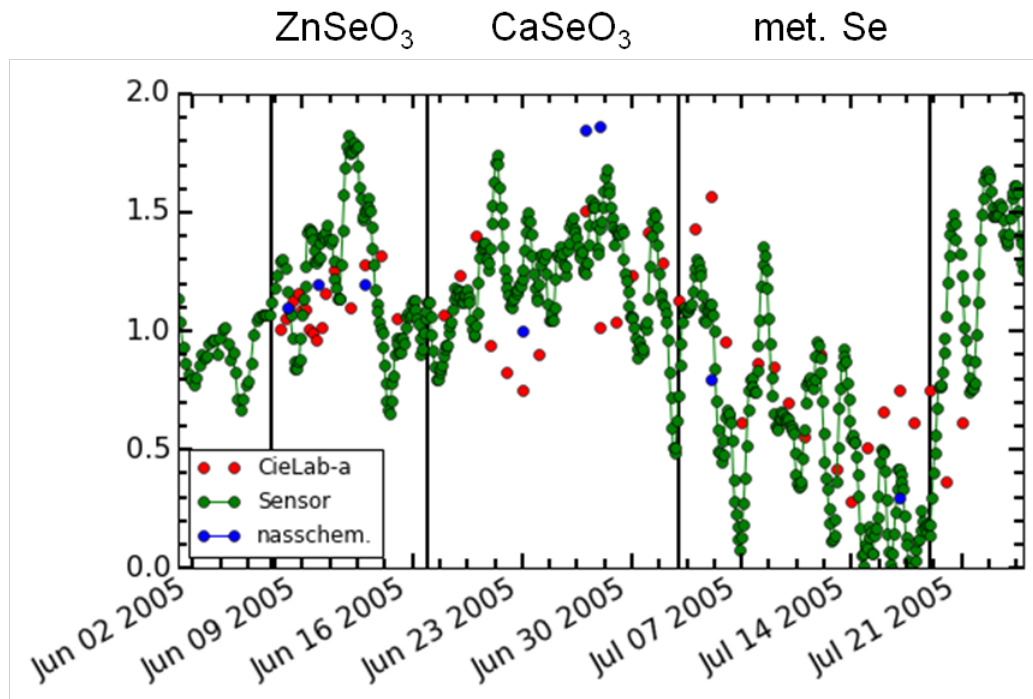


Abbildung 3: Selenkonzentration in einem Weißglas über einen Zeitraum von knapp zwei Monaten beim Einsatz verschiedener Selenträger. Die eingesetzte Selenmenge war konstant, die Konzentrationsmessungen wurden mit einem elektrochemischen Sensor durchgeführt.

Die einfachste Form einer statistischen Analyse der Effektivität der eingesetzten Selenträger ist der t-Test. Darin werden die Konzentrationen zweier Selenträger verglichen, und geprüft ob eine gegebene Abweichung zufällig sein kann. Die Signifikanz wird durch den p-Wert angegeben. Ist dieser kleiner als das gewählte Signifikanz-Niveau, so spricht das für einen Unterschied. Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Vergleiche von Paaren verschiedener Selenträger. Unabhängig vom gewählten Signifikanz-Niveau zeigt metallisches Selen darin eine signifikant geringere Einbindung verglichen mit den anderen drei Selenträgern. Zwischen diesen gibt es keine signifikanten Unterschiede.

Abbildung 5 zeigt zu den Daten die Bayes-Analyse. Oben in Abbildung 5 sind noch einmal die Konzentrationen als Histogramm aufgetragen. In der Mitte sind die Verteilungen der Plausibilitäten für verschiedene Mittelwerte eingetragen. Die Position des Maximums der Verteilung gibt den wahrscheinlichsten bzw. plausibelsten Mittelwert an. Unten sind entsprechende Verteilungen für die Streuung angegeben. Im Gegensatz zum Hypothesentest, der immer fragt, ob die Alternativ-Hypothese signifikant von der Null-Hypothese abweicht, lassen sich bei der Bayes-Statistik auch einzelne Plausibilitäten betrachten. Interessanter ist natürlich der Vergleich der Selenträger. Je stärker sich die Verteilungen überlappen, desto unwahrscheinlicher ist ein Unterschied. Danach ist zwischen metallischem Selen und Filterstaub mit metallischem

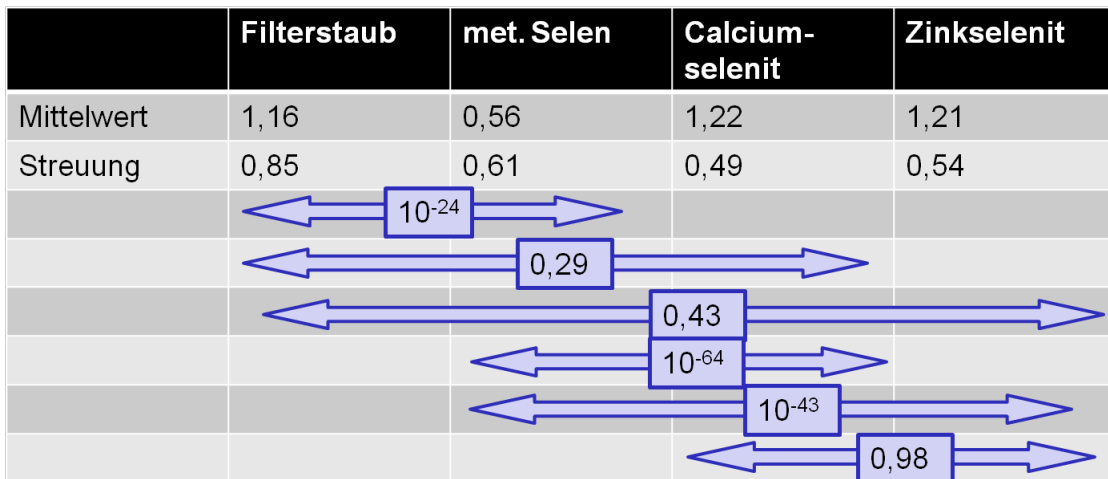


Abbildung 4: t-Test zum Vergleich verschiedener Selenträger

Selen, Calciumselenit und Zinkselenit ein klarer Unterschied erkennbar. Zwischen Calciumselenit und Zinkselenit ist dagegen kein Unterschied erkennbar. Filterstaub mit metallischem Selen scheint dagegen schwächer eingebunden zu werden, Ursache dafür könnte der niedrigere Einbindungsgrad des metallischen Selen sein. Ein klassischer Test würde diese Annahme eindeutig ablehnen. Der Bayes'sche Ansatz lässt sich auch als Wette interpretieren: strebt man mit der Kombination aus metallischem Selen und Filterstaub die gleiche Farbe bzw. Selenkonzentration wie beim Einsatz von Calciumselenit oder Zinkselenit so wird man die Farbe sicherer treffen, wenn man für met. Selen plus Filterstaub eine niedrigere Einbindung annimmt.

Interessant ist die Diskussion der Streuung. Diese wird im klassischen Hypothesentest benötigt, um über die Annahme oder Ablehnung der Alternativhypothese zu entscheiden. In der Bayes-Analyse ist sie eine Zufallsvariable wie der Mittelwert auch. Praktisch kann man die Streuung als Prozesssicherheit der geprüften Selenträger heranziehen. So hat die Kombination aus Filterstaub und metallischem Selen die eindeutig höchste Streuung, worin sich die schwankenden Bedingungen sowohl in der Schmelzwanne als auch in der Abgasreinigungsanlage widerspiegeln. Vom Standpunkt der Betriebssicherheit spricht der Farbschwankungen ist Calciumselenit klar die erste Wahl.

4 Einbindungsgrade verschiedener Elemente in Gläser unter industriellen Schmelzbedingungen

In Rahmen des IGF/AiF-Forschungsvorhabens Nr. 18270 N "Anreicherung" wurde die Einbindung verschiedener schmelz- und umweltrelevanter Elemente in Gläser untersucht. Abbildung 6 zeigt die Einbindungsgrade einiger Elemente. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen, von oben nach unten nimmt nicht nur der Einbindungsgrad ab, sondern auch die Streubreite deutlich zu. Man darf davon ausgehen, dass, lässt man das Filterstaub-Recycling außer acht, von oben nach unten Anreicherungen im Glasprodukt abnehmen und Emissionen zunehmen werden.

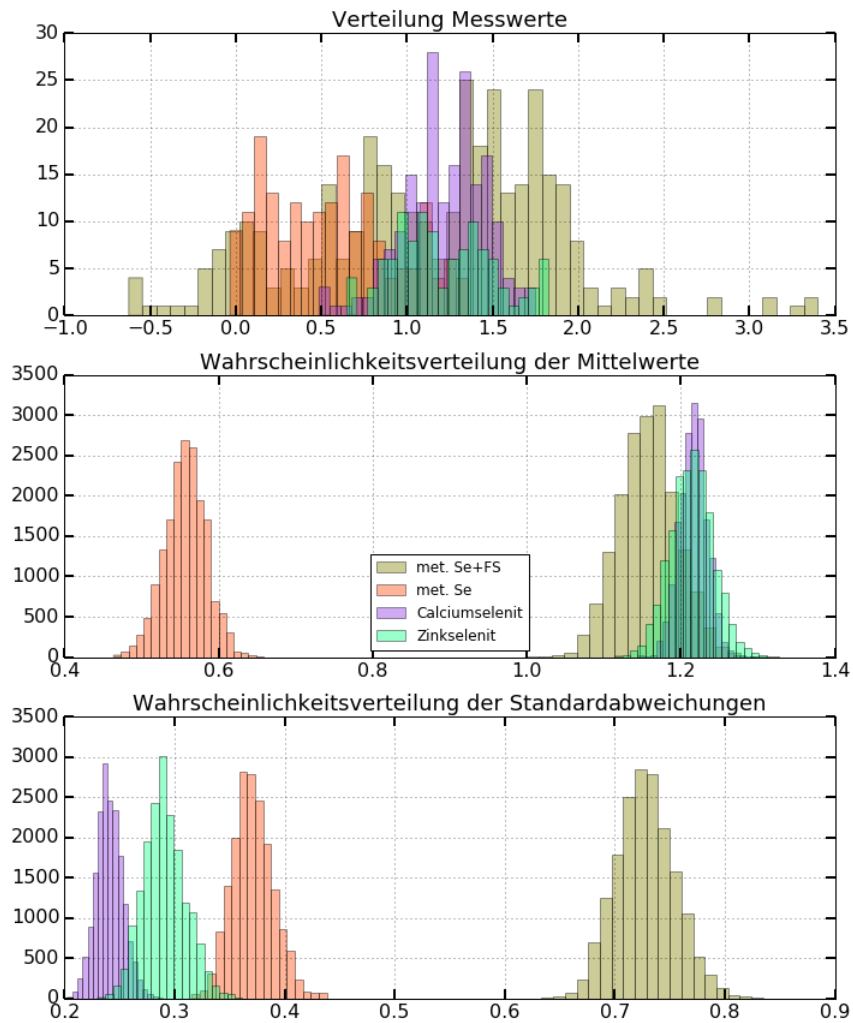


Abbildung 5: Bayes-Analyse der Einbindung verschiedener Selenträger

Für eine weitergehende statistische Analyse ist es erforderlich, Histogramme in 6 durch geeignete Verteilungen zu beschreiben. Für Verteilungen zwischen 0 und 1 bietet sich die Beta-Verteilung an. Abbildung 7 zeigt die Beta-Verteilungen, die sich auf der Grundlage der gefundenen Parameter a , b und σ ergeben. Von links nach rechts nimmt der erfasste Bereich der x-Achse ab, d. h. die Einbindungsgrade nehmen zu. Je weiter links ein Element zu finden ist, desto größer ist der Einfluss des Filterstaub-Recycling auf mögliche Anreicherungen, je weiter rechts ein Element zu finden ist, desto stärker ist der Einfluss des Scherben-Recycling. Eine klassische Analyse kommt zu vergleichbaren Ergebnissen, allerdings ist es mit der vorhandenen Software bei einigen Elementen etwas schwieriger eine Konvergenz der Verteilungen zu erreichen.

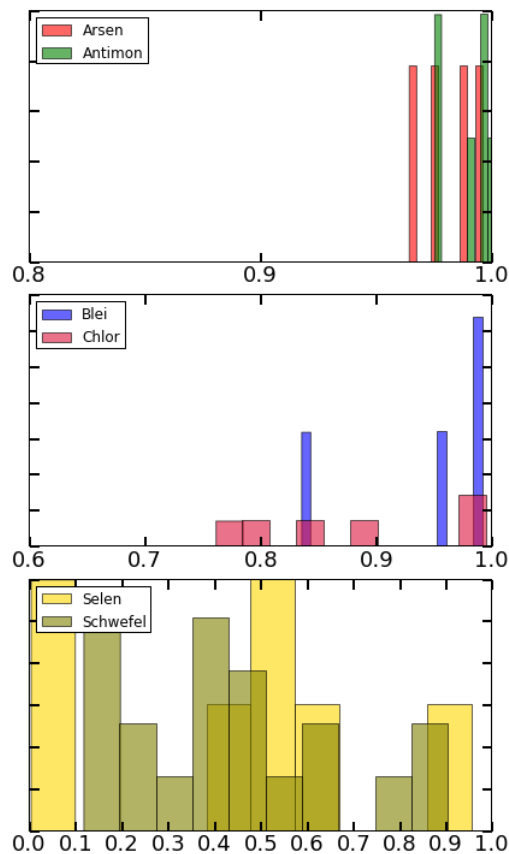


Abbildung 6: Einbindungsgrade von Arsen, Antimon, Blei, Chlor, Selen und Schwefel. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Bilder.

5 Zusammenfassung

Experimentelle Untersuchungen an industriellen Glasschmelzaggregaten können extrem aufwändig sein. Häufig benötigt man für die Datenerfassung einen oder sogar mehrere Tage für die vollständige Erfassung der Daten. Die Messergebnisse hängen von einer Vielzahl von Parametern ab, die ihrerseits wieder einer merklichen Streuung unterliegen.

Die Minderung der Streuung durch wiederholtes Messen ist wegen des damit verbundenen Aufwands meist nicht möglich. Statistische Verfahren können helfen, die Streuungen zu bewerten und Abhängigkeiten zu identifizieren. Am Beispiel der Einbindung von Selen, das mit verschiedenen Trägern zugegeben wird und den Einbindungsgraden einiger Elemente in Gläser wird das Arbeiten mit der klassischen und der Bayes'schen Inferenz vorgestellt.

Für die grundlegenden Fragestellungen der Parameter-Schätzung bietet kein Ansatz einen Vorteil. Im Fall der Hypothesen-Tests bietet die Bayes-Inferenz die Möglichkeit, die Wahrscheinlichkeit einer einzelnen Hypothese zu bewerten. Weitergehende Möglichkeiten bietet die Bayes-Inferenz mit hierarchischen Modelle. Hierfür werden Beispiele aus der Glastechnologie in einer nachfolgenden Mitteilung vorgestellt.

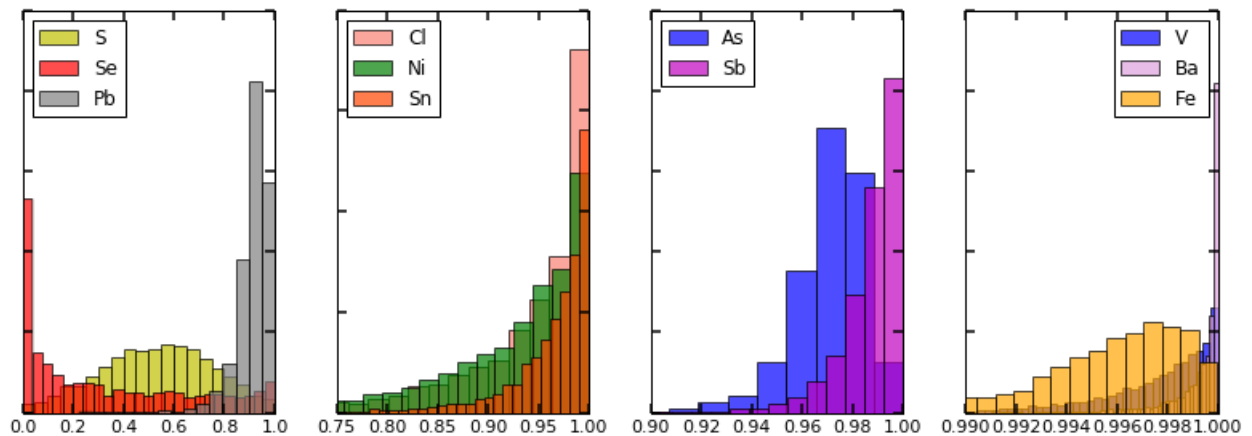


Abbildung 7: Plausibilitäten der Mittelwerte der Beta-Verteilungen für die Einbindungsgrade von Antimon, Arsen, Barium, Blei, Cadmium, Chlor, Eisen, Nickel, Schwefel, Selen, Vanadium und Zinn.

Literatur

- [1] KRUSCHKE, John K.: *Doing Bayesian Data Analysis - A tutorial with R, JAGS, and Stan*. Elsevier, 2015
- [2] HELD, Leonhard: *Methoden der statistischen Inferenz - Likelihood und Bayes*. Springer, 2008
- [3] PATIL, Anand ; HUARD, David ; FONNESBECK, Christopher J.: PyMC: Bayesian stochastic modelling in Python. In: *J. Stat. Softw* (2010), S. 1–81
- [4] MÜLLER-SIMON, H. ; GRIEBENOW, P.: Behavior of zinc selenite, calcium selenite and metallic selenium as decolorizing agents in flint glass production. In: *Advanced Materials Research* Bd. 39-40, 2008
- [5] MÜLLER-SIMON, Hayo: Entfärben weißer Gläser mit Selen. In: *HVG-Mitteilungen* (2016)