

**Abschlussbericht**  
**zum FuE-Verbundvorhaben**

**„Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Herstellung von Granulaten aus feinteiligen Abfällen schwankender Zusammensetzung für den Einsatz im Spül- und Sturzversatz“ (Verbund-Nr. 2008 VF 0025)**

**Teilthema**

**„Grundlagenuntersuchungen zur Granulierung von feinteiligen Abfällen für den Versatz“ (Projekt-Nr.2008 FE 9077)**

**Auftraggeber:** Thüringer Aufbaubank GmbH  
Abteilung Technologieförderung  
Gorkistraße 9  
99084 Erfurt

**Verbundpartner:** K-UTEK AG Salt Technologies  
Am Petersenschacht 7  
99706 Sondershausen

Glückauf Sondershausen Entwicklungs- und  
Sicherungsgesellschaft mbH (GSES)  
Schachtstraße 20 – 22  
99706 Sondershausen

Sondershausen, den 17.10.2012

Dr. H. Marx  
Vorstand

Dipl.-Chem. Dittmar Lack  
Projektleiter

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorbemerkung, Projektablauf .....</b>	<b>6</b>
<b>2</b>	<b>Forschungsergebnisse .....</b>	<b>7</b>
2.1	Arbeitspaket 1 – Charakterisierung von potenziell zur Granulierung in Betracht kommenden Abfälle unter baustofflichen Gesichtspunkten .....	7
2.2	Arbeitspaket 2 – Granulierungsversuche mit Einzelstoffen zur Ermittlung der Basisdaten.....	19
2.2.1	Versuchsdurchführung.....	19
2.2.2	Prüfmethoden zur Charakterisierung der Einzelstoffe und für die Bewertung der Granulatqualität (Arbeitspaket 4) .....	20
2.2.3	Versuchsergebnisse .....	21
2.2.3.1	Einschätzung der Granulierbarkeit der Stäube.....	21
2.2.3.2	Kenndaten der Granulate aus Einzelstoffen.....	22
2.3	Arbeitspakete 3 und 5 – Granulierungsversuche mit Stoffkombination .....	24
2.3.1	Einsatz einer sulfathaltigen Anmischflüssigkeit .....	24
2.3.2	Einzelstoffkombinationen .....	25
2.4	Wasserstoffentwicklung bei Granulierung .....	25
<b>3</b>	<b>Durchführung von großtechnischen Versuchen zur Granulatherstellung mit unterschiedlichen Techniken (Arbeitspaket 8).....</b>	<b>28</b>
3.1	Großtechnische Versuche bei der GSES .....	29
3.2	Technikumsversuche bei der Firma EMT.....	29
3.3	Technikumsversuche bei der Firma Lödige .....	30
3.4	Technikumsversuche bei der Firma Eirich .....	30
3.5	Bewertung der Ergebnisse der großtechnischen Versuche.....	31
<b>4</b>	<b>Untersuchungen zur Granulatstabilität in Lösungen bzw. im Spülversatz (Arbeitspakete 6 und 7) .....</b>	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>Abfallwirtschaftliche Aspekte .....</b>	<b>37</b>
<b>6</b>	<b>Bergtechnische Aspekte .....</b>	<b>37</b>
6.1	Gesundheitsschutz-Bergverordnung - GesBergV .....	37
6.2	Staubverhalten .....	40
6.3	Wasserstoffentwicklung .....	40
6.4	Klima-Bergverordnung.....	40
6.5	Bauphysikalische Aspekte und Hohlraumnutzung .....	41
6.6	Wirtsgesteinverträglichkeit .....	41
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen für die Auslegung der großtechnischen Anlage .....</b>	<b>44</b>
7.1	Laboruntersuchungen.....	44
7.2	Großtechnische Versuche .....	45
7.3	Abfall- und bergrechtliche Zulassungsvoraussetzung .....	47

## Anhangverzeichnis

- 1 Stoffdaten**
  - 1.1 Charakterisierung der Einzelstoffe (Stoffgruppeneinteilung)
  - 1.2 Chemische Analysen der Einzelstoffe
    - 1.2.1 Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 2
    - 1.2.2 Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 3
  - 1.3 Röntgenografische Analysen
    - 1.3.1 Stoffgruppe 2
    - 1.3.2 Stoffgruppe 3
  - 1.4 Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe
    - 1.4.1 Dichten (Schütt-, Stampf- und Reindichte), Körnungskennwerte
    - 1.4.2 Wasserstoffbildungspotenzial
  
- 2 Forschungsergebnisse**
  - 2.1 Prüfmethoden
    - 2.1.1 Partikelgrößenanalyse mit dem Mastersizer X (Trockenmessung)
    - 2.1.2 Partikelgrößenanalyse mit dem Mastersizer X (Nassmessung)
    - 2.1.3 Bestimmung der Schüttdichte
    - 2.1.4 Bestimmung der Stampfdichte
    - 2.1.5 Bestimmung der Reindichte
    - 2.1.6 Bestimmung der Rohdichte
    - 2.1.7 Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstände
    - 2.1.8 Siebanalyse von Düngemitteln (Granulaten)
    - 2.1.9 Bestimmung der statischen Einzelkornfestigkeit
    - 2.1.10 Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials von Abfällen
  - 2.2 Verbale Einschätzung der Granulierbarkeit der Einzelstäube
  - 2.3 Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben
    - 2.3.1 Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung Stoffgruppe 2
    - 2.3.2 Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung Stoffgruppe 3
  - 2.4 Kenndaten der Granulate aus ausgewählten Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung mit sulfathaltiger Lösung als Anmischflüssigkeit
  - 2.5 Kenndaten beispielhafter Granulate aus nahezu nicht granulierbaren Einzelstoffen mit einem granulierfähigen Zusatzstoff

### **3 Kennwerte aus dem großtechnischen Versuch**

- 3.1 Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES, Einzelstoffe, Stoffgruppe 2
- 3.2 Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES, Einzelstoffe, Stoffgruppe 2
- 3.3 Granulataufnahmen
- 3.4 Ergebnisse der Granulierungsversuche bei der Firma Eirich – Technikumsversuche

### **4 Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe**

- 4.1 Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 2
- 4.2 Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 3

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Streubreite baustofflich relevanter Parameter – Stoffgruppe 2.....	9
Abbildung 2: Streubreite baustofflich relevanter Parameter – Stoffgruppe 3.....	10
Abbildung 3: Streubreite physiko-chemischer Parameter – Stoffgruppe 2 .....	11
Abbildung 4: Streubreite physiko-chemischer Parameter – Stoffgruppe 3 .....	12
Abbildung 5: Quantitative Phasenanalyse der Probe 45.....	14
Abbildung 6: Quantitative Phasenanalyse der Probe 275.....	15
Abbildung 7: Quantitative Phasenanalyse der Probe 266.....	16
Abbildung 8: Quantitative Phasenanalyse Probe 339.....	17
Abbildung 9: Labormischer Fa. Eirich, Typ R02.....	19
Abbildung 10: Wasserstofffreisetzung während des Granuliertvorgangs .....	27
Abbildung 11: Versuchsstand zur Untersuchung der Granulatstabilität in Lösungen .....	33
Abbildung 12: Granulat der Stoffgruppe 2 unter GSES-Traglösung.....	36
Abbildung 13: Granulat der Stoffgruppe 3 unter GSES-Traglösung.....	36
Abbildung 14: Streubreite ausgewählter Parameter des chemisch-toxischen Potenzials der Stoffgruppe 2.....	42
Abbildung 15: Streubreite ausgewählter Parameter des chemisch-toxischen Potenzials der Stoffgruppe 3.....	43

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Granulierregime.....	20
Tabelle 2 Wasserstofffreisetzung der Granulate innerhalb von 1 und 24 h.....	27
Tabelle 3: Kennwerte Technikumsversuch Fa. EMT .....	29
Tabelle 4: Kennwerte Technikumsversuch Fa. Lödige .....	30
Tabelle 5: Stoffbestand der GSES-Traglösung.....	33
Tabelle 6: Granulatkennwerte .....	34
Tabelle 7: Kennwerte der Demonstrationsversuche .....	35
Tabelle 8: Arbeitshygienisch-toxikologischer Rahmen – Direktversatz von Granulat .....	39

## 1 Vorbemerkung, Projektablauf

Im Rahmen des vorliegenden Verbundprojektes

**„Entwicklung und Erprobung eines Verfahrens zur Herstellung von Granulaten aus feinteiligen Abfällen schwankender Zusammensetzung für den Einsatz im Spül- und Sturzversatz“ (Verbund-Nr. 2008 VF 0025)**

mit dem Teilthema

**„Grundlagenuntersuchungen zur Granulierung von feinteiligen Abfällen für den Versatz“ (Projekt-Nr.2008 FE 9077)**

wurde das Forschungspotenzial der K-UTEC AG Salt Technologies (K-UTEC) spezielle auf dem Gebiet der Kornvergrößerung von feinteiligen Abfällen durch Granulierung und die Erfahrungen der Glückauf Sondershausen Entwicklungs- und Sicherungsgesellschaft mbH (GSES) aus dem Betrieb eines Versatzbergwerkes für die Entwicklung des innovativen Abfallgranulierverfahrens mit guten Erfolgsaussichten für eine großtechnische Realisierung synergetisch zusammengeführt.

Aufbauend auf ein umfangreiches Spektrum an feinteiligen Stäuben, betrachtet wurden 22 Abfälle mit stark variierenden Eigenschaften, wurde im Labormaßstab mit der Untersuchung der prinzipiellen Verarbeitbarkeit der Einzelstoffe bzw. von Stoffgemischen zu Granulaten begonnen. Darauf aufbauend erfolgte zielgerichtet die Produktoptimierung mit Ableitung der entsprechenden Kennwerte.

Die Untersuchungen wurden zunächst primär darauf ausgerichtet, die Granulate zur Steigerung der Effizienz des Spülversatzverfahrens einzusetzen. Im Lauf der Bearbeitung musste der Einsatz der Granulate im Spülversatz überdacht werden, da zunehmende technologische Probleme bei den erforderlichen großen Transportentfernungen den Einsatz dieses Verfahrens begrenzen. Darüber hinaus zeigten erste Tests beim Einsatz der Granulate im Spülversatz, dass die Tragfähigkeit der Spülversatzsuspension nicht ausreicht, um die Sedimentation der spezifisch schwereren Granulate sicher zu verhindern. Aus heutiger Sicht kann das Spülversatzverfahren mit abnehmender Versatzkapazität bei der GSES nur noch bis maximal zum Jahr 2018 betrieben werden, so dass eine Umstellung auf ein Dickstromverfahren zur Vermeidung der Sedimentation bei Granulatzusatz unter Beachtung des Zeithorizonts wirtschaftlich nicht zu vertreten ist.

Die im Projekt vorgesehene zweite Ausrichtung des Granulierverfahrens auf die Herstellung transportstabiler Granulate für den Sturzversatz wurde damit zur Vorzugsvariante.

Die schwierige zeitliche und technische Einordnung der durch GSES geplanten großtechnischen Versuche erforderte eine Verlängerung der Laufzeit des Projektes:

geplante Laufzeit: *01.05.2009 bis 30.04.2011*

Laufzeitverlängerung bis: *bis 30.04.2012*

Der geplante Großversuch zur Integration des Granulates in den Spülversatz unter Nutzung GSES-eigener Technik und einer mobilen Granulieranlage der Firma Eirich konnte nicht erfolgreich realisiert werden, da die mobile Granulieranlage aus technischen und kommerziellen Gründen nicht eingesetzt werden konnte. Die Nichteinsetzbarkeit der mobilen Anlage und der Richtungswechsel des Granulateinsatzes für den Sturzversatz führten zu der Entscheidung, die vorhandene GSES-eigene Technik zu ertüchtigen und zur Ergebnisabsicherung Vergleichsversuche bei verschiedenen Anlagenherstellern mit unterschiedlicher Technik durchzuführen.

Alternativ wurden mit der Umrüstung der GSES-eigenen Mischtechnik Granulierungsversuche durchgeführt, mit denen der Nachweis der Granulierbarkeit der Stoffe erbracht werden konnte, die Qualität der Granulate wies jedoch große Schwankungen auf. Die mit den Granulaten begonnenen Versuche zur Einbindung in den Spülversatz mussten aufgrund technologischer Probleme in der großtechnischen Spülversatzanlage abgebrochen werden.

## **2                    Forschungsergebnisse**

Der vorliegende Abschlussbericht enthält die Versuchsergebnisse zur Granulierung, die im Labormaßstab durch K-UTEC ermittelt wurden sowie die Granulierungsergebnisse, die unter Beteiligung von K-UTEC durch die GSES im technischen Maßstab erzielt wurden.

Die Gliederung des Berichtes folgt den im Vorhabensantrag formulierten Arbeitspaketen. Dargestellt werden die wesentlichen Ergebnisse und Trends. Die Fülle der Einzeldaten wird in den Anhängen dargestellt.

### **2.1                    Arbeitspaket 1 – Charakterisierung von potenziell zur Granulierung in Betracht kommenden Abfälle unter baustofflichen Gesichtspunkten**

Die Einzelstoffe wurden durch die GSES bereitgestellt, die Stoffpalette wurde im Laufe der Bearbeitung systematisch ergänzt, so dass insgesamt 22 Abfälle auf Granulierbarkeit geprüft wurden. Die zur Granulierung eingesetzten Stoffe wurden verschlüsselt (GSES-Schlüssel-Nummer), die Stoffliste kann in begründeten Fällen eingesehen werden. Zur Granulierung wurden

sowohl Filterstäube unterschiedlicher Genese als auch feste Abfälle aus der Abgasbehandlung mit hohem  $\text{CaCl}_2$ -Anteil oder hohem  $\text{CaO}$ -Anteil und feste Abfälle aus der Abgasbehandlung nach dem so genannten Bicarbonatverfahren eingesetzt.

Die Charakterisierung der Einzelstoffe einschließlich der chemischen und physikalischen Analysendaten enthält Anhang 1.

Da die Einzelstoffe über kein ausgeprägtes Bindepotenzial verfügen, wurden die Komponenten herangezogen, die eine Verfestigung der granulierten Stäube ermöglichen können. Im Wesentlichen sind dies oxidische Bestandteile ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{R}_2\text{O}_3$ , Zink), die in der Lage sind, je nach Zusammensetzung der fluiden Phase carbonatische, sulfatische oder auch oxichloridische und hydraulische Verbindungen zu bilden und damit einen Beitrag zur Verfestigung der Granalien liefern. Daneben wirken auch die Alkalichloride bzw. das nahezu wasserfreie oder teilentwässerte  $\text{CaCl}_2$  durch Rekristallisation verfestigend. Reaktionssalze auf Kalkbasis enthalten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und basische Calciumchloride.

Den Hauptbestandteil der untersuchten Stäube bilden  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit, Gips), die als inerter Zuschlagstoff anzusprechen sind.  $\text{CaSO}_4$  in Form von Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) besitzt dagegen bindende Eigenschaften.

In Auswertung der Einzeldaten ergeben sich für die einzelnen Stoffgruppen zusammenfassend folgende Streubereiche baustofflich und granulationstechnisch relevanter Parameter (siehe Abbildung 1 bis Abbildung 4).

Das Einteilungsprinzip

SG 2 }  
SG 3 } entspricht dem Grundprinzip Spülversatz GSES.

Die Stoffgruppe 2 setzt sich aus folgenden Abfällen zusammen:

- Kesselstäube
- E-Filterstäube
- Stäube auf Bicarbonatbasis
- Gemische dieser Stäube

Zur Stoffpuppe gehören:

- Reaktionssalze auf Kalkbasis
- Gemisch aus E-Filterstäuben/Kesselstäuben auf Kalkbasis.



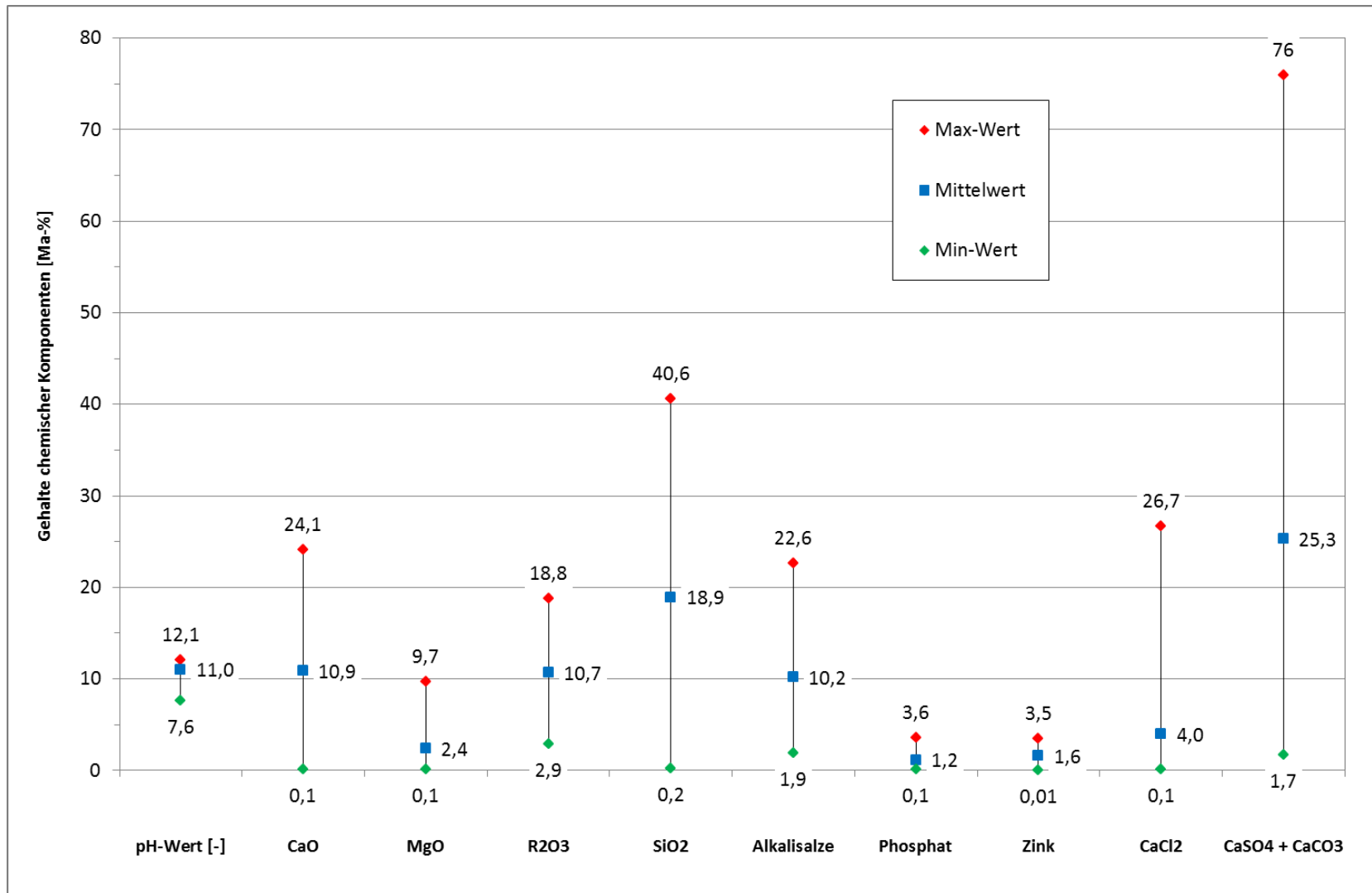


Abbildung 1: Streubreite baustofflich relevanter Parameter – Stoffgruppe 2

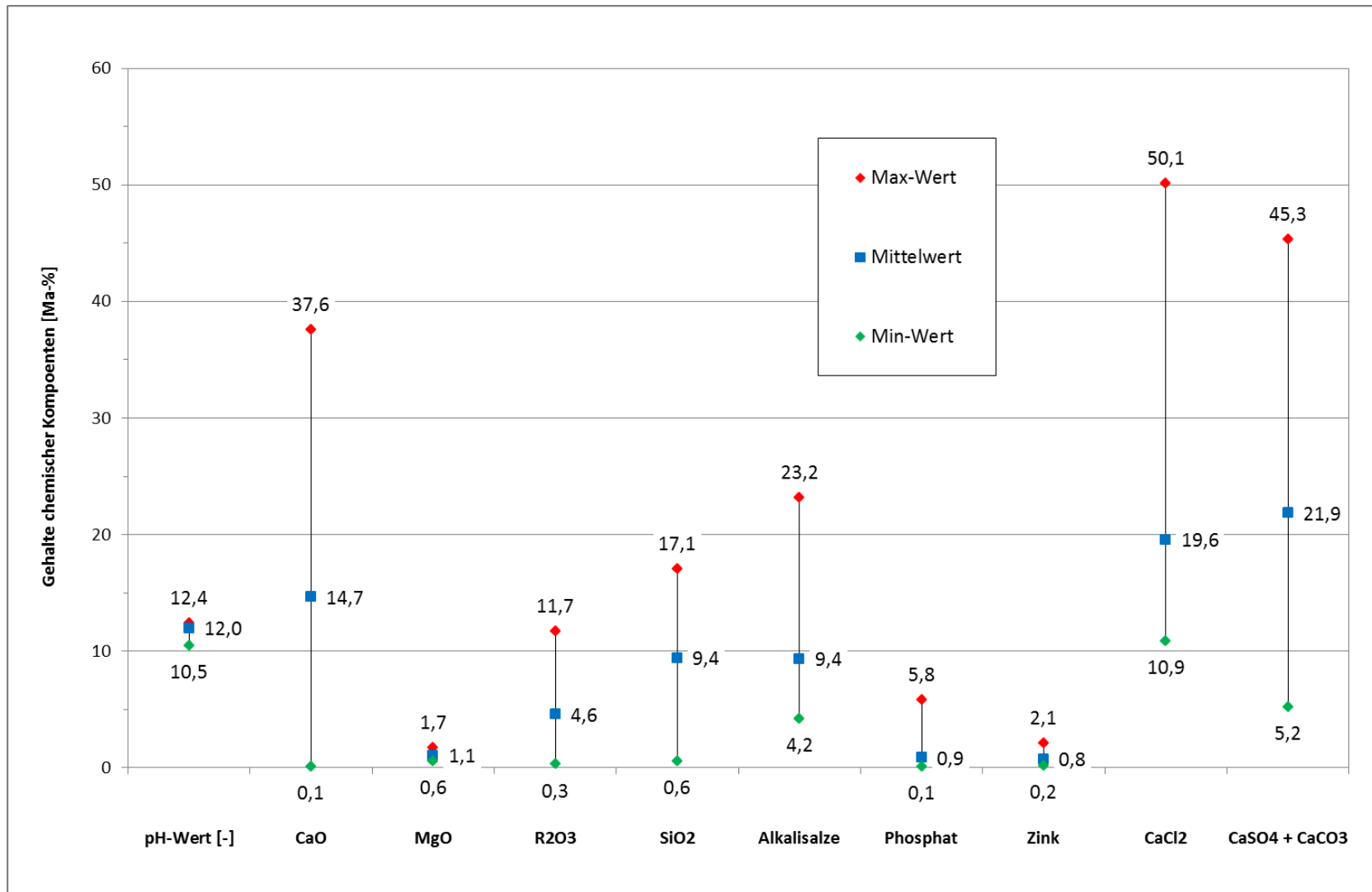


Abbildung 2: Streubreite baustofflich relevanter Parameter – Stoffgruppe 3

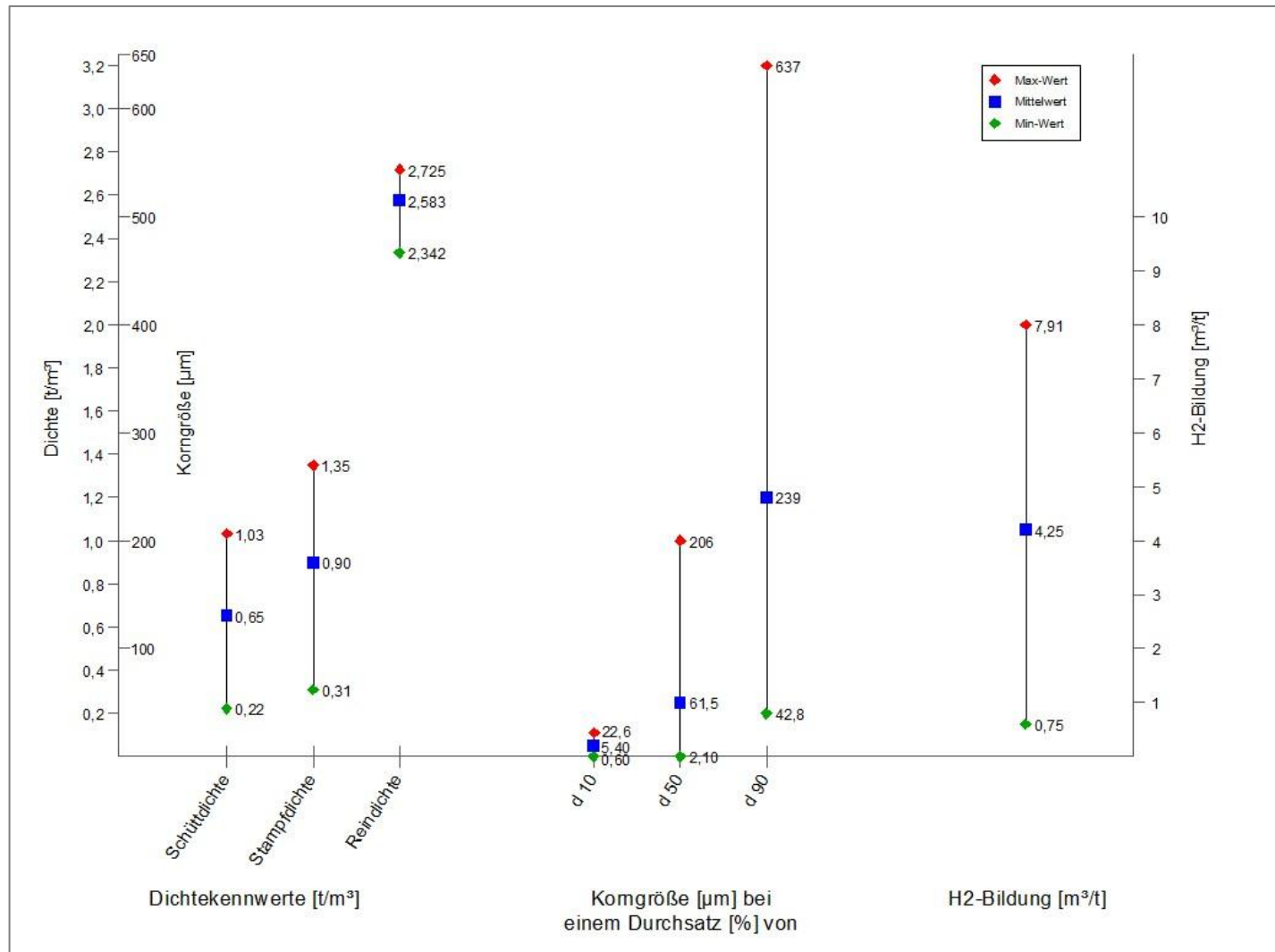


Abbildung 3: Streubreite physiko-chemischer Parameter – Stoffgruppe 2

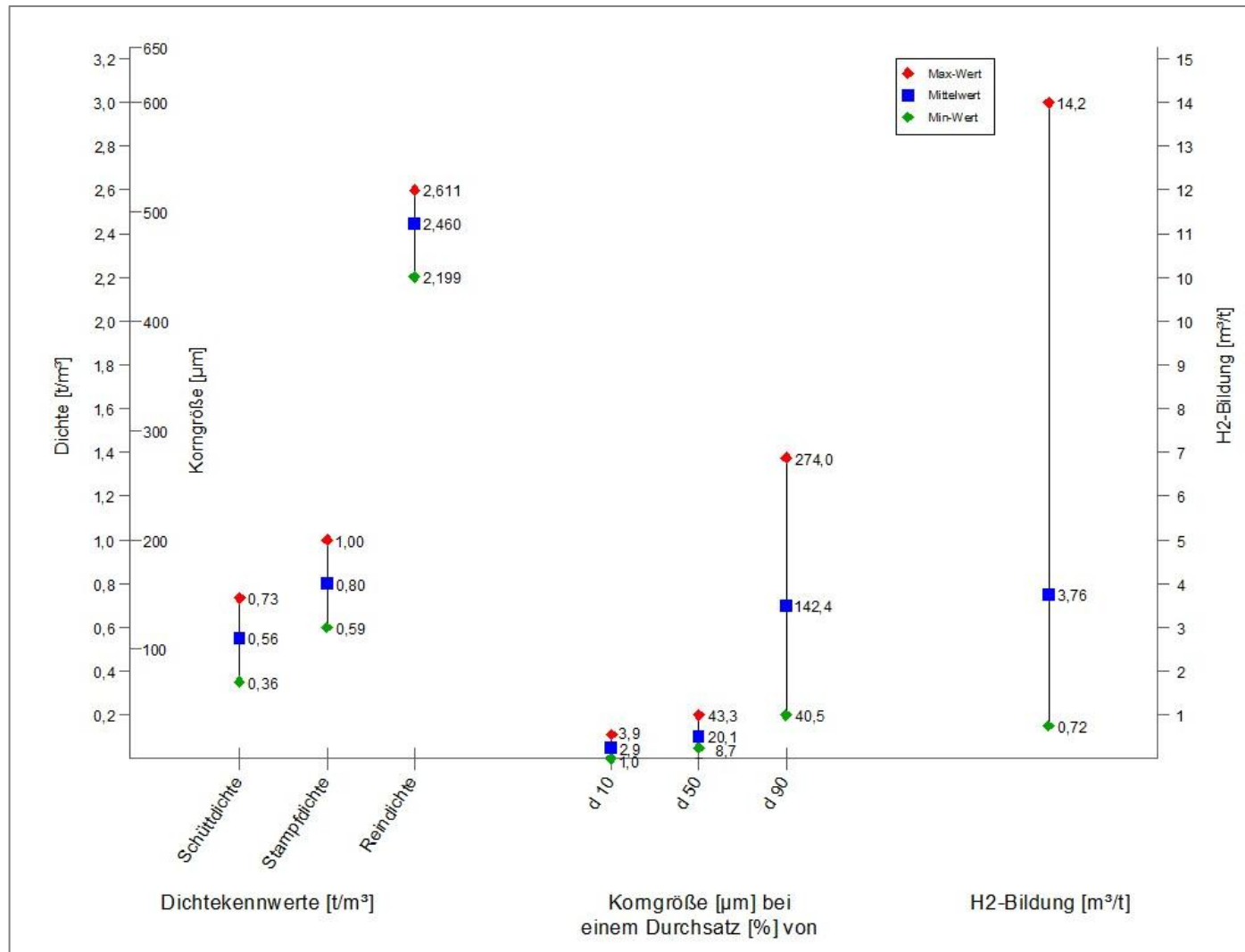


Abbildung 4: Streubreite physiko-chemischer Parameter – Stoffgruppe 3

Die Stäube beider Stoffgruppen sind überwiegend im alkalischen Bereich angesiedelt. Die Komponenten MgO und Zink sind in den Stoffgruppen 2 und 3 mit wenigen Ausnahmen sehr gering vertreten und dürften für den Verfestigungsprozess der Granulate nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Förderlich für den Verfestigungsprozess der Granulate der Stoffgruppe 2 sind die  $R_2O_3$ -Gehalte ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ) mit durchschnittlich 10,7 % neben einem geringen Anteil an Freikalk (0,5 bis 2 %, das entspricht etwa 10 % des CaO-Anteils) sowie die Alkalisalze mit durchschnittlich 10,2 %. Dominierend sind die inaktiven Komponenten  $SiO_2$  und  $CaCO_3 + CaSO_4$  mit durchschnittlich 44,2 %.

Die Stoffgruppe 3 zeichnet sich durch vergleichsweise hohe Salzgehalte aus:

Anteil Alkalisalze im Mittel	9,4 %
Anteil $CaCl_2$ im Mittel	19,6 %.

Darüber hinaus enthält diese Stoffgruppe höhere Freikalkanteile (0,5 – 8 %). Die vergleichsweise höheren Freikalk( $CaO/Ca(OH)_2$ )- und  $CaCl_2$ -Anteile führen während des Granulierprozesses zu exothermen Reaktionen, die eine Rekristallisation von Salzen durch Wasserentzug der Anmischflüssigkeit begünstigen. Die weitgehend inaktiven Komponenten  $SiO_2$  und  $CaCO_3 + CaSO_4$  sind mit durchschnittlich 31,3 % im Vergleich zu Stoffgruppe 2 geringer vertreten.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen die Streubreite der Dichtewerte, von Siebdurchgangskennwerten und die Wasserstoffbildung unter definierten Bedingungen. Die Streubreiten der Kennwerte der Stoffgruppe 2 sind deutlicher ausgebildet im Vergleich zur Stoffgruppe 3. Die Reindichten der Einzelstoffe der Stoffgruppe 2 sind aufgrund des höheren Inertanteils im Vergleich zur Stoffgruppe 3 zu höheren Dichtewerten verschoben. Die Einzelstoffe sind prinzipiell als feinkörnig einzustufen, die Stoffgruppe 3 ist deutlich feinkörniger. Für den Granuliertvorgang (Anmischflüssigkeitsbedarf und Energieaufwand) weist die Stoffgruppe 2 günstigere Voraussetzungen auf. Die Wasserstoffbildung stellt immer eine Momentaufnahme des Einzelstoffs dar, die starken Schwankungen unterliegen kann, was die Streubreiten beider Stoffgruppen mit 0,72 bis 14,2  $m^2/t$  belegen.

Als Anmischflüssigkeit zur Granulatherstellung wurde Wasser und eine  $Na_2SO_4$ -angereicherte Abfalllösung mit einem  $Na_2SO_4$ -Gehalt von durchschnittlich 180 g/l (Schwankungsbreite  $\pm 20$  g/l) und einem pH-Wert von 9,4 eingesetzt.

Die Röntgenbeugungsdiagramme der Einzelstoffe weisen einen sehr hohen Anteil an amorpher Phase im Bereich von etwa 50 – 80 Prozent auf, der eine eindeutige Aussage zum Stoffbestand nicht zulässt. Aus diesem Grunde wurden je Stoffgruppe zwei charakteristische Stoffe ausgewählt (Anhang 1.3) und die berechnete quantitative Zusammensetzung dargestellt. Aufgrund des hohen amorphen Anteils können die kristallinen Phasen von denen aus der chemischen Analyse berechneten Phasen deutlich abweichen.

Prinzipiell ist festzustellen, dass kristalliner Quarz (bei chemisch analysierten  $\text{SiO}_2$ -Anteilen von 10 bis 40 Ma-%) mit einem ausgewiesenen Anteil von max. 1,3 % (nahe der Nachweisgrenze) unter Gesundheitsschutzaspekten nicht relevant ist.

### Stoffgruppe 2

Für den Einzelstoff 45 ergibt sich folgendes Verteilungsbild:

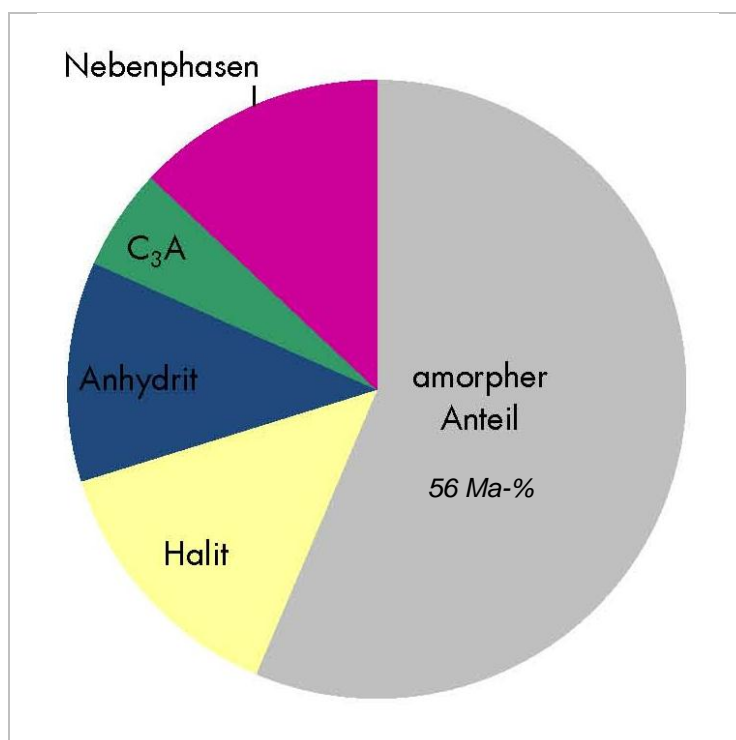


Abbildung 5: Quantitative Phasenanalyse der Probe 45

Als kristalline Hauptphasen wurden Halit ( $\text{NaCl}$ ) mit 14 Ma-%, Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) mit 12 Ma-% und  $\text{C}_3\text{A}$  (Tricalziumsilikat) mit 5 Ma-% nachgewiesen.

Als Nebenphasen treten Bassanit ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ ), Periklas ( $\text{MgO}$ ), Quarz und Freikalk ( $\text{CaO}$ ) mit Gehalten von etwa 1 ... 1,5 Ma-% (nahe der Nachweisgrenze) auf.

Die quantitative Phasenanalyse für den Einzelstoff 275 ergibt folgendes Bild:

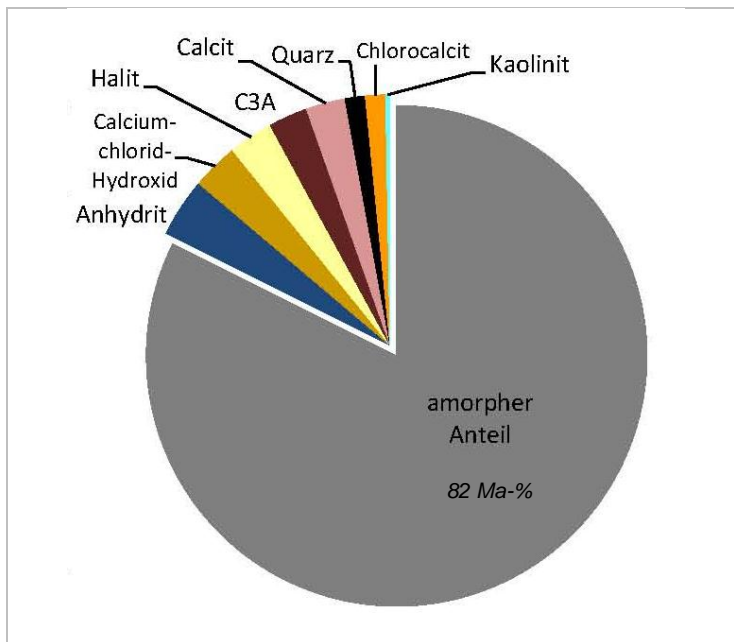


Abbildung 6: Quantitative Phasenanalyse der Probe 275

Deutlich identifizierbare Hauptphasen konnten nicht bestimmt werden. Eindeutig nachgewiesene Nebenphasen sind:

Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	ca. 4 Ma-%
Calciumchlorid-Hydroxid ( $\text{CaClOH}$ )	ca. 3 Ma-%
Halit ( $\text{NaCl}$ )	ca. 3 Ma-%
Tricalciumaluminat ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )	ca. 3 Ma-%
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	ca. 3 Ma-%
Quarz ( $\text{SiO}_2$ )	ca. 1,3 Ma-%
Chlorocalcit ( $\text{KCaCl}_3$ )	ca. 1,3 Ma-%
Kaolinit ( $\text{Al}_4[(\text{OH})_8   \text{Si}_4\text{O}_{10}]$ )	ca. 0,3 Ma-%

Quantitative Phasenanteile mit  $\leq 1,3$  Ma-% liegen nahe der Nachweisgrenze.

### Stoffgruppe 3

Repräsentativ für die Stoffgruppe 3 werden die röntgenografischen Befunde der Einzelstoffe 266 und 339 dargestellt.

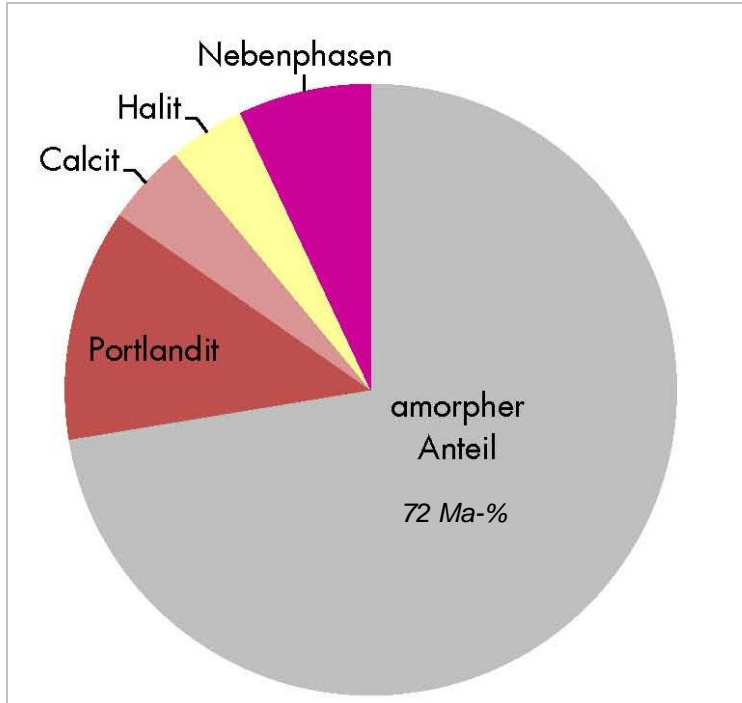


Abbildung 7: Quantitative Phasenanalyse der Probe 266

Als kristalline Phasen konnten Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ ), Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Halit ( $\text{NaCl}$ ) nachgewiesen werden. Nebenphasen sind Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ), Sylvin ( $\text{KCl}$ ), Quarz und Freikalk.

Folgende Verteilung der kristallinen Phasen liegt vor:

Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	12 Ma-%
Calcit ( $\text{CaCO}_3$ )	4 Ma-%
Halit ( $\text{NaCl}$ )	4 Ma-%
Nebenphasen	8 Ma-%

Die quantitative Phasenanalyse für den Einzelstoff 339 liefert folgenden Befund:



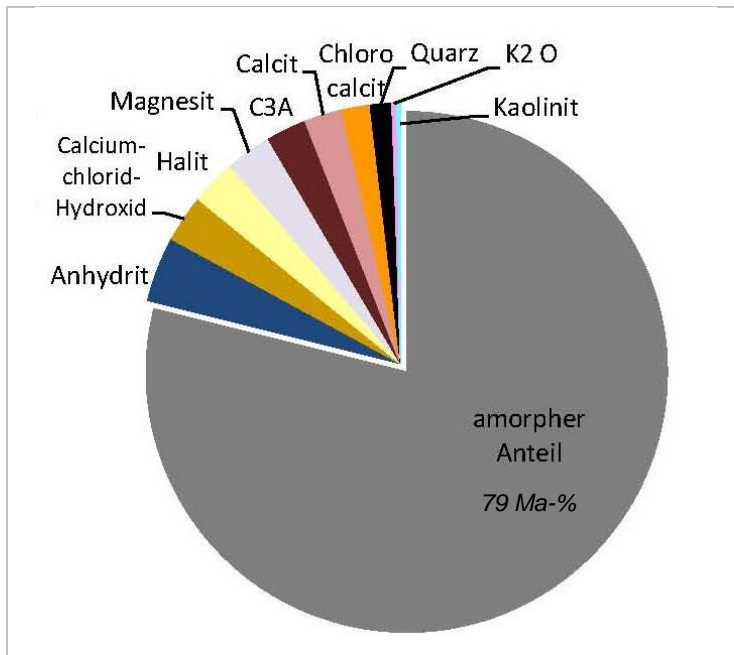


Abbildung 8: Quantitative Phasenanalyse Probe 339

Kristalline Hauptphasen konnten in der Probe 339 nicht identifiziert werden. Die Probe setzt sich hauptsächlich aus Nebenphasen mit folgender Verteilung zusammen:

Anhydrit (CaSO <sub>4</sub> )	4 Ma-%
Halit (NaCl)	3 Ma-%
Calciumchlorid-Hydroxid (CaClOH)	3 Ma-%
Magnesit (MgCO <sub>3</sub> )	3 Ma-%
Tricalciumaluminat (3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3 Ma-%
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	2,4 Ma-%
Chlorocalcit (KCaCl <sub>3</sub> )	1,8 Ma-%
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	1,3 Ma-%
K <sub>2</sub> O	0,3 Ma-%
Kaolinit (Al <sub>4</sub> [(OH) <sub>8</sub>   Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ])	0,2 Ma-%

### Zusammenfassende Bewertung der vorliegenden Ergebnisse

Die quantitativen Phasenanalysen der für die Granulierung vorgesehenen Stäube lassen aufgrund des hohen amorphen Anteils in Größenordnung keine eindeutige Zuordnung der Hauptkomponenten (Anteil überwiegend < 5 Ma-%) zu hydraulischen, latent hydraulischen oder

auch puzzolanischen Bindersystem zu, die im Wesentlichen die Festigkeit der Granulate bestimmen würden.

Charakteristische Eigenschaften für diese Systeme sind:

– **hydraulische Bindersysteme**

Verbindungen des CaO mit SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die mit Wasser hydraulische Erhärtungsprodukte bilden. Nachgewiesen wurde die C<sub>3</sub>A-Phase (Tricalciumaluminat) mit bis zu 3 Ma-%.

– **latent-hydraulische Binder**

Glasig erstarrte Hochofenschlacke mit hohem Anteil an CaO, SiO<sub>2</sub> und im geringeren Maße auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die feingemahlen und mit Anreger (CaO, Portlandzement oder Gips) versetzt hydraulisch abbinden. Der Portlandit-(CaOH<sub>2</sub>)-Gehalt einiger weniger Proben könnte auch theoretisch zur Bildung silikatischer, aluminatischer oder ferritischer Verbindungen führen.

– **Puzzolane**

Besitzen reaktionsfähige Kieselsäure und CaO-Gehalte < 10 % (SiO<sub>2</sub> in energiereichem, glasigem Zustand), die mit Ca(OH)<sub>2</sub> in Reaktion treten und hydraulische Erhärtungsprodukte bilden (Beispiel: Traß, Puzzolanerde). Der Portlandit (CaOH<sub>2</sub>) in der Probe 266 mit 12 Ma-% könnte mit röntgenamorphem, reaktivem SiO<sub>2</sub> hydraulische Erhärtungsprodukte bilden.

Diese Verbindungen könnten jedoch durch die vergleichsweise hohen Salzgehalte im Entstehen gestört werden.

Die Verfestigung der Granulate wird im Wesentlichen durch Rekristallisation von gelösten Salzen sowie insbesondere durch Adhäsionskräfte ermöglicht. Neben der o. g. Möglichkeit hydraulischer Erhärtungsprodukte können auch sulfatische, carbonatische oder auch oxichloridische Verbindungen mit verfestigendem Charakter gebildet werden. Das Wirksamwerden der Adhäsionskräfte zur Verfestigung der Granulate setzt jedoch ein enges Aneinanderfügen der Einzelpartikel und damit einen entsprechenden Energieeintrag zum Primärverdichten der Granulate voraus. Die Korngrößenverteilungen der untersuchten Stäube lassen eine hohe Verdichtung zu.

Das Verdichten der einzelnen Partikel hat zur Folge, dass Anmischflüssigkeit aus dem Kern der Granalie zur Oberfläche transportiert wird und der Kern an Festigkeit gewinnt. Durch einen weiteren Rollprozess (Sekundärverdichtung) und Abputern der Granulatoberfläche sowie eines

sich anschließenden Reifeprozesses (z. B. verbunden mit Trocknung) sind weitere Möglichkeiten zur Steigerung der Granalienfestigkeit neben der Bildung von Mineralphasen durch chemische Bindung oder Rekristallisation von Salzen und der Ausbildung der Adhäsionskräfte im Primärgranulierungsprozess gegeben.

Die Einzelstoffe verfügen über ein Wasserstoffbildungspotenzial, das in Kontakt mit Anmischflüssigkeit und durch den Intensivmischprozess bei der Granulatherstellung aktiviert werden kann. Auf die mögliche H<sub>2</sub>-Bildung bei der Granulatherstellung und Lagerung ist besonderes Augenmerk zu legen.

## **2.2           Arbeitspaket 2 – Granulierungsversuche mit Einzelstoffen zur Ermittlung der Basisdaten**

### **2.2.1          Versuchsdurchführung**

Die Granulierungsversuche wurden mit der Intensivmischtechnik der Firma Eirich durchgeführt, da nach unseren umfangreichen Erfahrungen mit dieser Mischtechnik die vergleichsweise höchsten Rohdichten und eine akzeptable Körnung erreicht werden können.

Für die Granulierungsversuche wurde der Labormischer vom Typ R02 (siehe Abbildung 9) eingesetzt:



Abbildung 9: Labormischer  
Fa. Eirich, Typ R02

Der Intensivmischer weist folgende technische Daten auf:

- Mischsteller:
  - o Volumen: 18 l
  - o Nutzvolumen: 3 – 5 l bzw. max. 8 kg
  - o Durchmesser (innen): 320 mm
  - o Drehzahl: 32 und 62 U/min
  - o Antriebsleistung: max. 0,88 kW
- Wirbler:
  - o Typ: 6-Etagen-Wirbler
  - o Wirblerdurchmesser: 180 mm
  - o Drehzahl: 70 – 4.500 U/min (FU-gesteuert, 2 Drehzahlbereiche über Keilriemen einstellbar)
  - o Antriebsleistung: 4,0 kW

Zur Untersuchung der Einzelstoffe auf Granulierbarkeit wurde folgendes Granulierregime ermittelt:

Tabelle 1: Granulierregime

Ablauf	Zeit	Wirblerdrehzahl
	[sec]	[U/min]
Einfüllen der Stäube	ca. 15	-
Zugabe der Anmischflüssigkeit	max. 30	270 – 350
intensive Durchmischung, Granulatkeimbildung	60	1.100
Granulatausbildung	120 – 300	600 - 800

Der Mischsteller wurde konstant mit 32 U/min gefahren. Die Granulierzzeit ist abhängig von den Stoffeigenschaften. Im Fortgang der Untersuchungen wurde das Granulierregime erweitert auf zwei Stoffkomponenten und optimiert hinsichtlich Bepuderung der Granulate und einer Nachverdichtung.

## 2.2.2 Prüfmethode zur Charakterisierung der Einzelstoffe und für die Bewertung der Granulatqualität (Arbeitspaket 4)

Im Anhang 2.1 sind die QM-Prüfanweisungen, die für die Charakterisierung der Einzelstoffe und die Bewertung der Granulatqualität angewendet wurden, aufgeführt.

Für die grundlegenden Untersuchungen sind dies folgende Methoden:

- Partikelgrößenanalyse mit dem Mastersizer X (Trockenmessung als auch Nassmessung)
- Bestimmung der Schüttdichte
- Bestimmung der Stampfdichte
- Bestimmung der Reindichte
- Bestimmung des Wassergehaltes des Trockenrückstandes
- Siebanalyse von Düngemitteln (Granulaten)
- Bestimmung der statischen Einzelkornfestigkeit
- Bestimmung des Gasbildungspotenzials und des Gasbildungsverhaltens von Abfällen.

Die Vorgehensweise bei der Untersuchung der Beständigkeit der Granulate in Traglösung bzw. im Spülversatz wird unter Abschnitt 4 dargestellt.

## **2.2.3 Versuchsergebnisse**

### **2.2.3.1 Einschätzung der Granulierbarkeit der Stäube**

Im ersten Schritt wurden die Einzelstäube auf ihre Granulierfähigkeit hin untersucht. Die verbale Einschätzung der Granulierfähigkeit enthält Anhang 2.2.

Von den untersuchten 9 Einzelstäuben der Stoffgruppe 2 sind 4 Stoffe mit der Bewertungszahl 1 und 2 als Einzelstoffe zur Granulierung nicht geeignet. Die übrigen Einzelstoffe sind granulierungsfähig und besitzen eine Anfangskornstabilität, die sie als lagerfähig und auch als transportfähig ausweist. Die Einzelkörner sind überwiegend als rundes, festes Korn anzusprechen, die Kornbänder reichen von fein bis grob und sind sowohl als enges als auch als breites Kornband vorhanden.

Die Stoffgruppe 3 umfasst 11 Einzelstoffe, die als gut granulierungsfähig eingestuft wurden (Bewertungszahl 3 und 4, einmal 4 bis 5). Das Kornband reicht von fein bis grob und liegt größtenteils als mittleres Kornband vor. Die Einzelkörner sind überwiegend gerundet, aber auch zum Teil unregelmäßig geformt. Während des Granulierprozesses treten leichte bis deutliche thermische Reaktionen auf. Die Granulate besitzen eine ausreichende Festigkeit, sie sind als lager- und transportstabil einzustufen. Nur ein Staub (Kontroll-Nr. 279) ist als Monostoff nicht granulierungsfähig (sandiges, nicht bindendes Material).

Zur Granulaterzeugung ist in nahezu allen Fällen eine Bepuderung mit dem jeweiligen Einzelstoff bzw. bindemittelähnlichen Stoffen erforderlich.

### 2.2.3.2 Kenndaten der Granulate aus Einzelstoffen

Von den ursprünglich insgesamt 25 Stäuben unterschiedlicher Genese, die auf ihre Granulierfähigkeit untersucht wurden, sind 5 Stäube für die GSES nicht mehr verfügbar. Sie wurden aus dem Untersuchungsprogramm herausgenommen.

Von den 20 Stäuben erwiesen sich 5 Stäube (1 Staub aus der Stoffgruppe 3 und 4 Stäube aus der Stoffgruppe 2) als Monostoff nicht in dem gewünschten Maße granulierfähig. In Kombination mit sulfathaltiger Anmischflüssigkeit bzw. mit anderen Stäuben konnten die erforderlichen Granulateigenschaften ebenso erreicht werden (siehe Abschnitt 2.3).

Die Kenndaten der Granulate aus Einzelstoffen sind in den Anhängen 2.3.1 und 2.3.2 enthalten.

#### Stoffgruppe 2:

Zur Granulatherstellung aus den Einzelstäuben der Stoffgruppe 2 (Anhang 2.3.1) werden im Mittel 70,9 Ma-% für den Granulatkernaufbau, 13,9 Ma-% zur Bepuderung und ein Anmischflüssigkeitsanteil (Wasser) von 15,2 Ma-% benötigt.

Durch die Granulierung erfolgt eine deutliche Dichteerhöhung, die umso größer ausfällt, je niedriger das Ausgangsschüttgewicht ist. Die Spannweite der Schüttdichteerhöhung liegt im Bereich des 1,5- bis 5-fachen der Ausgangsschüttdichte. Bezogen auf die Reindichte des Einzelstoffs werden mit den Granalienrohichten etwa 70 bis 80 % des Reindichtewertes (einschließlich des Anmischflüssigkeitszusatzes mit deutlich geringerer Lösungsdichte) erreicht. Das erreichte Kornspektrum reicht von feinkörnig bis breit verteilt. Das Überkorn (> 6,3 mm) besteht häufig aus festen Abplatzungen (Schalen). Im Unterkornbereich < 1 mm wurde bei Umschlagversuchen kein signifikantes Staubverhalten festgestellt.

Durch den Energieeintrag während des Granulierprozesses wird die Feuchtigkeit aus dem Granulatkern zur Oberfläche transportiert. Das Abpudern der Granulate (nach Möglichkeit mit CaO-reichen Stäuben; bei den vorliegenden Versuchen immer mit dem Ausgangsstaub durchgeführt) ist notwendig, um das Verklumpen der Granalien zu vermeiden und darüber hinaus eine Verfestigung der Granalienoberfläche in Hinblick auf die Lagerfähigkeit der Granulate zu erreichen. Unterstützt wird die Härtung der Granalien durch die Reaktionstemperatur (mit Werten bis zu 60 °C, verbunden mit einer Entbrüdung des Granulats) und die Lufttrocknung bzw. durch einen gezielten Trockenprozess.

Die Kornstabilität (darstellbar durch die Kornfestigkeit) ist eine wesentliche Voraussetzung für Lagerungs- und Umschlagprozesse und das Nichtentstehen von Staub durch Zerfall der Granalien. Die Kornfestigkeit der Granulate nimmt im betrachteten Zeitfenster (5 bis 48 Stunden bei

Raumtemperatur) mit zunehmender Lagerdauer zu, ursächlich verbunden mit chemischen Reaktionen, insbesondere in Verbindung mit der Trocknung.

Hinsichtlich der Kornfestigkeit lässt sich folgende allgemeine Einstufung mit konservativem Charakter vornehmen:

- Kornfestigkeit 4 – 6 N:** Granulate sind im Kernbereich noch vergleichsweise weich, oberflächlich aber so verdichtet, dass sie als lagerstabil angesehen werden können.
- Kornfestigkeit 8 – 9 N:** Granulate können umgeschlagen werden, sind aber von Hand mit Kraftaufwand gerade noch zerdrückbar.
- Kornfestigkeit > 10 N:** Granulate sind transportstabil und weisen nur einen geringen Abrieb auf, sie sind somit für den Direktversatz prädestiniert.
- Kornfestigkeit > 45 N:** Granulate sind vergleichbar mit hochwertigen Kalidüngesalz-kompaktdaten.

Von den aus Monostoffen der Stoffgruppe 2 hergestellten Granulaten erfüllen die Einzelstoffe mit der Kennung 206, 295 und 302 bereits nach 24-stündiger Lagerzeit die Kennwerte für einen Direktversatz. Die übrigen Granulate können im angedachten Big-Bag-Versatz untergebracht bzw. durch Nachbehandlung ertüchtigt werden. Die Möglichkeiten werden unter Abschnitt 2.3.2 dargestellt.

### Stoffgruppe 3:

Die im Mittel zur Granulatherstellung benötigten Einzelstoffmengen der Stoffgruppe 3 (Kern: 70,4 % Staub, Bepuderung 13,1 %, Anmischflüssigkeit Wasser 16,5 %) sind in Größenordnung vergleichbar mit der Stoffgruppe 2. Aufgrund der höheren Ausgangsschüttdichte der Einzelstoffe fällt die Dichteerhöhung durch den Granulierungsprozess mit dem 1,4- bis 3-fachen der Ausgangsdichte durchschnittlich etwas geringer aus. Die Rohdichtewerte der Granulate der Stoffgruppe 3 liegen bei 72,5 – 87,5 % der Reindichte des Ausgangsmaterials und sind damit etwa höher im Vergleich zur Stoffgruppe 2.

Das Kornspektrum der Granulate reicht von feinkörnig bis grob, im Wesentlichen liegt ein mittleres Kornband (2 – 4 mm) vor. Die reaktiven Inhaltsstoffe der Stäube führen während des Granulationsprozesses zu einer Produkterwärmung auf durchschnittlich 51 °C (Max-Wert 75 °C), die eine oberflächliche Abtrocknung der Granulate beschleunigt und damit einen Beitrag zur Verfestigung liefert.



Von den 10 geprüften Einzelstoffen weisen nach 5 Stunden Lagerzeit bereits 6 Stoffe Kornfestigkeiten über 10 N auf, die unter mechanischen Gesichtspunkten direkt versetzt werden können. Das Granulat mit der extrem hohen Festigkeit > 100 N aus dem Einzelstoff 85 ist für Transport- und Umschlagprozesse nicht geeignet, da es sehr stark hygroskopisch reagiert und das führt zum Verkleben der Granulate.

## **2.3 Arbeitspakete 3 und 5 – Granuliersversuche mit Stoffkombination**

Im Rahmen der Einzelstoffuntersuchungen wurde festgestellt, dass einige wenige Stoffe aufgrund des sandigen Charakters bzw. der nicht ausreichenden Granulatfestigkeit einer Direktverwertung nicht genügen. In diesem Arbeitspaket wird beispielhaft versucht, die nicht bzw. bedingt granulierfähigen Einzelstoffe durch eine sulfathaltige Anmischflüssigkeit bzw. durch Kombination des nicht ausreichend granulierfähigen Einzelstoffs mit einem sich stark verfestigen Einzelstoff zu ertüchtigen.

### **2.3.1 Einsatz einer sulfathaltigen Anmischflüssigkeit**

Aufgrund der unterschiedlichen Ca-Ionengehalte der untersuchten Einzelstoffe sollte abgeklärt werden, inwieweit sulfathaltige Lösungen im Granulierprozess zu einer Sulfatbindung ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) führen und die Festigkeit der Granulate erhöhen. Eingesetzt wurden Einzelstoffe mit geringen Bewertungspunkten der Granulate (Nr. 101, 263, 333) sowie zum Vergleich auch Stoffe mit mittleren und hohen Bewertungspunkten (siehe Anhang 2.4).

Die Einzelstoffe mit den niedrigen Bewertungspunkten im Granulatbildungsprozess mit Wasser konnten durch die sulfathaltige Anmischflüssigkeit prinzipiell bei entsprechender Lagerdauer (24 bis 48 Stunden) in lager- und transportstabile Granulate überführt werden (Kornfestigkeiten im Bereich 8 – 10 N). Die übrigen getesteten Einzelstoffe wiesen gegenüber dem Einsatz von Wasser als Anmischflüssigkeit mit der sulfathaltigen Lösung im Granulierprozess keine Verbesserung der Kornfestigkeit auf, in der Tendenz ist überwiegend eine Verringerung der Kornfestigkeit festzustellen – besonders auffällig beim Einzelstoff 335.

Der Einsatz der sulfathaltigen Lösung als Anmischflüssigkeit ist in Hinblick auf die Erhöhung der Kornfestigkeit der Granulate als nicht zielführend einzustufen. Der Granulierprozess mit der Zielstellung hoher Kornfestigkeiten unter Berücksichtigung der gesamten Stoffpalette lässt sich effizienter durch eine Rezepturfahrweise (schwer granulierbarer Einzelstoff + Zusatz eines festigkeitsfördernden Einzelstoffs) gestalten (siehe nachfolgender Abschnitt 2.3.2).



Die prinzipielle Eignung sulfathaltiger Lösungen für die Granulierung des untersuchten Staubspektrums wurde jedoch belegt.

### **2.3.2 Einzelstoffkombinationen**

Bei den Granulieruntersuchungen der Einzelstoffe wurden Stäube ermittelt, die eine hohe Bindekraft aufweisen und so hohe Kornfestigkeiten ermöglichen. Es ist daher naheliegend, diese Stäube mit Stäuben zu kombinieren, die nur über geringe Bindekräfte verfügen. Die Ergebnisse beispielhafter Vorversuche zeigt Anhang 2.5.

Ausgewählt wurde aus der Stoffgruppe 2 der Einzelstoff 206 und aus der Stoffgruppe 3 der Einzelstoff 266, die ein gutes Ansteifverhalten und vergleichbare hohe Kornfestigkeiten aufweisen. Als nicht granulierungsfähig eingestufte Einzelstoffe (sandiges Material) wurden aus der Stoffgruppe 2 die Stoffe 275 und 333 in Kombination mit o. g. bindigen Stäuben granuliert. Im Ergebnis konnten Granulate hergestellt werden, die für den Direkteinsatz geeignet sind. Diese Strategie der Stoffkombination wurde in den großtechnischen Versuchen weiterentwickelt.

### **2.4 Wasserstoffentwicklung bei Granulierung**

Aus der Einzelstoffcharakterisierung ist bekannt, dass Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen metallisches Aluminium in feinverteilter Form enthalten können. Die Al-Partikel setzen sich in Kontakt mit wässrigen Fluiden unter Wasserstofffreisetzung zu Aluminiumhydroxid und bei einem Überschuss an Hydroxidionen zu Aluminaten um. Durch vollständiges Auflösen des metallischen Aluminiums kann das in den Stäuben enthaltene Wasserstoffbildungspotenzial bestimmt werden.

Im Hinblick auf eine spätere großtechnische Granulatherstellung, bei der insbesondere sicherheitstechnische Aspekte während der Granulierung sowie dem Transport und der Aufbewahrung der Granulate von Bedeutung sind, wurde die Wasserstofffreisetzung für folgende mögliche Verfahrensschritte untersucht:

#### **Variante 1 - Granulatherstellung und Nachbehandlung (Puderung im Mischer)**

Die Bestimmung der Wasserstofffreisetzung bei der Granulatherstellung (1) erfolgt durch die Messung der Wasserstoffkonzentration über eine verschließbare Öffnung des eingesetzten Eirich-Mischers mit einem Messgerät DRÄGER X-am® 5000 der Firma Dräger Safty AG & Co. KGaA in Lübeck. Der Messzeitraum betrug 20 Minuten mit Messintervallen von 2 bis 3 Minuten nach der Zugabe der Anmischflüssigkeit zum Staub bzw. Staubgemisch.

## Variante 2 - Abkühlung des Granulats und Transport in ein Reife- bzw. Zwischenlager

Die Wasserstoffentwicklung des fertigen Granulats innerhalb der ersten Stunde nach der Beendigung des Granulierungsvorgangs (2) wurde parallel anhand von zwei Methoden bestimmt. Es wurde 1 kg Granulat in ein 2 Liter Glasgefäß mit einem gasdicht verschließbaren Deckel gefüllt. In dem Deckel befand sich ein verschließbarer Hahn, der über eine Schlauchleitung mit der Gasmessapparatur (basiert auf der Verdrängung von Wasser) verbunden ist. In der ersten Auswertung wurde das in der Gasmessapparatur verdrängte Wasservolumen gleich dem gebildeten Wasserstoffvolumen gesetzt.

Als zweite Methode zur Bestimmung des freisetzen Wasserstoffs wurde an ausgewählten Granulaten das über der Probe befindliche Gasvolumen mit eine Spitze beprobt und dessen Zusammensetzung mittels Gaschromatographie analysiert.

## Variante 3 - Abkühlung des Granulats und Transport ins Zwischenlager

Die Reifung und Lagerung des Granulats wurde durch die Weiterführung des Versuchs (2) über einen Zeitraum von 24 h simuliert. Hierbei wurde das freigesetzte Gasvolumen innerhalb der ersten 6 h stündlich und dann 24 h nach Herstellung des Granulats gemessen. Die Bestimmung der Wasserstoffkonzentration im beprobten Gasvolumen erfolgte exemplarisch an ausgewählten Proben einmalig nach 24 h.

Folgende Granulate wurden hinsichtlich der Wasserstofffreisetzung untersucht:

- Granulat 1 Einzelstoffe 45 + 279 + Wasser
- Granulat 2 Einzelstoffe 46 + 350 + Wasser
- Granulat 3 Einzelstoff 295 + Wasser
- Granulat 4 Einzelstoffe 206 + 350 + Wasser
- Granulat 5 Einzelstoffe 333 + 346 + Wasser
- Granulat 6 Einzelstoffe 101 + Wasser
- Granulat 7 Einzelstoffe 263 + 266 + Wasser
- Granulat 8 Einzelstoff 346 + Wasser

Die nachfolgende Abbildung 10 zeigt typische Verläufe der Wasserstoffentwicklung während des Granulierungsvorgangs unter Laborbedingungen (Variante 1).

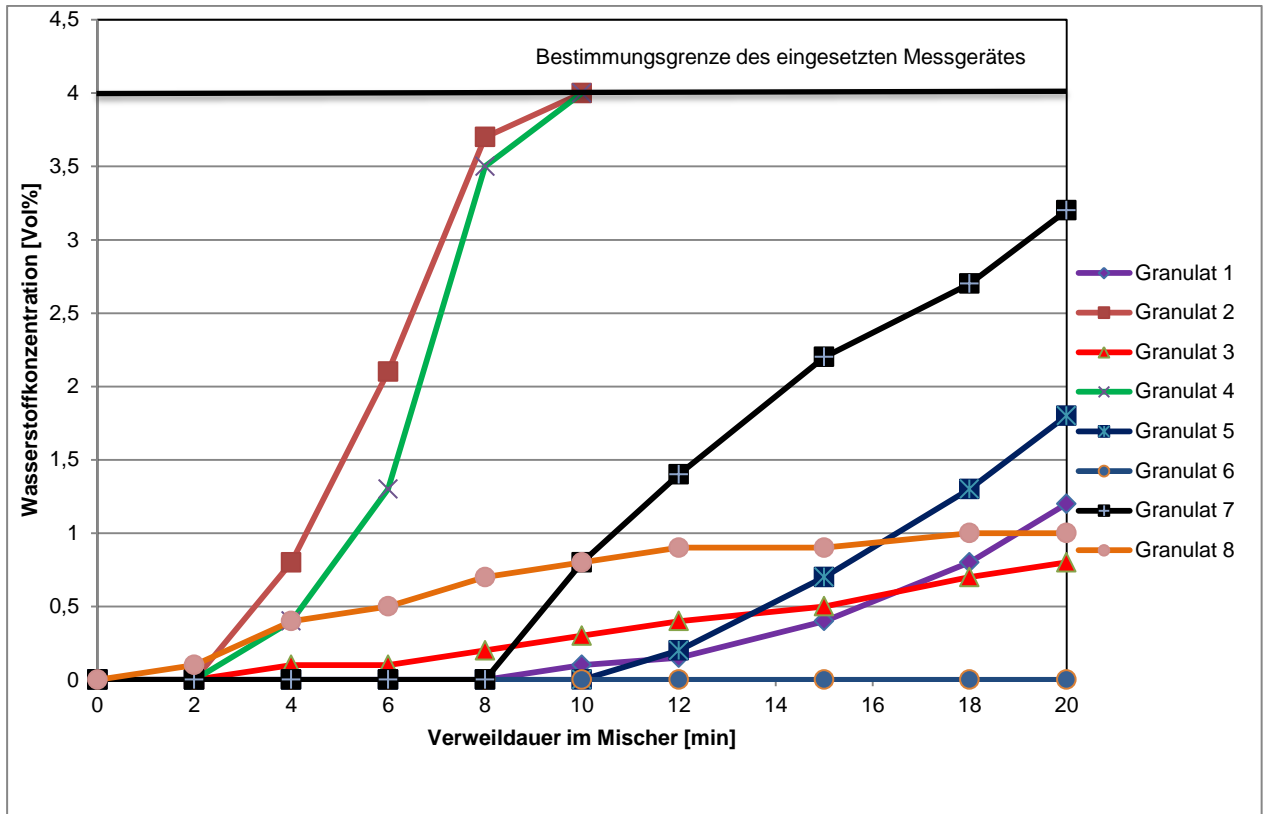


Abbildung 10: Wasserstofffreisetzung während des Granuliertvorgangs

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Zusammenfassung der gemäß den Varianten 2 und 3 bestimmten Messwerte.

Tabelle 2 Wasserstofffreisetzung der Granulate innerhalb von 1 und 24 h

Bezeichnung	H <sub>2</sub> -Freisetzung nach Variante 2		H <sub>2</sub> -Freisetzung nach Variante 3	
	K-UTEC-App.	mittels GC	K-UTEC-App.	mittels GC
	[m <sup>3</sup> /t]	[Vol%]	[m <sup>3</sup> /t]	[Vol%]
Granulat 1	0,30	9,5	0,61	16,4
Granulat 2	< 0,10	n. b.	< 0,10	n. b.
Granulat 3	< 0,10	n. b.	< 0,10	n. b.
Granulat 4	< 0,10	n. b.	< 0,10	n. b.
Granulat 5	0,64	14,2	1,8	18,8
Granulat 6	< 0,10	n. b.	0,27	n. b.
Granulat 7	0,19	5,3	0,31	7,8
Granulat 8	< 0,10	n. b.	< 0,10	n. b.

n. b. = nicht bestimmt

Die Beobachtung der Wasserstofffreisetzung über den eigentlichen Messzeitraum von 24 h hinaus zeigte, dass lediglich das Granulat 5 über einen Zeitraum von 72 h noch ein messbares Wasserstoffvolumen freisetzte.

Die unterschiedlichen Verläufe der Wasserstoffentwicklung werden im Wesentlichen durch folgende Kenngrößen beeinflusst:

- Gehalt an metallischem Aluminium in den verarbeiteten Stäuben
- Korngröße und spezifische Oberfläche der Al-Partikel
- Passivierungsgrad der Al-Partikel
- zugesetztes Wasservolumen
- Umfang und Geschwindigkeit der chemischen Wasserbindung
- Basizität des Gemisches/Granulats
- Temperaturentwicklung bei der Granulierung
- Abkühlungsgeschwindigkeit der Granulate

Die untersuchte Granulatherstellung mittels Rezepturen (Stoffkombinationen) bietet Möglichkeiten einer gezielten Beeinflussung der wichtigsten Kenngrößen für die Wasserstofffreisetzung.

### **3 Durchführung von großtechnischen Versuchen zur Granulatherstellung mit unterschiedlichen Techniken (Arbeitspaket 8)**

Die großtechnischen Versuche liegen im Verantwortungsbereich der GSES; K-UTEC hatte eine versuchsbegleitende Funktion. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt in diesem Bericht nur in Kurzform mit dem Ziel, einen Abgleich mit den labortechnischen Untersuchungen durchführen und Schlussfolgerungen für die großtechnische Anlage ziehen zu können.

Wie bereits im Abschnitt 1 dargestellt, konnte der Großversuch in dem geplanten Umfang nicht durchgeführt werden. Zur Absicherung der Machbarkeit des Verfahrens wurde eine aus GSES-eigenen Ressourcen bestehende Versuchsanlage aufgebaut und Granulat im Tonnenmaßstab für großtechnische Tests hergestellt. Zum weiteren Risikoabbau und zur Verdichtung der Datenbasis für die Auslegung der Großanlage wurden bei Anlagenherstellern weitere Untersuchungen durchgeführt.

### 3.1 Großtechnische Versuche bei der GSES

Die von der GSES aufgebaute großtechnische Versuchsanlage beinhaltete eine Siloeinheit von 4 Silos mit Förder- und Wägeeinrichtung, einem Chargenschrägpaddelmischer, einer Dosiervorrichtung für die Anmischflüssigkeit sowie eine Überkornabsiebung ( $\geq 20$  mm).

Folgende Stäube wurden in der Versuchsanlage granuliert:

45, 46, 101, 206, 266, 275, 302, 332, 339, 346, 347, 350 und 372.

Die wesentlichen Versuchsergebnisse sind im Anhang 3.1 und 3.2 dargestellt.

Im Ergebnis der Untersuchungen ist festzustellen, dass von den 13 granulierten Stäuben 8 Granulate mit Kornfestigkeiten  $> 10$  N nach 24-stündiger Lagerung an Luft unter mechanischen Gesichtspunkten für den offenen Sturzversatz geeignet sind, die übrigen Granulate im Big-Bag-Versatz verwertet werden können (Kornfestigkeit 8 – 9 N) und nur drei Stäube (Nr. 46, 347 und 350) in Rezepturen verarbeitet werden sollten. Die Ergebnisse bestätigen trotz eingeschränkter technischer Voraussetzungen in Größenordnung die im Labormaßstab ermittelten Kennwerte.

Bei der Bewertung des Verfahrens ist allerdings zu berücksichtigen, dass im Labormaßstab das Gesamtprodukt granuliert vorliegt und unter den o. g. eingeschränkten technischen Bedingungen des großtechnischen Versuches die Granulatausbeute (Körnung  $> 1$  mm) nur etwa 60 – 80 Ma-% beträgt und anlagenbedingt auch nur mit hohen Aufwendungen gesteigert werden kann.

### 3.2 Technikumsversuche bei der Firma EMT

Bei der Firma Euro-Misch-Technik GmbH (EMT) in Altlußheim wurden Granulierungsversuche mit dem Staub 206 (Stoffgruppe 2) und Wasser als Anmischflüssigkeit in einem Einwellen-Wurfschaufelmischer vom Typ WBH 150 mit Messerkopf im Chargenbetrieb durchgeführt. Die Granulierungsversuche führten zu Granulaten mit einem sehr breiten Kornband und noch einem hohen Anteil an Feinkorn (ca. 20 %  $< 125$   $\mu$ m) sowie Überkornanteilen  $> 20$  mm (siehe Anhang 3.3, Bild 2).

Folgende mittlere Kennwerte wurden erreicht:

Tabelle 3: Kennwerte Technikumsversuch Fa. EMT

Zusammensetzung		Verarbeitungszeit	Schüttgewicht	Kornfestigkeit nach 48 h
Staub	Anmischflüssigkeit			
[Ma-%]	[Ma-%]	[sec]	[t/m <sup>3</sup> ]	[N]
85,0	15,0	180	1,06	33

Die Granulatoberflächen sind vergleichsweise rau (Anhang 3.3, Bild 2), was die Staubbildung bei Umschlagprozessen begünstigt. Der Granulierungsprozess wird als nicht optimal eingeschätzt.

### 3.3 Technikumsversuche bei der Firma Lödige

Zu Vergleichszwecken wurden bei der Firma Lödige in Paderborn der Staub Nr. 206 mit Wasser in einem Wurfschaufelmischer für Chargenbetrieb granuliert. Im Vergleich zu den Versuchen bei der Fa. EMT ist das Kornband enger und enthält einen geringen Feinkornanteil von 4 % < 125 µm (vgl. Anhang 3.3, Bild 3). Folgende mittlere Kennwerte wurden erreicht:

Tabelle 4: Kennwerte Technikumsversuch Fa. Lödige

Zusammensetzung		Verarbeitungszeit	Schüttgewicht	Rohdichte	Kornfestigkeit nach 24 h
Staub	Anmischflüssigkeit				
[Ma-%]	[Ma-%]	[sec]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[N]
87	13	95	1,08	1,75	22

### 3.4 Technikumsversuche bei der Firma Eirich

Die Ergebnisse der Granulierungsversuche bei K-UTEC und die orientierenden Untersuchungen mit dem Labormischer R01 bei der Firma Eirich bildeten die Basis für die Fortführung der Versuche im Technikumsmaßstab, die nachfolgend betrachtet werden. Die Technikumsversuche bei der Fa. Eirich in Hardheim zur Staubgranulierung erfolgten im Intensivmischer R08 mit 75 Liter Fassungsvermögen. Der Intensivmischer wurde mit einem Sternwirbler ausgerüstet. Besonderer Wert wurde auf die Rezepturfahrweise gelegt, um nicht oder nur schwer granulierbare Stäube in Kombination mit gut granulierbaren Stäuben in transport- und umschlagstabile Granulate zu überführen. Die Teilergebnisse dieser Versuche enthält Anhang 3.4.

Die Kennwerte der Granulierung der Einzelstoffe 206, 332, 339 und 385 im Technikumsmaßstab (Mischer R08) stimmen in Größenordnung mit den bei K-UTEC (Mischer R02) erzielten Ergebnissen überein. Im Technikumsmaßstab wurden gegenüber den K-UTEC-Versuchen zum Teil deutlich höhere Kornfestigkeiten erreicht und das Kornband in den gröberen Bereich verschoben. Je größer das Intensivmischaggregat wird, desto stärker wird auch der Überkorngehalt ansteigen. Beim Einsatz der Granulate im Spülversatz ist eine entsprechende Absiebung vorzusehen, für den Direktversatz ist Überkorn unproblematisch.

Die Untersuchungen im Labormaßstab bei K-UTEC mit dem Eirich-Mischer R02 sind jedoch prinzipiell geeignet, die im großtechnischen Maßstab zu erwartenden Ergebnisse im Wesentlichen nachzubilden.

Die exemplarisch untersuchten Rezepturen (Kombination aus Staub 385 und 206, Staub 385 und 275) zeigen, dass es grundsätzlich möglich ist, umschlag- und transportstabile Granulate mit Kornfestigkeiten weit über 10 N nach einer vergleichsweise kurzen Reifezeit von 24 h herzustellen. Zur weiteren Absicherung der Versuchsergebnisse und zur Endauslegung der großtechnischen Anlage wurde nahezu die gesamte Stoffpalette der GSES auf Granulierfähigkeit mit positivem Ausgang getestet. Zur Anlagenauslegung wurden zusätzliche Versuche im 200-I-Mischer durchgeführt, die Ergebnisse werden im Abschlussbericht der GSES dargestellt.

### **3.5 Bewertung der Ergebnisse der großtechnischen Versuche**

Ausgehend von den Erfahrungen bei K-UTEC zur Granulierung von fein- und staubförmigen Stoffen wurden zwei grundlegende Verfahrenstypen zur Granulierung herangezogen:

- Einwellenpaddel- bzw. Wurfschaufelmischer mit und ohne Wirbler (GSES-Aufbau, Mischtechniken Fa. EMT und Lödige)
- Intensivmischer mit Wirbler im Gegenstromprinzip (unterschiedliche Drehrichtung von Wirbler und Mischtrug, Fa. Eirich).

Mit Einwellenpaddel- bzw. Wurfschaufelmischern sind grobkörnige Granulate mit Körnungsschwerpunkt im Bereich um 10 mm darstellbar. Das Granulatausbringen ist mit Einsatz der Lödige-Mischtechnik am effektivsten, jedoch nicht vollständig. Eine Nachbehandlung durch Absiebung und Feinkornführung bzw. eine Behandlung in einer Rolltrommel zur Granulatnachverdichtung und Glättung der Oberflächen ist notwendig. Die ausgewiesenen Kornfestigkeiten für Vergleichsmaterial (Staub 206) liegen mit  $> 10$  N im Bereich des Direktversatzes. Diese Kornfestigkeiten repräsentieren jedoch nur – messtechnisch bedingt (gemessen werden Körnungen der Fraktion 2 – 4 mm) – den geringeren Anteil des Kornbandes.

Granulatkörner mit  $\geq 10$  mm  $\varnothing$  (der Körnungsschwerpunkt) sind mit dem angewandten Verfahren messtechnisch nicht zu erfassen. Erfahrungsgemäß besitzen Körnungen  $\geq 10$  mm eine geringere Festigkeit und werden bei mechanischer Beanspruchung deutlich leichter zerstört. Für den angedachten Einsatz im Spülversatz sind diese Körnungen nicht einsetzbar, es besteht die Gefahr der Sedimentation und der Verstopfung der Rohrleitung. Unter wirtschaftlichen Betrachtungen stellen sie jedoch eine interessante Alternative für den Big-Bag-Versatz dar.



Die im Intensivmischer mit Sternwirbler im Gegenstromprinzip (Fa. Eirich) hergestellten Granulate liegen im Körnungsbereich von 1 – 6,3 mm. Die Überkorngelände (> 6,3 mm) weisen Werte deutlich unter 10 % aus, das Unterkorn (< 1 mm) kann als nichtstaubend (Feingranulat) angesehen werden. Durch Rezepturfahrweise können nahezu alle vorliegenden Stäube in Granulate mit hoher, durchgängiger Kornfestigkeit (> 10 N) und geglätteten Oberflächen überführt werden. Als vorteilhaft erweist sich auch die vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche in Hinblick auf den Reife-/Verfestigungsprozess der Granulate. Diese Granulate sind prädestiniert für einen möglichen Einsatz im Spülversatzverfahren und für einen offenen Direktversatz.

Wasserstofffreisetzung: Durch die Zugabe der Anmischflüssigkeit und den Intensivmischprozess zur Granulatherstellung setzt auch der Wasserstoffbildungsprozess ein. Die zeitliche Wasserstofffreisetzung ist im Wesentlichen abhängig vom Wasserstoffbildungspotenzial, der spezifischen Oberfläche der Al-Partikel sowie der Basizität der Mischung der Einzelstoffe und kann bereits nach einer Minute Mischzeit beginnen (Einzelstoff 263 und 350) bzw. liegt schwerpunktmäßig im Bereich von 5 – 10 Minuten (206, 275, 279, 295, 333, 339). Bei den Granulaten aus den Einzelstoffen 45, 385 und 346 wurde H<sub>2</sub>-Freisetzung erst nach > 20-minütiger Lagerzeit in geschlossenen 30-l-Behältern festgestellt. Die freigesetzte H<sub>2</sub>-Volumina in der Luft über dem Granulat liegt in einem vergleichsweise geringen Bereich von 0,04 bis 0,06 Vol.-%. Die H<sub>2</sub>-Messungen wurden mit dem Dräger-Messsystem X-am<sup>®</sup> 5000 durchgeführt.

Bei der Planung der Großanlagen ist der Wasserstoffbildung durch entsprechende Belüftung und der unproblematischen Luftentsorgung über Dach ins Freie Rechnung zu tragen.

#### **4 Untersuchungen zur Granulatstabilität in Lösungen bzw. im Spülversatz (Arbeitspakete 6 und 7)**

Zum Nachweis der Granulatstabilität in Lösungen wurde folgender Versuchsstand aufgebaut:





Abbildung 11: Versuchsstand zur Untersuchung der Granulatstabilität in Lösungen

Das 5-Liter-Gefäß wurde mit 3 Liter Traglösung der GSES befüllt. Die Traglösung weist folgenden Stoffbestand aus:

Tabelle 5: Stoffbestand der GSES-Traglösung

Parameter	Dichte	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	NaCl	KCl	H <sub>2</sub> O
Dim.	[g/cm <sup>3</sup> ]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]	[g/l]
Messwert	1,318	188	193	30	48	859

Der Traglösung wurden 1,5 kg Granulat im Körnungsbereich von 2,0 bis 6,3 mm (naßsiebtechnisches Erfordernis) zugegeben und mit einem Schrägblattrührer suspendierend gerührt (Rührerdrehzahl 80 U/min). Das eingesetzte Granulat wurde zuvor bei 60 °C vier Stunden lang getrocknet mit dem Ziel, vergleichbare Bedingungen zu erhalten.

Zur Nachbildung praxisnaher Bedingungen wurde die Rührzeit auf 90 min (konservativer Ansatz) festgelegt. Der Rührprozess wurde in Teilschnitten (30, 60 und 90 min) mit jeweils neuem Ansatz durchgeführt und die Granulatstabilität bewertet. Dazu wurde die Suspension auf einem 2,0-mm-

Sieb nass mit Traglauge abgesiebt, der verbleibende Rückstand bei 60 °C vier Stunden lang getrocknet und ausgewogen.

Tabelle 6: Granulatkennwerte

Granulat-Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Rückstand [%] auf 2,0-mm-Sieb nach einer Rührzeit von		
		30 min	60 min	90 min
206	2a	99,9	99,7	99,5
302	2a	82	75	70
45	2a	98	94	92
46	2a	90	82	78
295	2a	98	95	92
263	2a	90	80	77
101	2a	89	78	73
268	3a	86	70	68
266	3a	98	96	94
332	3a	97	94	92
335	3a	95	92	90
339	3a	96	92	90
85	3a	20	0	-

Die Granulate mit der Einstufung transport- und umschlagstabil (Kornfestigkeit > 10 N) mit den Kontroll-Nr. 206, 295, 266, 332, 335 und 339 wiesen eine vergleichsweise hohe Granulatstabilität in Lösung (Granulatverlust durch Abrieb und Zerfall ≤ 10 %) unter den gewählten, konservativen Versuchsbedingungen aus.

Selbst die Granulate mit der Einstufung lagerstabil (Kornfestigkeit 8 – 9 N, Kontroll-Nr. 302, 46, 263, 101, 268) weisen nur Granulatverluste durch das Rühren in Traglösung von 22 – 32 % auf.

Durch das Suspendieren der Granulate in der Traglösung tritt durch den Abrieb eine Trübung der Traglösung ein. Nicht stabil in Traglösung sind die Granulate aus dem hoch CaC<sub>2</sub>-haltigen Einzelstoffe 85, die zwar extrem hohe Kornfestigkeiten nach dem Mischprozess aufweisen, insgesamt jedoch aufgrund der Hygroskopizität – wie bereits ausgeführt – für die Granulatherstellung nicht geeignet sind.

Aufgrund der hohen Stabilität der Granulate in Traglösung ist auch davon auszugehen, dass die Granulate das Umwälzen der Suspension im Vorlagebehälter (etwa 30 min.), den Transport in der Rohrleitung (ca. 15 min.) und das Ausbreiten im Versatzhohlraum überstehen werden.

Eine praxisnahe Nachbildung der Transportbeanspruchung (Scherbeanspruch der Granulate) im Labormaßstab ist technisch nicht bekannt. Es wurde daher auf den Suspensionsversuch zurückgegriffen und folgende Vorgehensweise gewählt:

- Anstelle der Traglösung wurden 4 Liter Spülversatz bestehend aus Stoffgruppe 2 (Einzelstoff 295 und 3 bis 4 weitere), Stoffgruppe 3 (Einzelstoff 332 und 3 bis 4 weitere) und Traglösung vorgelegt.
- Die Stoffgruppe 1 einer typischen Spülversatzrezeptur wurde durch Granulat (Körnungsbereich 2 – 6,3 mm) des Einzelstoffs 206 sowie des Einzelstoffs 335 (körnige bis feinsandige Abfälle) ersetzt.
- Der Granulatanteil am Spülversuch betrug 500 Gramm.

Die Rührbedingungen (Scherbedingungen) wurden beibehalten, die Versuchsdauer praxisnah auf 60 Minuten angesetzt.

Im Ergebnis der beiden Demonstrationsversuche wurden folgende Kennwerte ermittelt:

Tabelle 7: Kennwerte der Demonstrationsversuche

Granulat	Rückstand auf 2-mm-Sieb	Fließrinnenmaß
	[%]	[mm]
206	99,8	> 800
335	95,0	> 800

Die verstärkte Scherbeanspruchung des Granulates in einer Spülversatzsuspension durch den erhöhten Feststoffanteil führt unter den gewählten Bedingungen nicht zu einer deutlich messbaren Erhöhung des Abriebs bzw. zur Kornzerstörung.

Die Fließeigenschaften des Spülversatzes mit Granulatzusatz entsprechen denen ohne Granulatzusatz in der Stoffgruppe 1 (Fließmaß > 800 mm). Anhand der vorliegenden Ergebnisse ist davon auszugehen, dass ein Granulatzusatz im Spülversatz das Umwälzen im Stapelbehälter und den Rohrleitungstransport übersteht und die gewünschte Stützkorn- und Drainagewirkung erreicht werden kann.

Die an Spülversatzprüfkörpern bestimmten Messwerte stimmen größenordnungsmäßig mit den Kenndaten bekannten und großtechnisch angewandten Rezepturen überein. Eine verstärkte Gasbildung ( $H_2$ ,  $NH_3$ ) wurde nicht festgestellt.

Zu einem Langzeittest wurden beispielhaft Granulate aus den Stoffgruppen 2 und 3 mit Traglauge überschichtet und 15 Monate stehen gelassen. Wie die Bilder in Abbildung 12 und Abbildung 13 belegen, sind die Granulate formstabil geblieben. Die überstehende Traglauge ist überwiegend

klar, ein Zeichen dafür, dass Diffusionsvorgänge in Größenordnungen nur in geringem Maße stattfinden. Die gelblich bräunliche Färbung der Traglösung in Abbildung 12 resultiert aus löslichen Fe-Anteilen der Einzelstoffe.



Abbildung 12: Granulat der Stoffgruppe 2 unter GSES-Traglösung

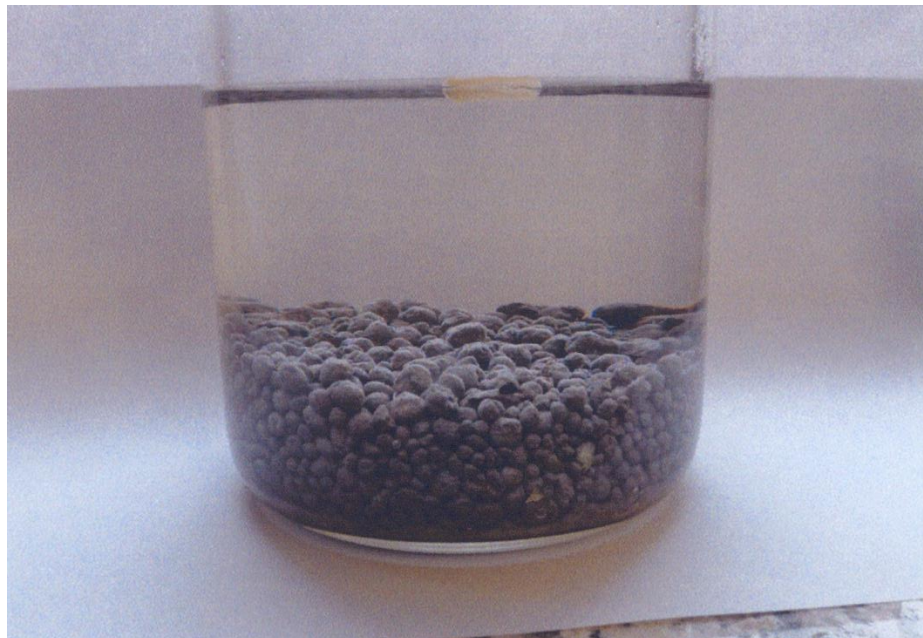


Abbildung 13: Granulat der Stoffgruppe 3 unter GSES-Traglösung



## **5 Abfallwirtschaftliche Aspekte**

Die Anforderungen an die Verwertung von Abfällen zu Versatzzwecken im Bergbau unter Tage regelt die Versatzverordnung (VersatzV). Abfälle mit höherem Schadstoffpotenzial und/oder mobilisierbaren Schadstoffen können nur in Salzbergwerken mit behördlich bestätigtem Langzeitsicherheitsnachweis zu Versatzzwecken eingesetzt werden. Die wichtigsten Kriterien für das Führen eines Langzeitsicherheitsnachweises werden in Anhang 4 VersatzV festgeschrieben.

In § 3 VersatzV wird der Vorrang einer Rückgewinnung ausgewählter Metalle bei Erreichen bzw. Überschreiten der in der Anlage 1 VersatzV aufgeführten Grenzwerte geregelt.

Mit der Festlegung von Zuordnungswerten für die Parameter TOC (6 % TS) und Glühverlust der organischen Bestandteile (12 % TS) in der Tabelle 1a in der Anlage 2 zu § 4 VersatzV werden solche Abfälle von einer Verwertung als Versatzmaterial (auch als Bestandteil von Versatzgemischen) ausgeschlossen, die relevante Anteile organischer Substanzen enthalten. Diese Zuordnungswerte können mit Zustimmung der zuständigen Behörde überschritten werden, wenn die in den Abfällen enthaltenen organischen Substanzen nicht zu einer Erhöhung der Brandlast und/oder zu einer gefährlichen Gasbildung unter Tage führen.

Im Rahmen des bearbeiteten Forschungsvorhabens wurden ausschließlich Abfälle mit anorganisch-mineralischem Charakter eingesetzt, die die Grenz- (Metallgehalt) und Zuordnungswerte (TOC, Glühverlust der organischen Bestandteile) gemäß VersatzV einhalten.

## **6 Bergtechnische Aspekte**

### **6.1 Gesundheitsschutz-Bergverordnung - GesBergV**

Im Bergbau unter Tage sind Tätigkeiten mit Gefahrstoffen nur eingeschränkt zugelassen oder sogar verboten. In § 4 Absatz 1 Nr. 1 und 2 GesBergV wird geregelt, dass

- Tätigkeiten mit nach Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) kennzeichnungspflichtigen krebserzeugenden, erbgutverändernden, fruchtbarkeitsgefährdenden, sehr giftigen und giftigen Gefahrstoffen verboten und
- Tätigkeiten mit anderen kennzeichnungspflichtigen Gefahrstoffen nur zulässig sind, wenn sie durch die zuständige Behörde allgemein zugelassen sind.

Diese beiden Festlegungen der GesBergV bestimmen die zulässigen Gefahrstoffinhalte von Versatzstoffen.

Für die Granulatherstellung sind folgende zwei Verwertungsformen zu betrachten:

- (1) Herstellung von Granulaten für den offenen Sturzversatz
- (2) Einbindung von Granulaten in den hydraulischen Versatz (Spül- und Dickstoffversatz).

Für die Variante (1) dürfen die hergestellten Granulate Gefahrstoffe nur in solchen Konzentrationen enthalten, dass sie gemäß GefStoffV in Verbindung mit der Richtlinie 1999/45/EG nicht als krebserzeugend, erbgutverändernd, fruchtbarkeitsgefährdend, sehr giftig und giftig, kennzeichnungspflichtig sind.

Bei einer Einbindung von Granulaten in den hydraulischen Versatz nach Variante (2) ist GesBergV für Tätigkeiten mit dem hydraulisch förderbaren Versatzmaterial, in dem die Granulate ein Bestandteil sind, anzuwenden. Die Granulate selbst können daher auch Gefahrstoffinhalte aufweisen, die zu einer Kennzeichnung als krebserzeugend, erbgutverändernd, fruchtbarkeitsgefährdend, sehr giftig und giftig führen.

Für die Herstellung und Verwertung von Granulaten auf der Basis der im Forschungsvorhaben untersuchten Stäube ist unter baustofflichen und unter gefahrstoffrechtlichen Verbindungen die Einstellung eines basisch reagierenden Stoffgemisches vorteilhaft. Neben einer Optimierung der Granulatfestigkeit und der Verbesserung der Lagerstabilität werden lösliche Salze der Schwermetalle: Cadmium, Cobalt, Nickel und Zink, die in einer sulfatischen und chloridischen Bindungsform gefahrstoffrechtlich besonders kritisch eingestuft sind, in weniger toxische Hydroxide umgewandelt. Für die übrigen Schwermetalle ist von einer Dominanz oxidischer Bindungsformen auszugehen. Der basische Charakter, der im Wesentlichen auf CaO bzw. Ca(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen ist, kann ab einem pH-Wert von 11,5 oder höher zu einer Kennzeichnung als Ätzend oder Reizend gemäß Gefahrstoffverordnung führen. Hieraus leitet sich eine entsprechende Zulassungspflicht gemäß § 4 Absatz 1 Nr. 2 GesBergV ab.

Die nachfolgende Tabelle 8 zeigt den Vorschlag für einen möglichen arbeitshygienisch-toxikologischen Rahmen zur Herstellung von basisch reagierenden, abfallbasierten Granulaten für die Verarbeitung im offenen Sturzversatz. Hierbei wurde für keinen Parameter der gefahrstoffrechtlich zulässige Maximalwert ausgeschöpft, so dass bei einer Umsetzung dieses Vorschlages, noch eine gewisse Variabilität verbleibt. Bei Einhaltung der Maximalwerte in Spalte 3 der Tabelle 8 sind die basisch reagierenden Granulate nicht als krebserzeugend, erbgutverändernd, fruchtbarkeitsgefährdend, sehr giftig und giftig kennzeichnungspflichtig.

Tabelle 8: Arbeitshygienisch-toxikologischer Rahmen – Direktversatz von Granulat

Gefahrstoff	Dimension	Maximalwert <sup>1</sup>
Beryllium	mg/kg	10
Cadmium	mg/kg	500
Chromtrioxid	mg/kg	20
Arsen	mg/kg	100
Nickel	mg/kg	700
Benzo(a)pyren <sup>2</sup>	mg/kg	< 1
<b>Summe</b>	<b>mg/kg</b>	<b>1.131</b>
<b>PCDD/F-TE</b>	<b>ng/kg</b>	<b>5.000</b>
Antimon	mg/kg	1.500
Cobalt	mg/kg	100
Blei	mg/kg	4.500
Quecksilber	mg/kg	50
Thallium	mg/kg	10
<b>Summe</b>	<b>mg/kg</b>	<b>5.560</b>
Silber <sup>3</sup>	mg/kg	100
Barium <sup>3</sup>	mg/kg	3.000
Zinn	mg/kg	1.000
Mangan <sup>3</sup>	mg/kg	2.500
Zirkonium	mg/kg	50
Cyanide l. fr. <sup>2</sup>	mg/kg	< 1
Selen <sup>3</sup>	mg/kg	50
Kupfer	mg/kg	5.000
<b>Summe</b>	<b>mg/kg</b>	<b>10.651</b>
fr. krist. SiO <sub>2</sub> < 125 µm	%	2,0
Bor <sup>3</sup>	mg/kg	1.000
Molybdän <sup>3</sup>	mg/kg	500
Vanadium <sup>3</sup>	mg/kg	1.000
2,3,7,8-TCDD	µg/kg	0,150
Summe 17 PCDD/F	µg/kg	100
PCDD/F-TE	mg/kg	5,0

Der in der Tabelle 8 ausgeführte arbeitshygienisch-toxikologische Rahmen kann auch für Rezepturen zur Herstellung von Versatzmaterial für den hydraulischen Versatz angewendet werden.

<sup>1</sup> Die Grenzwerte gelten für oxidische Schwermetallverbindungen und basische Versatzstoffmischungen.

<sup>2</sup> Diese Gefahrstoffe spielen bei den eingesetzten Abfallarten keine Rolle. Die Rezepturgrenze wurde daher jeweils auf < 1 mg/kg festgelegt.

<sup>3</sup> Für diese Parameter lagen keine Messwerte im KW-Aufschluss vor. Die Grenzwerte wurden auf der Basis von RFA-Daten und Erfahrungswerten festgelegt.

## 6.2 Staubverhalten

Im Hinblick auf den Arbeitsschutz ist vor allem das Staubverhalten beim offenen Sturzversatz der Granulate von Bedeutung. Die im Auftrag der GSES beim Institut der Gefahrstoffforschung der Bergbauberufsgenossenschaft in Bochum an ausgewählten Granulaten durchgeführten Messungen zeigen, dass diese als gering staubend zu bewerten sind und die Granulierung dieser Stäube tendenziell eine zur einer deutlichen Minimierung der Staubentwicklung im Vergleich zu der aktuell großtechnischen praktizierten Konditionierung (Befeuchtung) von staubförmigen Abfällen führt. Die Messergebnisse zum Staubverhalten sind im Abschlussbericht der GSES im Detail ausgeführt.

## 6.3 Wasserstoffentwicklung

Wie die im Abschnitt 2.4 dargestellten Untersuchungsergebnisse zur Wasserstoffentwicklung zeigen, ist bei der Granulatherstellung, aber auch bei der Granulatlagerung mit Freisetzung von Wasserstoff zu rechnen.

Die Wasserstoffentwicklung verläuft in der Regel über einen Zeitraum von wenigen Stunden bis Tagen. Sie verlangsamt sich mit der fortschreitenden Bindung der Anmischflüssigkeit und der Umsetzung des metallischen Aluminiums.

Die erzielten Messwerte zeigen jedoch auch, dass durch die Granulierung das vorhandene Wasserstoffbildungspotenzials nicht immer vollständig abgebaut wird. Ein Teil des metallischen Aluminiums kann in passivierter Form im Granulat eingeschlossen werden.

Bei einem trockenen Einbau ist das in den Granulaten verbliebene Wasserstoffbildungspotenzial unkritisch. Die Versuche zur Aktivierung des metallischen Aluminiums durch eine vollständige Benetzung verschiedener Granulate mit unterschiedlichen Salzlösungen (konzentrierte NaCl-Lösung, Q-Lauge) ergaben kein signifikantes Anspringen der Wasserstofffreisetzung.

Die Granulatherstellung aus staubförmigen Abfällen aus Abfallverbrennungsanlagen ermöglicht bereits über Tage den Abbau der besonders reaktiven Aluminiumpartikel und führt zu Granulaten mit unauffälligem Gasbildungsverhalten.

## 6.4 Klima-Bergverordnung

Der Granuliertvorgang verläuft exotherm, so dass insbesondere bei der Verarbeitung von  $\text{CaCl}_2$ -haltigen Stäuben die erzeugten Granulate hohe Temperaturen von 80 bis teilweise über 100 °C erreichen können. Granulate mit so hohen Temperaturen sind aus Gründen des Arbeitsschutzes und unter Berücksichtigung der Klima-Bergverordnung nicht im offenen



Sturzversatz einsetzbar. Sie sollten vor dem Transport nach unter Tage auf  $< 52\text{ °C}$ , besser auf  $\leq 40\text{ °C}$  abgekühlt werden.

## 6.5 Bauphysikalische Aspekte und Hohlräumnutzung

Die Granulierung von feinteiligen Stäuben führte zu Schüttdichten zwischen  $1,0$  und  $1,3\text{ g/cm}^3$ . Konditionierte Stäube und Staubgemische vergleichbarer Zusammensetzung erreichen typischerweise deutlich niedrigere Schüttdichten zwischen  $0,6$  und  $1,1\text{ g/cm}^3$ .

Beim offenen Sturzversatz ist die höhere Schüttdichte vor allem hinsichtlich der Effektivität des Transports (Schacht, Bergwerk) von großem Vorteil. Darüber hinaus kann mit den Granulaten im Vergleich zu konditioniertem Versatz auf der Basis der gleichen Ausgangskomponenten eine optimierte Hohlräumausfüllung realisiert und dadurch die geomechanische Wirksamkeit des eingebauten Versatzmaterials verbessert werden.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurden Granulate entwickelt und untersucht, die bis zu einem statischen Druck von  $15\text{ MPa}$  keine Fluidabpressung und kein druckplastisches Verhalten zeigen. Bei einem Druck von  $15\text{ MPa}$  liegt die Rohdichte der verdichteten Granulate zwischen  $1,6$  und  $2,1\text{ g/cm}^3$ .

Durch die Einbindung von Granulaten in den hydraulischen Versatz kann der Feststoffanteil an einer Suspension bei gleichen Fließeigenschaften um bis zu  $30\text{ Prozent}$  erhöht werden. Die Laborversuche zur Einbindung von Granulaten in Spülversatzrezepturen mit  $\text{MgCl}_2$ -basierter Anmischflüssigkeit ergaben, dass die Fluidbindung im teilentwässerten Versatzkörper bei gleicher Versuchsanordnung im Vergleich zur derzeit praktizierten Verarbeitung staubförmiger Abfälle reduziert werden kann. Die Erhöhung des Feststoffanteils in einem Versatzkörper verbessert in der Regel die stabilisierende Wirkung im Gebirgsverbund.

## 6.6 Wirtsgesteinverträglichkeit

Die untersuchten Granulate enthalten nur in geringem Umfang Porenfluid in Form von  $\text{CaCl}_2$ -,  $\text{NaCl}$ - und  $\text{KCl}$ -haltigen Salzlösungen. Das Porenfluid der im offenen Sturzversatz eingesetzten Granulate ist bei auflaufender Konvergenz nicht mobilisierbar und verbleibt im Granulat bzw. im Versatzkörper. Eine Schädigung typischer Wirtsgesteine (Steinsalz, Hartsalz, Carnallit) ist bei einer Verarbeitung der entsprechenden Granulatqualitäten im offenen Sturzversatz auszuschließen.

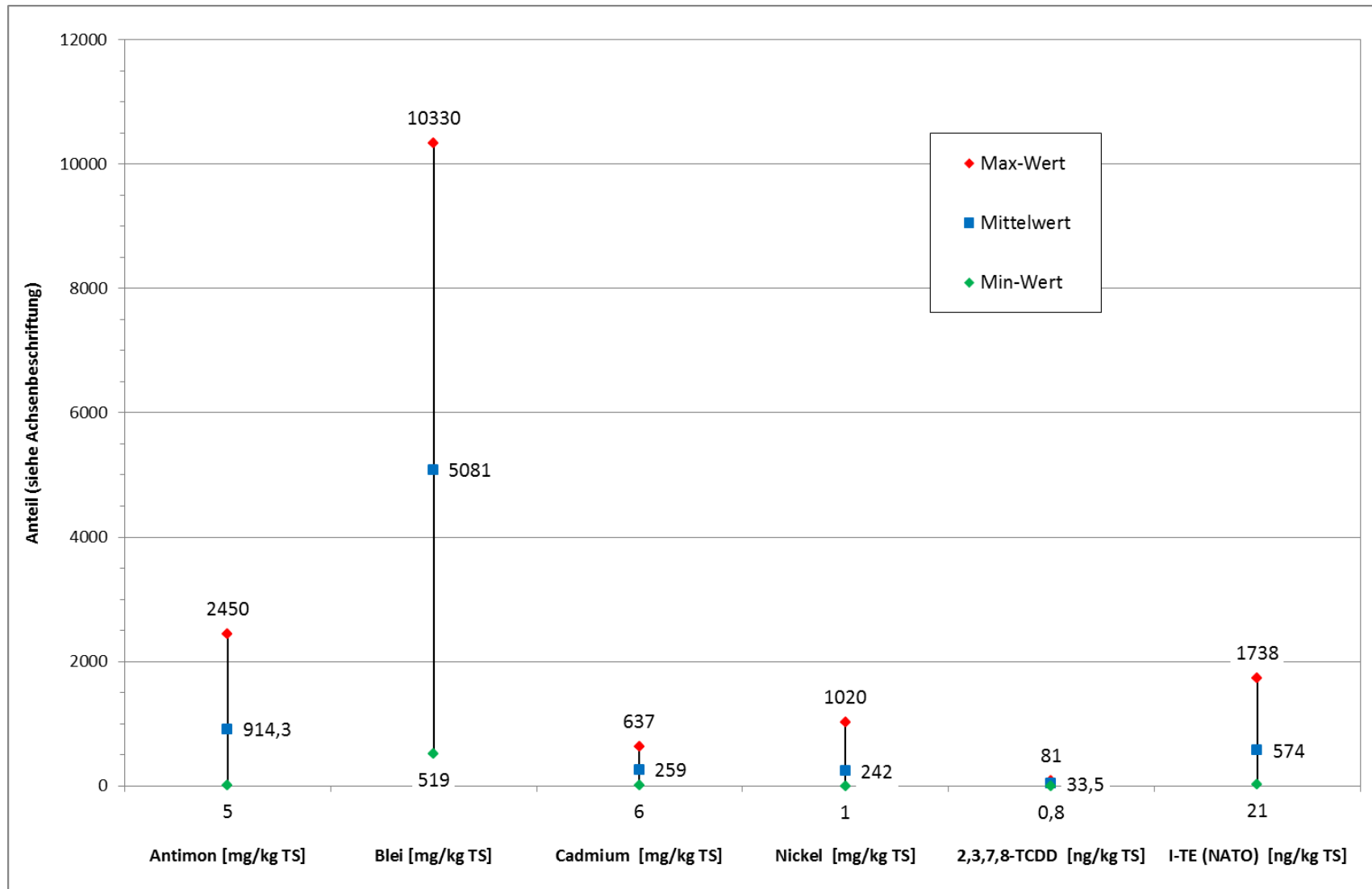


Abbildung 14: Streubreite ausgewählter Parameter des chemisch-toxischen Potenzials der Stoffgruppe 2

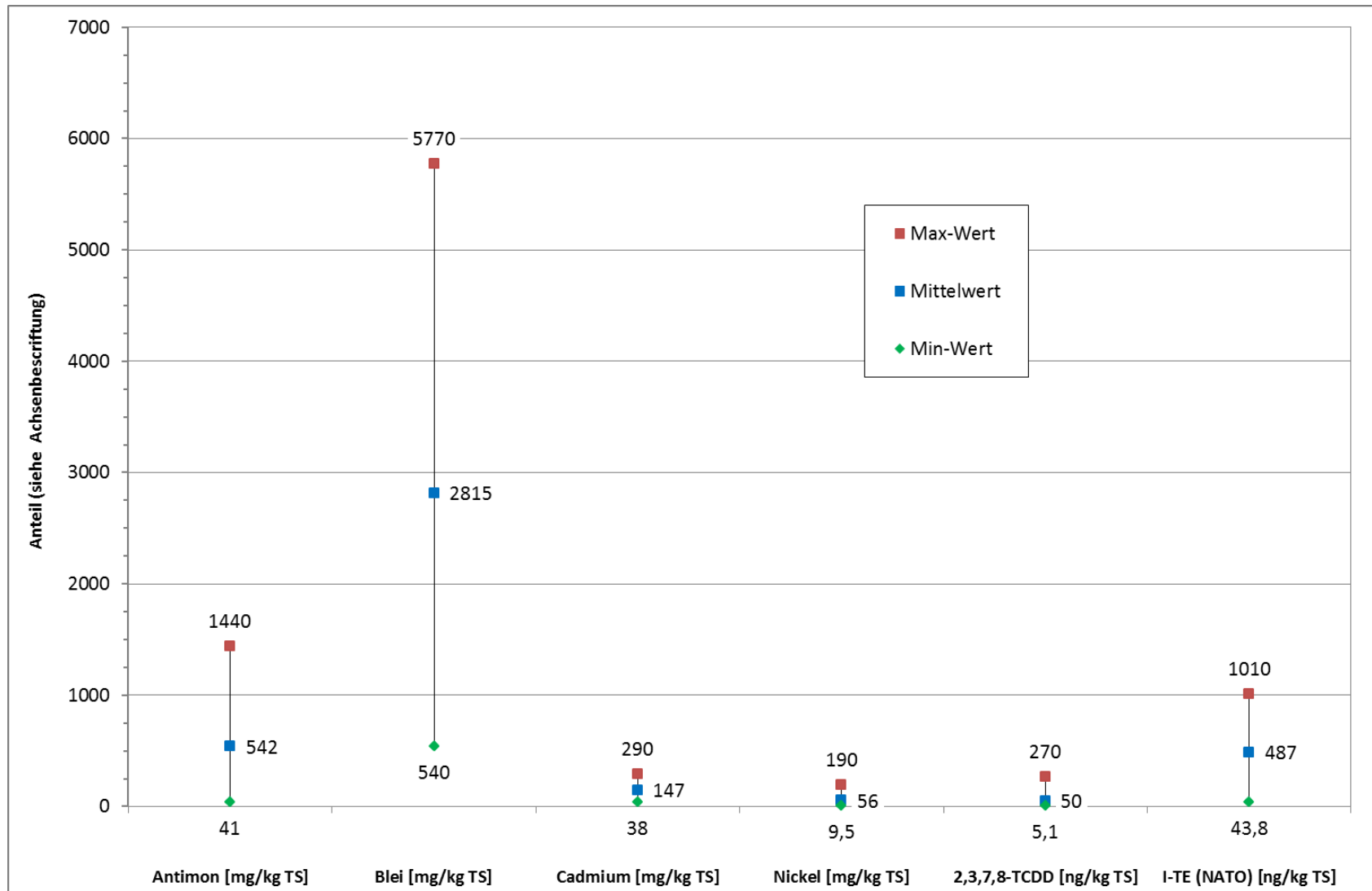


Abbildung 15: Streubreite ausgewählter Parameter des chemisch-toxischen Potenzials der Stoffgruppe 3

Die Versuche zur Einbindung der basischen Granulate in den Spülversatz mit  $MgCl_2$ -basierten Anmischflüssigkeiten zeigen die Erfordernis einer speziellen Rezepturentwicklung, die insbesondere der Abreicherung von  $MgCl_2$  und der Aufkonzentrierung von  $CaCl_2$  in der Lösungsphase infolge von chemischen Reaktionen zwischen den eingesetzten Feststoffen und den gelösten Salzen Rechnung trägt. Der Rezepturaufbau wurde so konzipiert, dass das drainierende Überschussfluid mindestens 50 g/l  $MgCl_2$  und eine möglichst nah an der Carnallitsättigung liegende  $CaCl_2$ -Konzentration aufweist. Unter diesen Bedingungen sind entsprechende Spülversatzsuspensionen in den Wirtsgesteinen Steinsalz, Hartsalz und Carnallit einsetzbar.

## **7 Zusammenfassung der Ergebnisse und Empfehlungen für die Auslegung der großtechnischen Anlage**

### **7.1 Laboruntersuchungen**

Die durchgeführten umfangreichen Laboruntersuchungen an den von der GSES zur Verfügung gestellten feinkörnigen und staubförmigen Stoffen mit dem Ziel des Nachweises der Verarbeitbarkeit zu lagerfähigen und transportstabilen Granulaten führten zu folgenden wesentlichen Ergebnissen:

- Der überwiegende Teil der untersuchten Einzelstoffe mit stark variierenden Eigenschaften lässt sich prinzipiell zu Granulaten verarbeiten. Eine Ausnahme bilden stark sandende Einzelstoffe und Stäube mit hohen  $CaCl_2$ -Gehalten, die zu stark hygroskopischen Granulaten führen und selbst bei kurzzeitiger Lagerung an Luft zum Verkleben neigen.
- Die aus Einzelstoffen hergestellten Granulate weisen unterschiedliche Festigkeiten auf. Die Festigkeit der Granulate beruht im Wesentlichen auf
  - Adhäsionskräften infolge der hohen Verdichtung,
  - der Rekristallisation von Salzen und
  - oxidischen Bestandteilen ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $R_2O_3$ ), die mit der fluiden Phase carbonatische, sulfatische oder auch oxichloridische und im vergleichsweise geringen Maße auch hydraulische Verbindungen bilden können.

Als Kriterium für transportstabile Granulate im Direktversatz wurde eine Kornfestigkeit von  $> 10$  N postuliert, die auch eine ausreichende Lösungsstabilität gewährleistet. Von den 20 bei K-UTEC geprüften Einzelstoffen erreichten bereits 8 Stoffe dieses Kriterium nach einer Lagerzeit von 5 Stunden und insgesamt 10 Granulate nach 24 Stunden.

- Der Granulierungsprozess (Labormischer Typ Eirich) läuft so ab, dass mit der Staubvorlage und der Anmischflüssigkeit ein Granulatkern gebildet und durch Bepuderung der Kern weiter verdichtet, gehärtet und äußerlich abgetrocknet wird. Im Mittel (betrachtet wurden beide Stoffgruppen) stellt sich die Masseverteilung wie folgt dar:

○ Staubvorlage für den Granulatkern	70,0 Ma-%
○ Anmischflüssigkeit	16,0 Ma-%
○ Staubzugabe für Bepuderung	14,0 Ma-%

Die Fahrweise des Granulators kann mit einer Grundeinstellung (konstante Staubvorlage für den Kern und eine konstante Anmischflüssigkeitsmenge) und der Möglichkeit der Korrektur durch die Bepuderungsmenge erfolgen.

- Unter Berücksichtigung mechanischer (Kornfestigkeit > 10 N) und arbeitshygienischer Kriterien wird die Einzelstoffverarbeitung eher die Ausnahme bilden und Stoffkombinationen die zielführende Variante der Granulatherstellung darstellen.

In Hinblick auf die mechanische Festigkeit der Granulate ist für die Bepuderung ein Einzelstoff mit hohem Festigkeitspotenzial vorzusehen. Zur Einhaltung arbeitshygienischer Kriterien kann eine Stoffkombination bereits in der Staubvorlage für den Granulatkern erforderlich werden. Die Festlegungen zur Einhaltung arbeitshygienischer Erfordernisse erfolgen im Rahmen des Bergbautauglichkeitsgutachtens.

## 7.2 Großtechnische Versuche

Die Untersuchungen zur Übertragbarkeit der labortechnischen Ergebnisse auf einen großtechnischen Maßstab erfolgten durch GSES; K-UTEC hatte eine versuchsbegleitende Funktion. Im Ergebnis der Untersuchungen – getestet wurden Einwellenpaddel- bzw. Wurfschaufelmischer mit und ohne Wirbler sowie ein Intensivmischsystem mit Wirbler im Gegenstromprinzip – konnte die Granulierfähigkeit der Stäube mit einer durch GSES noch erweiterten Staubpalette nachgewiesen werden.

In Hinblick auf die Qualität der Granulate (Korngrößenverteilung, Kornfestigkeit) sind deutlich unterschiedliche Ergebnisse mit den eingesetzten Techniken erzielt worden. Die Produkte der Einpaddel- bzw. Wurfschaufelmischer sind sehr stark stoffabhängig, in der Tendenz zeichnen sich die Granulate durch ein breites Kornband (Körnungsschwerpunkt um etwa 8 mm) aus mit vergleichsweise klumpigen Überkorn- und insbesondere staubförmigen Unterkornanteilen. Die besten Granulierergebnisse mit der Wurfschaufeltechnik konnten mit der Lödige-Mischtechnik erzielt werden. Diese Granulate sind für einen Direktversatz aufgrund der noch vorhandenen staubförmigen Feinkornanteile nicht geeignet. Der Einsatz im Spülversatzverfahren ist durch die

Korngröße und die damit verbundene Sedimentationsgefahr risikobehaftet. Für die Variante Big-Bag-Versatz stellen diese Granulate eine interessante Alternative dar.

Die besten Ergebnisse unter Berücksichtigung der Verarbeitbarkeit der gesamten Stoffpalette in Hinblick auf die Verdichtung und Festigkeit der Granulate wurden mit der Intensivmischtechnik mit Wirbler im Gegenstrom der Firma Eirich realisiert. Die Ergebnisse stimmen erwartungsgemäß in Größenordnung mit den erzielten Laborergebnissen überein, so dass im Labormaßstab mit RV 02 die Rezeptentwicklung für die großtechnische Granulatherstellung möglich ist. Die anvisierte Kornfestigkeit ( $> 10$  N) ist durch Rezepturfahrweise stabil darstellbar. Das Körnungsspektrum liegt im Kornbereich von 1 – 6,3 mm. Das Unterkorn  $< 1$  mm liegt vorgranuliert und damit unter technischen Aspekten staubfrei vor, die Überkorngelände sind mit  $< 10$  Prozent tolerabel. Damit können die Granulate sowohl in den zeitlich auslaufenden Spülversatz bzw. im Direktversatz eingesetzt werden.

Durch eine Nachbehandlung (Rollprozess in einer Trommel bzw. auf einem Teller) kann die Qualität der Granulate weiter verbessert werden in Hinblick auf die Korndichte und Kornfestigkeit, die Glättung der Oberfläche (nur geringer bzw. kein Abrieb) und insbesondere auf die Eliminierung des Unterkorns (Unterkorn wird durch die größeren Granulate verzehrt). Der nachgeschaltete Rollprozess stellt aus unserer Sicht einen wesentlichen Beitrag zur Stabilität des Verfahrens und zur gleichbleibenden Qualität der Granulate dar. Zur Erzielung höchstmöglicher Kornfestigkeiten ist eine Lagerung (Reifeprozess) vorzusehen (abhängig vom Einzelstoff, 3 Stunden bis ca. 24 Stunden).

Mit dieser technischen Konzeption wurde für den Versatz von Abfällen im Vergleich zu anderen Versatzbergwerken mit Sturzversatz ein neuer Qualitätsstandard entwickelt. Es können vollständig granuliert Versatzstoffe hergestellt werden, die sich im Vergleich zum bisherigen Sturzversatz konditionierter Stäube durch eine deutlich reduzierte Staubentwicklung sowie höhere Schütt- (geringere Transportaufwendungen) und Einbaudichte (verbesserte bauphysikalische Wirksamkeit und Hohlraumnutzung) auszeichnen.

Das zwar investitionsintensive Verfahren ermöglicht jedoch durch die erreichten höheren Granulatdichten und hohen Granulatfestigkeiten einen effizienten Transport nach unter Tage sowie eine verbesserte Hohlraumauslastung und Stützwirkung des Gebirges durch den Versatz.

Darüber hinaus können durch die unter technischen Bedingungen gegebene Staubfreiheit der Granulate auch die arbeitshygienischen und Gesundheitsschutzaspekte abgesichert werden.

Das Forschungsthema konnten erfolgreich abgeschlossen werden, die Versuchsziele wurden erreicht.

### 7.3 Abfall- und bergrechtliche Zulassungsvoraussetzung

Zur Herstellung von abfallbasierten Granulaten für den offenen Sturzversatz und den hydraulischen Versatz in Salzbergwerken mit behördlich anerkanntem Langzeitsicherheitsnachweis können nur solche Abfälle eingesetzt werden, die die Anforderungen hinsichtlich der Metall- und Organikgehalte gemäß VersatzV erfüllen. Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchten Stäube erfüllen ausnahmslos die Kriterien der VersatzV.

Beim offenen Sturzversatz der Granulate müssen diese die Anforderungen gemäß § 4 Absatz 1 Nr. 1 GesBergV erfüllen. Hierfür wurde im Forschungsvorhaben ein arbeitshygienisch-toxikologischer Rahmen erarbeitet. Die Einstellung eines basischen Charakters kann zu einer Kennzeichnung der Granulate als Ätzend oder Reizend gemäß GefStoffV führen. In diesem Fall sind die entsprechenden Tätigkeiten unter Tage mit diesen Granulaten behördlich zuzulassen.

Für den hydraulischen Versatz gilt die GesBergV für das Versatzgemisch (Suspension) mit dem Granulat.

Die Granulate erreichen im Vergleich zur Konditionierung von Stäuben mit Anmischflüssigkeit verbesserte Staubungskennwerte.

Die Granulierung ermöglicht die Herstellung von Versatzstoffen für den Sturzversatz und den hydraulischen Versatz, die hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung unkritisch sind.

Wärme entwickelnde Granulate sollten erst nach einer Abkühlung auf  $< 52\text{ °C}$  (bevorzugt  $\leq 40\text{ °C}$ ) im offenen Sturzversatz verarbeitet werden.

Die Granulierung ermöglicht die Herstellung hochwertiger Versatzstoffe für den Sturzversatz, die im Vergleich zur praktizierten Konditionierung von Stäuben eine höhere geomechanische Wirksamkeit erreichen.

Die untersuchten Granulate sind im offenen Sturzversatz verträglich mit den typischen Wirtsgesteinen (Steinsalz, Hartsalz, Carnallit). Für den Einsatz im Spülversatz können geeignete Rezepturen entwickelt werden.

## **Anhang 1**

### Stoffdaten



## **Anhang 1.1**

Charakterisierung der Einzelstoffe (Stoffgruppeneinteilung)

### Anhang 1.1. Charakterisierung der Einzelstoffe (Stoffgruppeneinteilung)

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Abfallschlüssel	Allgemeine Charakterisierung, Auffälligkeiten
302	2a	100 207	Gichtgasstaub, schlecht benetzend
206	2a	190 113	Filterstaub, sehr fein, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -haltig (SAV)
45	2a	190 113	Filterstaub, normal (ohne Auffälligkeiten)
46	2a	190 113	Filterstaub, normal (ohne Auffälligkeiten)
295	2a	190 113	Filterstaub, normal (ohne Auffälligkeiten)
263	2a	190 113	Filterstaub, normal (ohne Auffälligkeiten)
275	2a	190 115	Kesselstaub, sandiges Material
333	2a	190 115	Kesselstaub, sandiges Material
101	2b	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, Bicarbonat-Verfahren
279	3a	190 107	Filterstaub, sandiges Material
268	3a	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, fast ausschließlich Salze
266	3a	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, viel CaO und CaCl <sub>2</sub>
339	3a	190 113	Filterstaub mit Flugascheanteil, CaO- und CaCl <sub>2</sub> -haltig
332	3a	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, hoher CaO- und CaCl <sub>2</sub> -Anteil
335	3a	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung mit Flugascheanteil, hoher CaCl <sub>2</sub> -Anteil, CaO-haltig
346	3a	190 113	Filterstaub mit Flugascheanteil, erhöhter CaCl <sub>2</sub> - und CaO-Anteil
347	3a	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung mit Flugascheanteil
350	3a	100 116	Filterstaub, geringer Flugascheanteil, erhöhter CaO- und CaCl <sub>2</sub> -Anteil
85	3b	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung, extrem fein, stark hygroskopisch, nur Salze
267	3b	190 107	Feste Abfälle aus der Abgasbehandlung mit Flugascheanteil, stark hygroskopisch

## **Anhang 1.2**

### Chemische Analysen der Einzelstoffe

## **Anhang 1.2.1**

### **Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 2**

### Anhang 1.2.1 Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 2

Kontroll-Nr.	pH-Wert	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Alkalisalze	Phosphat	Zink	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub>
	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
302	12,1	5,8	0,6	2,9	< 0,2	2,4	0,3	0,01	2,6	76,0 <sup>1</sup>
206	7,6	0,1	0,1	9,0	9,7	11,9	3,6	0,8	0,1	44,7
45	11,2	14,1	1,5	10,0	18,7	14,6	0,6	2,7	0,1	23,2
46	10,9	10,1	2,8	14,0	25,1	10,1	1,6	3,5	0,4	22,3
295	11,7	0,1	9,7	18,8	8,9	1,9	0,1	3,0	26,7	1,7
263	9,8	12,9	1,4	8,1	18,7	21,3	1,4	3,3	1,5	15,2
275	12,1	15,2	1,8	10,0	40,6	3,7	1,0	0,3	0,4	9,3
333	12,0	24,1	1,9	11,7	33,5	2,9	0,8	0,4	3,9	7,1
101	11,8	15,6	1,5	11,7	15,0	22,6	1,1	0,5	0,1	27,9
Mittelwert	11,0	10,9	2,4	10,7	18,9	10,2	1,2	1,6	4,0	25,3

<sup>1</sup> davon 56,6 % CaSO<sub>3</sub>

## **Anhang 1.2.2**

### **Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 3**

**Anhang 1.2.2 Baustoffrelevante Kennwerte der Einzelstoffe – Stoffgruppe 3**

Kontroll-Nr.	pH-Wert	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Alkalisalze	Phosphat	Zink	CaCl <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub> + CaCO <sub>3</sub>
	[-]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
279	12,2	11,4	1,0	3,9	11,8	10,1	0,5	0,7	13,3	21,6
268	10,5	3,4	1,2	3,6	9,2	23,2	0,3	2,1	17,2	24,8
266	12,3	37,6	0,8	3,0	6,6	5,3	0,1	0,9	19,5	7,9
339	11,9	14,2	0,9	6,2	14,2	5,4	0,4	0,6	12,1	17,2
332	12,4	20,0	1,0	11,7	6,6	4,6	0,4	0,6	18,5	5,2
335	12,2	16,8	0,6	1,6	2,5	7,6	0,4	1,4	21,1	39,1
346	11,9	17,4	1,0	3,1	11,7	4,2	0,3	0,6	18,4	21,8
347	12,3	14,6	1,2	5,1	17,1	12,5	5,8	0,5	13,6	21,2
350	12,0	18,1	1,7	6,3	8,3	4,8	1,0	0,5	10,9	45,3
85	11,8	0,1	0,8	0,3	0,6	13,9	0,3	0,2	50,1	19,9
267	12,1	7,6	1,5	5,6	14,9	11,3	0,2	0,2	20,4	16,5
Mittelwert	12,0	14,7	1,1	4,6	9,4	9,4	0,9	0,7	19,6	21,9

## **Anhang 1.3**

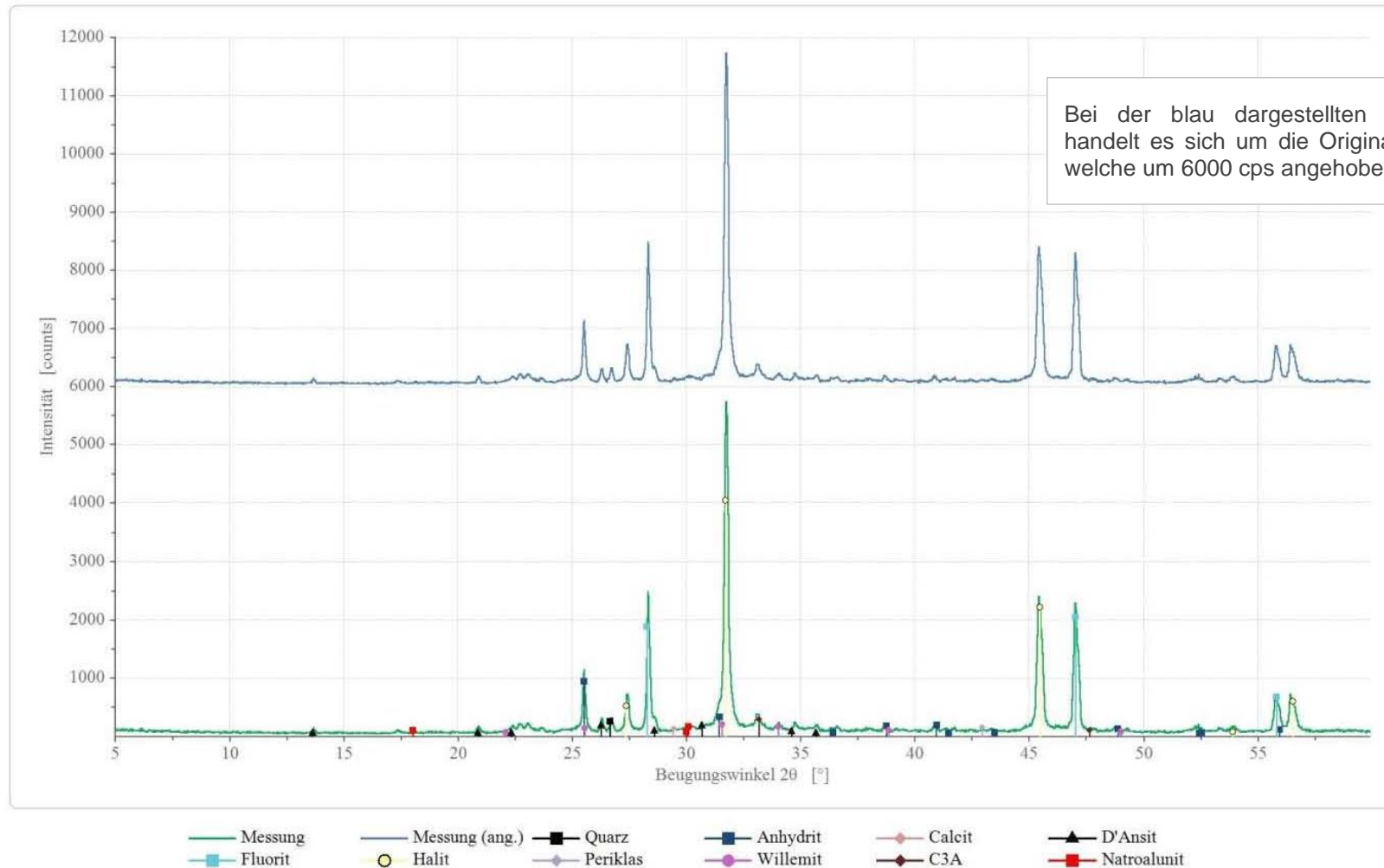
### Röntgenografische Analysen



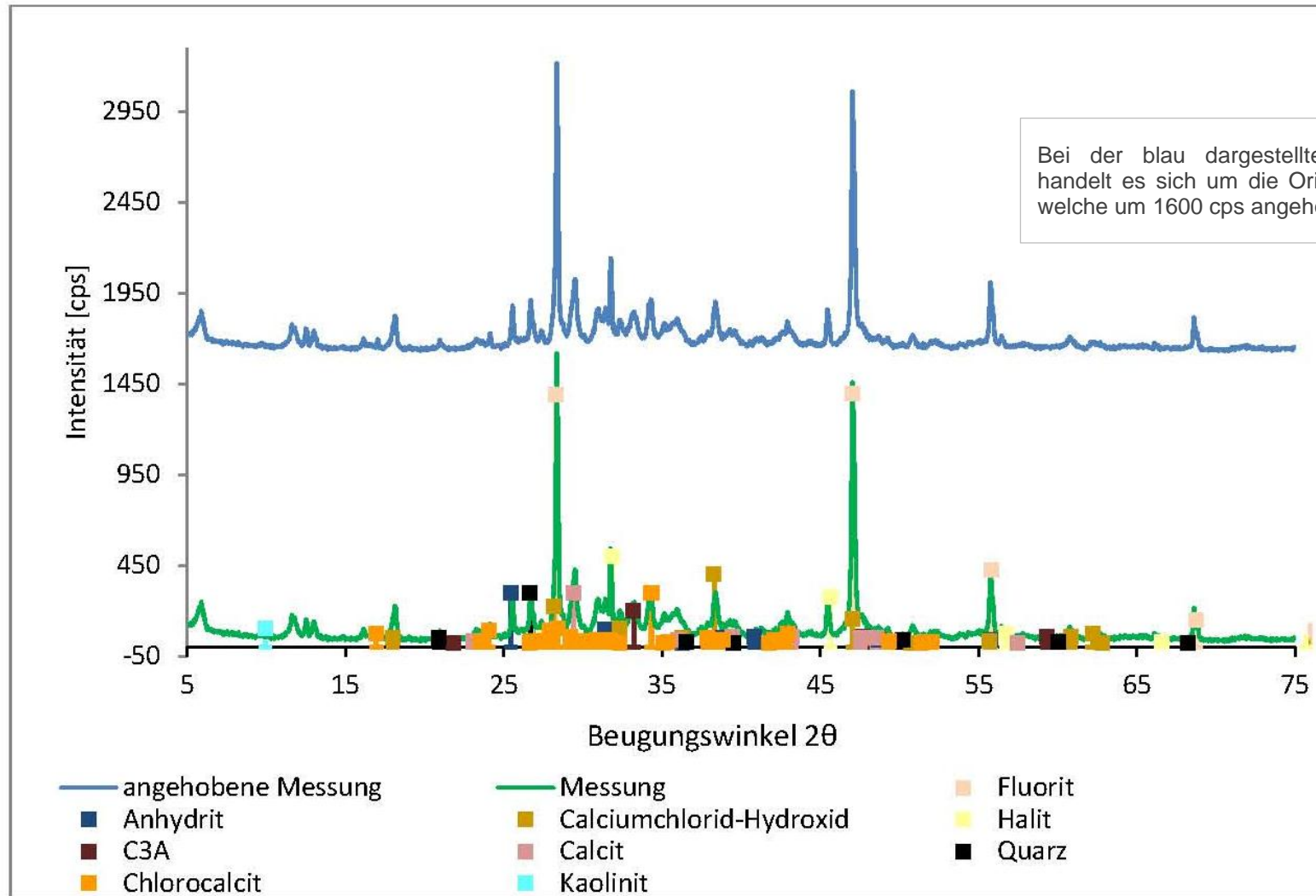
## **Anhang 1.3.1**

### Stoffgruppe 2

### Anhang 1.3.1 Stoffgruppe 2



**Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 45**

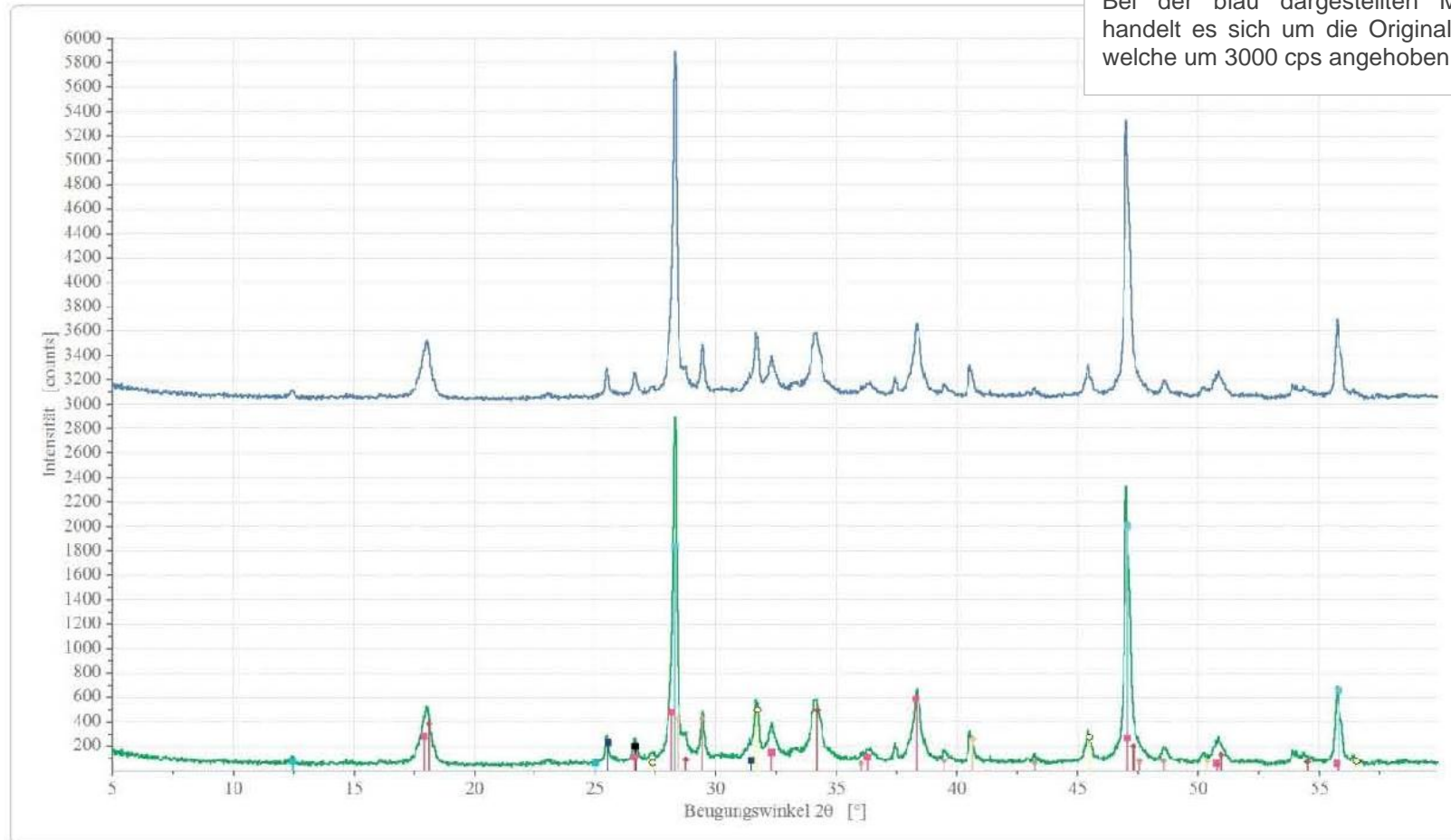


**Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 275**

## **Anhang 1.3.2**

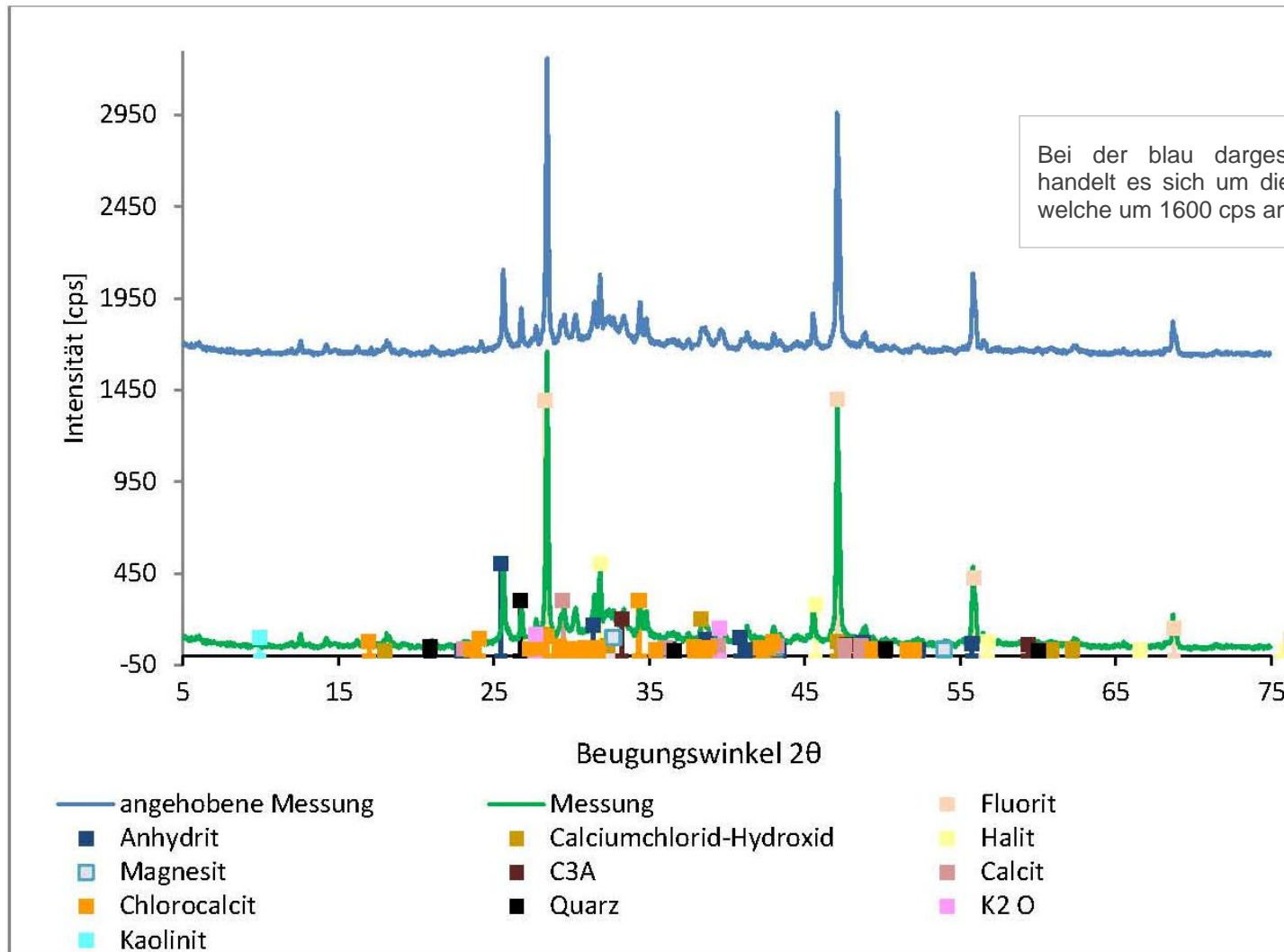
### Stoffgruppe 3

**Anhang 1.3.2 Stoffgruppe 3**



Bei der blau dargestellten Messkurve handelt es sich um die Originalmessung, welche um 3000 cps angehoben wurde.

**Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 266**



Röntgenbeugungsdiagramm der Probe 339

## **Anhang 1.4**

### Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe

## **Anhang 1.4.1**

Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe – Dichten  
(Schütt-, Stampf- und Reindichte), Körnungskennwerte



**Anhang 1.4.1 Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe – Dichten und Körnungswerte**

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe 2						Kontroll-Nr.	Stoffgruppe 3					
	Dichten			Korngröße [µm] bei einem Durchgang von				Dichten			Korngröße [µm] bei einem Durchgang von		
	Schütt-dichte	Stampf-dichte	Rein-dichte	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>		Schütt-dichte	Stampf-dichte	Rein-dichte	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>
	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[%]	[%]	[%]		[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[%]	[%]	[%]
302	0,70	1,06	2,342	1,0	5,0	45,8	279	0,54	0,79	2,470	1,6	32,9	103,4
206	0,22	0,31	2,702	0,6	2,1	42,8	268	0,36	0,59	2,369	1,0	23,0	129,0
45	0,76	1,08	2,606	0,8	43,8	249,0	266	0,47	0,80	2,373	3,8	29,1	100,0
46	0,70	1,31	2,634	2,6	72,5	290,0	339	0,54	0,79	2,607	3,5	8,7	174,5
295	0,41	0,63	2,627	3,1	26,0	160,5	332	0,70	0,99	2,416	3,9	43,3	197,4
263	0,54	0,83	2,598	0,9	26,2	230,0	335	0,61	0,85	2,432	3,8	11,5	144,1
275	0,67	0,89	2,607	16,6	206,6	636,9	346	0,50	0,70	2,572	3,7	17,1	123,3
333	1,03	1,35	2,725	22,6	162,0	389,6	347	0,53	0,73	2,546	2,8	13,0	164,0
101	0,39	0,6	2,408	0,8	9,3	109,0	350	0,73	1,00	2,611	2,5	11,5	115,8
Mittelwert	0,60	0,90	2,583	5,4	61,5	239,2	85	0,57	0,68	2,199	3,3	12,5	40,5
Min-Wert	0,22	0,31	2,342	0,6	2,1	42,8	267	0,64	0,90	2,462	2,4	18,1	274,0
Max-Wert	1,03	1,35	2,725	22,6	206,6	636,9	Mittelwert	0,56	0,80	2,460	2,9	20,1	142,4
							Min-Wert	0,36	0,59	2,199	1,0	8,7	40,5
							Max-Wert	0,73	1,00	2,611	3,9	43,3	274,0

## **Anhang 1.4.2**

### Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe – Wasserstoffbildungspotenzial

### Anhang 1.4.2 Physiko-chemische Eigenschaften der Einzelstoffe – Wasserstoffbildungspotenzial

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe 2	Kontroll-Nr.	Stoffgruppe 3
	H <sub>2</sub> -Bildung		H <sub>2</sub> -Bildung
	[m <sup>3</sup> /t]		[m <sup>3</sup> /t]
302	0,75	268	3,0
206	0,91	266	1,78
45	0,35	339	3,38
46	6,9	332	6,60
295	5,62	335	0,72
263	7,91	346	1,66
275	5,23	347	14,18
333	7,38	350	1,06
101	3,22	85	0,78
Mittelwert	4,25	267	4,40
Min-Wert	0,35	Mittelwert	3,76
Max-Wert	7,91	Min-Wert	0,72
		Max-Wert	14,18

Die gemessene Wasserstoffbildung stellt nur eine Momentaufnahme der geprüften Einzelstoffe dar, in ihrer Gesamtheit repräsentieren die Werte jedoch die mögliche Schwankungsbreite der Wasserstoffbildung.

## **Anhang 2**

### **Forschungsergebnisse**

## **Anhang 2.1**

### Prüfmethoden

## **Anhang 2.1.1**

Partikelgrößenanalyse mit dem Mastersizer X (Trockenmessung)

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von trockenen, frei fließenden, feinkörnigen Proben (z. B. Bindemittel, Zuschlagstoffe, Abfälle) mit dem Mastersizer X der Fa. Malvern Instruments GmbH nach dem Prinzip der Laserbeugung in Anlehnung an ISO 13320.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Das von einem Helium-Neon-Laser erzeugte Licht ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) wird zu einem parallelen und monochromatischen Lichtstrahl geformt, in den die Untersuchungsprobe durch Trockendispersierung eingebracht wird. Durch den Eintrag von Probeteilchen wird ein Teil des Lichtes gestreut; das gestreute Licht und der ungestreute Hauptstrahl werden durch ein optisches System (Fourier-Optik) auf ein spezielles Detektorsystem abgebildet. Das Messergebnis liegt zunächst in Form von Lichtintensitäten vor, die über physikalische Modelle (Mie-Theorie und Fraunhofer Modell) in eine entsprechende Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden.

Die Partikelgrößenverteilung ist eine Volumenverteilung, die als gleichwertiges Kugelvolumen gedeutet und durch Äquivalentdurchmesser ausgedrückt wird. Alle Verteilungsparameter leiten sich von dieser Volumenverteilung ab.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften und Materialien**

- Mastersizer X, Fa. Malvern Instruments GmbH, Herrenberg
- Küvette (Messzelle)
- Dispergiereinheit MSX 64 - Dry Power 64
- Optische Linse 300  $\mu\text{m}$  (Messbereich 1,2 bis 600  $\mu\text{m}$ )
- Optische Linse 100  $\mu\text{m}$  (Messbereich 0,5 bis 180  $\mu\text{m}$ )
- Dispergiemedium: entfeuchtete Druckluft
- Nilfisk-Staubsauger GM 80
- Optik-Papier zur Küvettenreinigung
- Spezialschlüssel zum Öffnen der Küvette



### 3.3 Vorbereitung von Gerät und Probe

- Herstellung einer repräsentativen Probe durch Mischen und geeignete Probeteilung
- Laser ca. 30 min vor der Messung einschalten (Aufwärmzeit), Laserabdeckung entfernen
- Mastersizer X, PC, Drucker, Dispergiereinheit einschalten
- Software Mastersizer X Version 2.17 unter Windows starten
- Entsprechende Linse nach dem zu erwartenden Korngrößenbereich auswählen und vorsichtig in den Mastersizer einbauen (Gefahr der Beschädigung des Detektors). Vor dem Einbau ist zunächst die Brennweite auf 100 bzw. 300 mm zurück zu setzen (Setup Hardware: Range = 100 bzw. 300), dann erst den Einbau der Linse in folgender Anordnung vornehmen: Laser → Küvette → Linse → Detektor
- Küvette (Messzelle) mit sauberen Fenstern einbauen
- Herstellung der Verbindung Staubsauger → Dispergiereinheit zur Entsorgung des Feinstaubes
- Bereitstellung des Dispergiermediums Druckluft durch Öffnen des Hahnes der Versorgungsleitung

### 3.4 Versuchsdurchführung

- „File Open Sample File And Record“ - Record-Nr. (Jahr-Monat-Probenummer) eingeben und mit OK bestätigen
- Geräteeinstellung kontrollieren (Batton „ABC“)
  - Linse = Range = 100 bzw. 300*
  - Brennweite = Active Beam Length = 10 mm*
  - Dispergiereinheit = Sample Unit = MSX 64*
  - Analysis Model = Polydispers*
- Reindichte eingeben (Particle Density)
  - Wahl der Presentation (Standard: Fraunhofer 2\$SA, bei Bedarf kann auch mit Standard-Dry 2RHA gearbeitet werden)
  - In Setup Experiment „Enable All“ einstellen, SWEEP = 20000
- Angaben zur Probe: (Batton „Stift“)
  - „Sample Name“ - Vergabe des Dateinamens
  - „Notes“ - Eintragung der Probebezeichnung, Kommentare (max. 20 Zeichen)
- Hintergrundmessung = Background (Batton „Koordinaten“)
  - Überprüfung der Laser-Power, sie sollte bei ca. 70 % liegen, ansonsten Küvettenreinigung erforderlich
  - Messung des Hintergrundes (Störfaktoren durch z. B. Tageslicht) - dazu an der Dispergiereinheit Air zuschalten. Die Hintergrundmessung sollte vor jeder

Probemessung durchgeführt und direkt im Anschluss daran die Probe gemessen werden

- Probezugabe und Messung (Batton „Reagenzglas“)  
vorbereitetes Probematerial in Dispergiereinheit geben, auf „Feed“ umschalten und dabei „Obscuration“ (Abschattung) so einstellen, dass der Peak im Bild Detektor gut sichtbar ist  
Ideale Konzentration = 5 - 8 % (Balkenanzeige im grünen Bereich)  
Start der Messung

Bei Proben, die während der Dispergierung zum Entmischen neigen (insbesondere bei breitem Kornspektrum) muss die gesamte aufgegebene Probe gemessen werden (d. h. Aufgabe nur einer entsprechend kleinen Probemenge). Durch Verstellen der Spaltbreite der Vibrationsrinne und der Stellung des „Feed“-Knopfes kann die Probezuführung optimiert werden.

- Reinigung von Dispergiereinheit und Küvette
- Schließen der Druckluftzufuhr, Ausschalten aller Geräte

Sind in der Untersuchungsprobe Partikel > 0,5 mm enthalten, so ist deren Anteil an einer repräsentativen Probe durch eine Siebanalyse (trocken, siehe entsprechende Prüfanweisung) zu bestimmen. In Abhängigkeit von der Probebeschaffenheit kann der Siebschnitt dafür auch bei 0,250 mm gezogen werden.

### **3.5 Versuchsauswertung**

- Automatische Berechnung und graphische Darstellung der Größenverteilung
- Speicherung der Ergebnisse (Button „Diskette“)
- Nach visueller Betrachtung der berechneten Partikelgrößenverteilung wird die weitere Vorgehensweise festgelegt:

#### **a) Gaußsche Glockenkurve ohne vorherige Siebung voll ausgebildet?**

⇒ Ausdruck des Prüfprotokolls (siehe Anlage)

#### **b) Gaußsche Glockenkurve ohne vorherige Siebung abgeschnitten?**

⇒ Wiederholung der Messung mit einer anderen Linse (Achtung! Geräteeinstellung nach Linsenwechsel überprüfen!, Messbereich der Linsen siehe Abschnitt 3.2)

⇒ Das Ergebnis kann nur durch Blenden beider Kurven erzielt werden (Voraussetzung: die Messungen mit den unterschiedlichen Linsen liegen gespeichert vor)

⇒ In „File Open Sample File And Record“ - Strg-Taste drücken und gleichzeitig die beiden Messungen markieren, anschließend auf „Blend Records“ gehen und mit OK bestätigen, Ausdruck des Prüfprotokolls

**c) Kombination von Trockensiebung und Laserbeugung**

⇒ Erweiterung der mit dem Mastersizer im Korngrößenbereich  $< 500$  oder  $< 250 \mu\text{m}$  gemessenen Partikelgrößenverteilung durch das zugehörige Ergebnis der Trockensiebung  $\geq 500$  oder  $\geq 250 \mu\text{m}$  durch folgende Eingaben:

„Setup Result Modification“, „For Current Result Only“, „Edit“

Eingeben der Wertepaare der Trockensiebung (Siebfraktion/Masseanteile Siebdurchgang)

Achtung! Begonnen wird mit der Siebfraktion, die Kommastelle ist als Punkt darzustellen!

„Extend High“ ankreuzen und „Apply“ bestätigen

In „Setup Graph“ darf „Plot Types Analysis“ nicht angekreuzt sein

Speichern, Ausdruck des Prüfprotokolls als PDF-Datei

**d) Kombination einer geblendeten Partikelgrößenverteilung mit der Trockensiebung**

⇒ Achtung! Erst die mit den beiden unterschiedlichen Linsen erhaltenen Messungen blenden, geblendete Partikelgrößenverteilung mit den Ergebnissen der Trockensiebung erweitern

d. h. zunächst Punkt b) und anschließend Punkt c) abarbeiten, Ausdruck des Prüfprotokolls

Die durch Kombination der Trockensiebung und der Laserbeugung erhaltene Partikelgrößenverteilung stellt eine Näherung dar, weil beide Verfahren auf völlig unterschiedlichen physikalischen Trennprinzipien beruhen.

**3.6 Reinigung/Wartung**

- Vibrationsrinne im Normalfall durch trockenes Abpinseln säubern, bei stärkeren Verschmutzungen nass reinigen und trocknen
- Reinigung der Stahlkugeln der Dispergiereinheit durch Behandlung mit Kalklöser und Wasser, trocknen
- Reinigung der Küvette mit Optik-Papier nach Auseinanderbau mittels Spezialschlüssel
- Entfernung von Verschmutzungen im Verbindungsschlauch zur Küvette durch Dispergieren von gröberen Partikeln (z. B. Salzkristalle, feinen Sand), bei stärkeren Verschmutzungen Schlauch wechseln
- Rechtzeitiger Filtertütenwechsel im Staubsauger

**3.7 Hinweise für den Arbeitsschutz**

- Nicht direkt in der Laserstrahl oder sein Streulicht schauen!
- Beim Filtertütenwechsel im Staubsauger freiwerdenden Staub nicht einatmen (Staubschutzmaske tragen)!

**3.8 Gerätehersteller/Kontaktpartner**

Malvern Instruments GmbH

Rigipsstraße 19

71083 Herrenberg

Tel.: 07032/9777-0

Fax: 07032/77854

Kundenservice:

Herr Weber

Tel.: 03592/33020

Herr Severin

Tel.: 07032/977719

Applikation:

Herr Dr. Nitzsche

Tel.: 03592/33020

**3.9 Dokumentation**

- Speicherung der Rohdaten auf dem Server
- Ausdruck der ausgewerteten Messkurve als PDF-Datei und Archivierung auf Festplatte und Server

**4 Mitgeltende Dokumente**

- ISO 13320
- Diffraction Reference: Windows Sizer Referenz Handbuch, Fa. Malvern Instruments
- Reference Manual Mastersizer, Fa. Malvern Instruments
- Applying advanced particle science in industry & research, Fa. Malvern Instruments

## **Anhang 2.1.2**

Partikelgrößenanalyse mit dem Mastersizer X (Nassmessung)

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von feinst- bis feinkörnigen Proben (z. B. Schlämme, Boden, Bindemittel, Abfälle, Fällungsprodukte) nach Nassdispergierung mit dem Mastersizer X der Fa. Malvern Instruments GmbH in Anlehnung an ISO 13320 nach dem Prinzip der Laserbeugung.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Das von einem Helium-Neon-Laser erzeugte Licht ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) wird zu einem parallelen und monochromatischen Lichtstrahl geformt, in den die Untersuchungsprobe durch Nassdispergierung eingebracht wird. Durch den Eintrag von Probeteilchen wird ein Teil des Lichtes gestreut; das gestreute Licht und der ungestreute Hauptstrahl werden durch 2 optische Systeme (Fourier-Optik und umgekehrte Fourier-Optik) auf ein spezielles Detektorsystem abgebildet. Das Messergebnis liegt zunächst in Form von Lichtintensitäten vor, die über physikalische Modelle (Mie-Theorie und Fraunhofer Modell) in eine entsprechende Partikelgrößenverteilung umgerechnet werden.

Die Partikelgrößenverteilung ist eine Volumenverteilung, die als gleichwertiges Kugelvolumen gedeutet und durch Äquivalentdurchmesser ausgedrückt wird. Alle Verteilungsparameter leiten sich von dieser Volumenverteilung ab.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften und Materialien**

- Mastersizer X, Fa. Malvern Instruments GmbH, Herrenberg
- Küvette (Messzelle)
- Dispergiereinheit MSX 14 - Sample Suspension Unit
- Dispergiereinheit MSX 1 - Small Volume Sample Presentation Unit (für geringe Probevolumina, keine Möglichkeit der Ultraschalldispergierung, deshalb diese extern durchführen)
- Optische Linse 300  $\mu\text{m}$  (Messbereich 1,2 bis 600  $\mu\text{m}$ )
- Optische Linse 100  $\mu\text{m}$  (Messbereich 0,5 bis 180  $\mu\text{m}$ )
- Optische Linse 45  $\mu\text{m}$  (Messbereich 0,1 bis 80  $\mu\text{m}$ )
- Dispergiermedien: Leitungswasser über Mikrofilter gereinigt bzw. Reaktionslösung, deionisiertes Wasser, Ethanol, Aceton, Isopropanol usw.
- Netzmittel (z. B. Natriumdodecylsulfat), Beimischungen (z. B. Natriumpyrophosphat)



- Entsorgungssystem: Kanister, Abflussbecken
- Optik-Papier zur Küvettenreinigung
- Spezialschlüssel zum Öffnen der Küvette

### **3.3 Vorbereitung von Gerät und Probe**

- Laser ca. 30 min vor der Messung einschalten (Aufwärmzeit), Laserabdeckung entfernen
- Dispergiereinheit entsprechend der zur Verfügung stehenden Probemenge auswählen, an Küvette und Entsorgungssystem anschließen (Beachte die Markierungen: FROM, TO)
- Mastersizer X, PC, Drucker, Dispergiereinheit einschalten
- Software Mastersizer X Version 2.17 unter Windows starten
- Entsprechende Linse nach dem zu erwartenden Korngrößenbereich auswählen und vorsichtig in den Mastersizer einbauen (Gefahr der Beschädigung des Detektors). Vor dem Einbau ist zunächst die Brennweite auf 100 bzw. 300 mm zurück zu setzen (Setup Hardware: Range = 100 bzw. 300), dann erst den Einbau der Linse in folgender Anordnung vornehmen:  
Verwendung der Linse 45 µm:            Laser → Linse → Küvette → Detektor  
Verwendung der Linsen 100/300 µm: Laser → Küvette → Linse → Detektor
- Küvette (Messzelle) mit sauberen Fenstern einbauen
- Einfüllen des Dispergiermediums (Öffnen des Hahnes der Versorgungsleitung für Leitungswasser bzw. Handzugabe der Dispergierflüssigkeit), Füllstand ca. 4 cm unter dem Rand
- Herstellung einer repräsentativen Probe durch Mischen und geeignete Probeteilung
- Visuelles/mikroskopisches Betrachten der Probe, um geeignete optische Linse auszuwählen und Beschaffenheit (Kornform, Agglomerate) festzustellen
- Sind in der Untersuchungsprobe Partikel im Korngrößenbereich > 0,5 mm enthalten, müssen diese zunächst durch eine Siebanalyse abgetrennt werden; in Abhängigkeit von der Aufgabenstellung bzw. der Güte der Siebtrennung ist der Anteil < 0,250 bzw. < 0,125 mm für die Messung im Mastersizer X einzusetzen
- Die Untersuchungsprobe darf sich in der Dispergierflüssigkeit praktisch nicht lösen, chemisch verändern, nicht quellen oder schrumpfen, keine Blasen bilden, ausflocken oder reagieren; die Auswahl der Dispergierflüssigkeit ist nach entsprechenden Handversuchen zu treffen (zunächst H<sub>2</sub>O, dann organische Flüssigkeiten untersuchen)
- Sparsame Dosierung von Netzmitteln und Beimischungen kann gegen Benetzungsprobleme und Ausflockungen helfen, Empfehlungen siehe Kapitel 2 in „Applying advanced particle science in industry & research“ (Vortests erforderlich)
- Geringe Menge der repräsentativen Probe mit Hilfe eines Spatels durch tropfenweise Zugabe der Dispergierflüssigkeit auf eine honigartige Konsistenz einstellen, weitergehende Dispergierung durch Ultraschallbehandlung möglich

### 3.4 Versuchsdurchführung

- „File Open Sample File And Record“ - Record-Nr. (Jahr-Monat-Probenummer) eingeben und mit OK bestätigen
- Geräteeinstellung kontrollieren (Button „ABC“)
  - Linse = Range = 45, 100 bzw. 300
  - Brennweite = Active Beam Length = 2,4 mm
  - Dispergiereinheit = MSX 14 oder MSX 1
  - Analysis Model = Polydispers
- Reindichte (Particle Density) eingeben falls gefordert
  - Wahl der Presentation (Standard: Fraunhofer 2\$\$\$D, bei Hochpräzisionsmessungen von Partikeln im Bereich < ca. 20 µm sollte die Mie-Theorie verwendet werden, dafür ist die Kenntnis der Brechungsindices der Partikel und des Dispergiemediums sowie der Partikelabsorption erforderlich (Eingabe siehe Seite 29 des Diffraction Reference Manuals)
  - In Setup Experiment „Enable Disabled“ einstellen, SWEEP = 20000
- Angaben zur Probe: (Button „Stift“)
  - „Sample Name“ - Vergabe des Dateinamens
  - „Notes“ - Eintragung der Probebezeichnung, Kommentare (max. 20 Zeichen)
- Hintergrundmessung = Background (Button „Koordinaten“)
  - Überprüfung der Laser-Power, sie sollte bei ca. 70 % liegen, ansonsten Küvettenreinigung erforderlich
  - Messung des Hintergrundes zur Elimination von Störfaktoren, Einstellung von Rührer und Pumpe der Dispergiereinheit analog zur Probemessung, die direkt im Anschluss daran erfolgt
- Probezugabe und Messung unter Rühren (Button „Reagenzglas“)
  - Vordispersiertes Probematerial unter Rühren entnehmen und in Dispergiereinheit geben (etwa 1 Spatel voll), Dosierung so wählen, dass der Peak im Bild Detektor gut sichtbar ist
  - „Obscuration“: Ideale Konzentration = 10 - 30 % (Balkenanzeige im grünen Bereich)
  - Start der Messung, messen und speichern der Ergebnisse
- Probe anschließend noch mit Ultraschall behandeln bis eine konstante „Obscuration“ erreicht wird (Richtwert 3 min)

Wenn sich keine konstante „Obscuration“ einstellt, kann das folgende Ursachen haben:

- „Obscuration“ verkleinert sich = Partikelvergrößerung z. B. durch Ausflockung;
  - Probe setzt sich durch ungenügendes Rühren oder Pumpen ab; Auflösen der Partikel
- „Obscuration“ vergrößert sich = Partikelverkleinerung (z. B. durch Zerkleinerung)



**Ein stabiler Wert der „Obscuration“ bedeutet auch eine stabile Korngrößenverteilung!**

- Im Idealfall liefern die Ergebnisse der Trocken- und der Nassmessung einer Untersuchungsprobe übereinstimmende Ergebnisse
- Nach der Messung Dispergiereinheit und Küvette reinigen
- Schließen der Versorgungsleitung für Leitungswasser, Ausschalten aller Geräte

**3.5 Versuchsauswertung**

- Automatische Berechnung und graphische Darstellung der Größenverteilung
- Speicherung der Ergebnisse (Button „Diskette“)
- Nach visueller Betrachtung der berechneten Partikelgrößenverteilung wird die weitere Vorgehensweise festgelegt:

**a) Gaußsche Glockenkurve ohne vorherige Siebung voll ausgebildet?**

⇒ Ausdruck des Prüfprotokolls (siehe Anlage)

**b) Gaußsche Glockenkurve ohne vorherige Siebung abgeschnitten?**

⇒ Wiederholung der Messung mit einer anderen Linse (Achtung! Geräteeinstellung nach Linsenwechsel überprüfen!, Messbereich der Linsen siehe Abschnitt 3.2)

⇒ Das Ergebnis kann nur durch Blenden beider Kurven erzielt werden (Voraussetzung: die Messungen mit den unterschiedlichen Linsen liegen gespeichert vor)

⇒ In „File Open Sample File And Record“ - Strg-Taste drücken und gleichzeitig die beiden Messungen markieren, anschließend auf „Blend Records“ gehen und mit OK bestätigen, Ausdruck Prüfprotokoll, keine Speicherung geblendeter Kurven möglich

**c) Kombination von Nasssiebung und Laserbeugung**

⇒ Erweiterung der mit dem Mastersizer im Korngrößenbereich  $< 250$  oder  $< 125 \mu\text{m}$  gemessenen Partikelgrößenverteilung durch das zugehörige Ergebnis der Nasssiebung  $\geq 250 \mu\text{m}$  oder  $\geq 125 \mu\text{m}$  durch folgende Eingaben:

„Setup Result Modification“, „For Current Result Only“, „Edit“

Eingeben der Wertepaare der Nasssiebung (Siebfraktion/Masseanteile Siebdurchgang)

Achtung! Begonnen wird mit der Siebfraktion, die Kommastelle ist als Punkt darzustellen!

„Extend High“ ankreuzen und „Apply“ bestätigen

In „Setup Graph“ darf „Plot Types Analysis“ nicht angekreuzt sein

Speichern als PDF-Datei, Ausdruck des Prüfprotokolls

**d) Kombination einer geblendeten Partikelgrößenverteilung mit der Nasssiebung**

⇒ Achtung! Erst die mit den beiden unterschiedlichen Linsen erhaltenen Messungen blenden, geblendete Partikelgrößenverteilung mit den Ergebnissen der Nasssiebung erweitern

d. h. zunächst Punkt b) und anschließend Punkt c) abarbeiten, Ausdruck des Prüfprotokolls, keine Speicherung möglich

Die durch Kombination der Nasssiebung und der Laserbeugung erhaltene Partikelgrößenverteilung stellt eine Näherung dar, weil beide Verfahren auf völlig unterschiedlichen physikalischen Trennprinzipien beruhen.

**3.6 Reinigung/Wartung**

- Reinigung der Dispergiereinheit durch Behandlung mit Kalklöser und Wasser
- Entfernung von Verschmutzungen im Verbindungsschlauch zur Küvette (Verwendung einer Bürste), bei stärkeren Verschmutzungen den Schlauch wechseln

**3.7 Hinweise für den Arbeitsschutz**

- Nicht direkt in der Laserstrahl oder sein Steulicht schauen!
- Organische Lösungsmittel müssen in einem Kanister gesammelt und separat entsorgt werden

**3.8 Gerätehersteller/Kontaktpartner**

Malvern Instruments GmbH

Rigipsstraße 19

71083 Herrenberg

Tel.: 07032/9777-0

Fax: 07032/77854

Kundenservice:

Herr Weber

Tel.: 03592/33020

Herr Severin

Tel.: 07032/977719

Applikation:

Herr Dr. Nitzsche

Tel.: 03592/33020

**3.9 Dokumentation**

- Speicherung der Rohdaten auf dem Server
- Ausdruck der ausgewerteten Messkurve als PDF-Datei und Archivierung auf Festplatte und Server

**4 Mitgeltende Dokumente**

- ISO 13320
- Diffraction Reference: Windows Sizer Referenz Handbuch, Fa. Malvern Instruments
- Reference Manual Mastersizer, Fa. Malvern Instruments
- Applying advanced particle science in industry & research, Fa. Malvern Instruments

## **Anhang 2.1.3**

### **Bestimmung der Schüttdichte**

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Schüttdichte von frei fließenden pulverförmigen bis körnigen Stoffen (Bindemittel, Abfälle, Füllstoffe, Granulate usw.) nach DIN ISO 697

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Nach dem Einfüllen der Untersuchungsprobe in einen genormten Trichter fließt diese durch das Entfernen einer Verschlussplatte unter festgelegten Bedingungen in einen Auffangbehälter mit bekanntem Volumen. Die Masse des im Auffangbehälter enthaltenen Probematerials wird durch Wägung bestimmt und aus dem Verhältnis von Probemasse- und -volumen die Schüttdichte berechnet.

### **3.2 Erforderliche Geräte und Materialien**

- Schüttdichteapparatur nach DN ISO 697, unterer Durchmesser des Auslauftrichters: 40 mm
- Analysenwaage mit Ablesegenauigkeit von 0,1 g oder besser
- Abstreifer, trockenes Tuch (z. B. Küchenpapier), Glasplatte

### **3.3 Durchführung der Messung**

- Bei der erstmaligen Inbetriebnahme der Apparatur sowie in festgelegten Abständen ist das Volumen des Auffangbehälters gemäß Abschnitt 8.1 der DIN ISO 697 zu kalibrieren
- Ermittlung des Leergewichtes des trockenen Auffangbehälters
- Trichterauslauf mit Hilfe der Verschlussplatte verschließen
- Probe homogenisieren und eventuelle Verklebungen durch vorsichtiges Schütteln und Drehen des Probebehälters beseitigen
- Einfüllen der Probe in den Trichter bis zum oberen Rand
- Verschlussplatte schnell entfernen und den Inhalt des Trichters in den Auffangbehälter ausfließen und überlaufen lassen
- Überstehendes Probematerial mit dem Abstreifer vorsichtig entfernen
- Außenwand des Auffangbehälters mit einem trockenen Tuch reinigen
- Wägung des Auffangbehälters mit dem Probematerial
- Wiederholung der Bestimmung mit noch unbenutztem Probematerial (Doppelbestimmung)

### **3.4 Versuchsauswertung**

Berechnung der Schüttdichte nach folgender Gleichung:

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V}$$

Hierin bedeuten:

- $m_0$             Masse des leeren Auffangbehälters in g  
 $m_1$             Masse des mit Probe gefüllten Auffangbehälters in g  
 $V$                 Volumen des Auffangbehälters in ml

### **3.5 Angabe des Ergebnisses**

Es wird der Mittelwert der beiden Bestimmungen auf 0,01 g/ml genau angegeben.

Die Differenz der beiden Einzelbestimmungen, die hintereinander von demselben Mitarbeiter durchgeführt wurden, sollte 5 % des Mittelwertes nicht überschreiten.

Nur bei völlig homogenen Proben ist die Angabe von 3 Nachkommastellen möglich.

### **3.6 Hinweise für den Arbeitsschutz**

Bestimmung der Schüttdichte bei staubfreisetzenden Materialien unter dem Abzug durchführen.

### **3.7 Gerätehersteller**

Fa. Jörg Margraf

August-Bebel-Str. 39 a

99706 Sondershausen

Tel.: 03632/50815

### **3.8 Dokumentation**

Aufzeichnung der Messergebnisse im Arbeitsbuch

## **4 Mitgeltende Dokumente**

DIN ISO 697

## **Anhang 2.1.4**

### **Bestimmung der Stampfdichte**

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Stampfdichte von trockenen faserigen, feinstkörnigen bis körnigen Stoffen (Bindemittel, Abfälle, Füllstoffe, Granulate usw.) mit dem Stampfvolumeter STAV 2003 in Anlehnung an DIN EN ISO 787-11.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Die zu untersuchende Probe bekannter Masse wird in einem Messzylinder mit Hilfe eines genormten Stampfvolumeters unter definierten Bedingungen gestampft und das Probenvolumen nach der Stampfung visuell abgelesen. Die Stampfdichte wird aus dem Verhältnis von Probemasse und Stampfvolumen berechnet.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften und Materialien**

- Stampfvolumeter STAV 2003, Engelsmann AG, einschließlich genormtem 250 ml Messzylinder
- Analysenwaage mit Ablesegenauigkeit von 0,01 g (z. B. Fa. Kern & Sohn, 510-37)
- Glaspulvertrichter

### **3.3 Durchführung der Messung**

In Abweichung von der DIN EN ISO 787-11 wird die Probe im Originalzustand eingesetzt, d. h. keine vorherige Trocknung bei 105 °C.

- Ermittlung des Leergewichtes vom trockenen Messzylinder
- Einfüllen von  $200 \pm 10$  ml des repräsentativen Probematerials unter Zuhilfenahme eines Pulvertrichters, dabei durch vorsichtiges Neigen und Drehen des Messzylinders um seine Längsachse sicherstellen, dass sich keine Hohlräume bilden
- Messzylinder mit Probe wiegen, leicht an den Messzylinder klopfen, um eine annähernd waagerechte Oberfläche der Probe zu erreichen
- Messzylinder in den Messzylinderhalter des Stampfvolumeters einsetzen und durch Aufsetzen der Verschlusskappe und Drehen nach rechts bis zum Einrasten am Fuß befestigen
- Stampfen mit 1250 Umdrehungen der Nockenwelle
- Ablesen des Volumens der gestampften Probe auf 1 ml genau



- Probe mit 1250 Umdrehungen der Nockenwelle weiterstampfen und gestampftes Volumen ablesen, beträgt der Volumenunterschied zur vorherigen Stampfung < 2 ml, so ist die Bestimmung beendet und das gestampfte Volumen ist zu notieren; anderenfalls ist die Stampfung in Stufen von 1250 Umdrehungen der Nockenwelle solange fortzusetzen, bis der Unterschied < 2 ml beträgt
- Sollten sich die Ergebnisse zweier aufeinander folgender Stampfungen um mehr als 10 ml unterscheiden, ist die gesamte Durchführung zu wiederholen
- Messzylinder reinigen
- Wiederholung der Bestimmung mit noch ungestampfter Probe (Doppelbestimmung)

### 3.4 Versuchsauswertung

Berechnung des Stampfvolumens nach folgender Gleichung:

$$v_t = \frac{V}{(m_1 - m_0)} \cdot 100$$

Berechnung der Stampfdichte nach folgender Gleichung:

$$\rho_t = \frac{100}{v_t} = \frac{m_1 - m_0}{V}$$

Hierin bedeuten:

$m_0$	Masse des leeren Messzylinders in g
$m_1$	Masse von Messzylinder und Probe in g
$V$	Volumen der Probe nach dem Stampfen in ml (Endwert)
$v_t$	Stampfvolumen in ml/100 g des Stoffes
$\rho_t$	Stampfdichte in g/ml

### 3.5 Angabe des Ergebnisses

Es wird der Mittelwert der beiden Bestimmungen auf 0,01 g/ml genau angegeben.

### 3.6 Wartung

Keine Schmiermittel (Öl, Fett, Graphit) an den Führungsstempel bringen, da ansonsten falsche Messergebnisse erzielt werden.

**3.7 Hinweise für den Arbeitsschutz**

Vor Beginn von erforderlichen Wartungs- und Reinigungsarbeiten den Netzstecker ziehen!

**3.8 Gerätehersteller/Kontaktpartner**

J. Engelsmann AG

Frankenthaler Straße 137-141

67059 Ludwigshafen

Tel.: 0621/59002-0

Technischer Sachbearbeiter: Herr Zimmer

Tel.: 0621/5900229

**3.9 Dokumentation**

Aufzeichnung der Messergebnisse im Arbeitsbuch

**4 Mitgeltende Dokumente**

- DIN EN ISO 787-11
- Betriebs- und Wartungsanleitung Stampfvolumeter STAV 2003

## **Anhang 2.1.5**

### **Bestimmung der Reindichte**

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Reindichte von Feststoffen (z. B. Abfällen, Bindemitteln, Zuschlagstoffen) im Ultrapycnometer 1000T der Fa. Quantachrome entsprechend DIN 66137-2.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Das Messprinzip beruht auf der Anwendung des Boyle-Mariotteschen Gesetzes, nach dem für eine definierte Gasmenge das Produkt aus Gasvolumen und Gasdruck bei konstanter Temperatur eine konstante Größe ist. Die konkreten Berechnungsgleichungen für das Ultrapycnometer 1000T sind der Bedienungsanleitung des Gerätes (siehe Abschnitt 1: Theorie) zu entnehmen.

Durch die Verwendung von Helium als Messgas sind auch die kleinsten Poren des Feststoffes bis in den 0,1nm-Bereich zugänglich.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften und Hilfsmittel**

- Ultrapycnometer 1000T, Fa. Quantachrome einschließlich Kalibrierkugeln
- Thermostat DC3, Fa. Haake
- PC, Drucker
- Messgas: Helium, Qualität 5.0 (Druckgasflasche)
- Analysenwaage BP 210D-OCE, Fa. Sartorius
- Wärmeschrank UT 6060 bzw. UT 6200, Fa. Heraeus
- Exsikkator, gefüllt mit Blaugel
- Labor-Mörsermühle „pulverisette 2“, Fa. Fritsch bzw. Mörserschale mit Pistill
- Aluminiumschalen, Spatel

### **3.3 Probevorbereitung**

- Erforderliches Probenvolumen (richtet sich nach der Größe der vorgesehenen Probenzelle und der Körnigkeit der Probe) bei 105 °C, gegebenenfalls auch bei niedrigeren Temperaturen (z. B. 60 °C) im Wärmeschrank bis zur Massekonstanz trocknen und im Exsikkator abkühlen lassen bzw. Verwendung der entsprechend Prüfanweisung QM75PA309EVT oder QM75PA310EVT erhaltenen trockenen Proben

- Zerkleinerung der getrockneten Probe auf < 0,5 mm, möglichst mit der Labor-Mörsermühle der Fa. Fritsch
- Zerkleinerte Probe zur Vermeidung einer erneuten Feuchtigkeitsaufnahme möglichst bald zur Messung einsetzen oder bei Lagerung im Exsikkator vor der Messung im Wärmeschrank nochmals kurz nachtrocknen

### 3.4 Vorbereitung der Messung

- Ultrapycnometer und Thermostat vor Messbeginn mindestens 1 h laufen lassen, am Besten bleibt das Ultrapycnometer stets im angeschalteten Zustand und nur der Thermostat wird zugeschaltet
- Messtemperatur von 20 °C wird durch Thermostatisierung konstant gehalten; am Thermostaten ist dazu in Abhängigkeit von der Raumtemperatur eine Temperatur von ca. 17,5 °C einzustellen
- Öffnen der Heliumflasche, Druckeinstellung auf 1,5 bar
- PC und Drucker einschalten
- Starten des Programms C:\ultrapyc\pyc2pc.exe am PC
- Eingabe der Probebezeichnung
  - A = Datum
  - B = Bearbeiter
  - C = Dateiname (z. B. JJMMNr.pyc; 0911410N.pyc)
  - D = Probebezeichnung
  - E = Kommentar
- Zur Übertragung der Ergebnisdatei vom Ultrapycnometer zum PC muss die jeweilige Messung beendet sein (automatischer Ausdruck der Messergebnisse ist erfolgt)
  - F = Uplad Data (zuerst am Computer „ENTER“, dann am Ultrapycnometer „↓“ drücken
  - Speicherung der Daten

### Kalibrierung des Referenzvolumens $V_{\text{added}}$ ( $V_a$ )

- Durchführung weniger häufig
- Kalibrierung des großen Referenzvolumens  $V_a$  mit der großen Probenzelle und allen 3 Kalibrierkugeln (1 große und 2 kleine Kugeln) oder Kalibrierung des kleinen Referenzvolumens  $V_a$  mit der kleinen Zelle, dem zugehörigen Adapter sowie der kleinen Kugel
- Im Hauptmenü des Ultrapycnometers „2“ (Calibrate) anwählen
- [Calibration Mode]: „1“ ( $V_{\text{added}}$ ) wählen
- [ $V_{\text{added}}$  size]: entsprechende Zelle auswählen:
  - „Large“ = große Probenzelle
  - „Small“ = kleine Probenzelle

- [ENTER] → [V<sub>a</sub> Calibration]: Eingabe des Volumens der entsprechenden Kalibrierkugeln:  
70,6786 cm<sup>3</sup> (große Probenzelle)  
7,0686 cm<sup>3</sup> (kleine Probenzelle)
- [ENTER] → [Start Blank Run]: „ENTER“ → Start der Leer-Messung (leere Zelle dicht verschließen)
- [Start Sphere Run] → Zelle öffnen, entsprechende Kalibrierkugel einfüllen (aufbewahrt im Vorratsfach, nicht direkt mit den Händen berühren), Zelle verschließen: „ENTER“
- [V<sub>a</sub> completed] → Anzeige des automatisch gespeicherten Referenzvolumens durch Drücken von „↓“
- Rückkehr ins Hauptmenü durch Drücken von „RESET“

### Kalibrierung des Zellenvolumens V<sub>c</sub>

- Die Einsatzkalibrierung des Gerätes und die Überprüfung der Kalibrierung bei nicht plausiblen Ergebnissen erfolgt jeweils mit Aluminiumnadeln (Reinheit > 99 %) als Probe. Weicht die ermittelte Reindichte vom Toleranzbereich 2,693 bis 2,708 g/cm<sup>3</sup> ab, ist eine Kalibrierung des Zellenvolumens V<sub>c</sub> durch Messen einer Kalibrierkugel (deren Volumen so nah wie möglich am Probevolumen liegen sollte) erforderlich. Anschließend ist der Erfolg der Kalibrierung durch das erneute Messen der Aluminiumnadeln nachzuweisen bzw. die Kalibrierung zu wiederholen.
- V<sub>c</sub> ist gleichfalls nach jeder Kalibrierung von V<sub>a</sub> zu kalibrieren
- Es stehen 3 Zellen mit unterschiedlichem Volumen zu Verfügung:
  - große Zelle: V = ca. 135 cm<sup>3</sup> ( 3 Kalibrierkugeln), V<sub>a</sub> für große Probenzelle kalibriert
  - mittlere Zelle: V = ca. 50 cm<sup>3</sup> (1 Kalibrierkugel), V<sub>a</sub> für große Probenzelle kalibriert
  - kleine Zelle: V = ca. 10 cm<sup>3</sup> (1 Kalibrierkugel), V<sub>a</sub> für kleine Probenzelle kalibriert
- Im Hauptmenü des Ultrapycnometers „2“ (Calibrate) anwählen
- [Calibration Mode]: „2“ (V<sub>cell</sub>) wählen → [V<sub>c</sub> Calibration]: „Size of cell“ eingeben:
  - 1 = große Probenzelle, 2 = mittlere Probenzelle, 3 = kleine Probenzelle, „ENTER“
- [V<sub>c</sub> Calibration]: „Cal Volume“ eingeben:  

1 = 70,6786	2 = 28,9287	3 = 7,0686
-------------	-------------	------------
- [V<sub>c</sub> Calibration]: „2“ (Multi Run) → „ENTER“
- [Multiple Run Mode]: „Enter max. Runs.“ → 10 (maximale Anzahl der Messungen) → „ENTER“
- [Multiple Run Mode]: „Enter % Dev.“ → 0,001 (zulässige Abweichung) → „ENTER“
- [Print at end of run?]: „1“ (Yes)
- [V<sub>c</sub> Calibration]: „Press Enter to start“ → „ENTER“
- Anzeige [V<sub>c</sub> completed] erscheint nach der letzten Messung

- Nach Beendigung der Kalibrierung verwendete Kalibrierkugel zur Kontrolle als Probe messen, bei zu großer Abweichung des Ist- vom Sollvolumen Kalibrierung wiederholen

### **3.5 Durchführung der Messung**

- Wahl der Probenzelle richtet sich nach dem zu Verfügung stehenden Probevolumen, sie sollte mit dem leicht gestampften Pulver möglichst voll gefüllt werden (bis etwa 3 mm unter den oberen Rand)
- Standardzelle mittel (2) mit dem vorbereiteten Probematerial füllen und Probemasse [g] auf 4 Stellen nach dem Komma ermitteln
- Probenzelle einsetzen und mit Deckel dicht verschließen, Markierung muss übereinstimmen
- Im Hauptmenü 1 „Run“ wählen
- [Run Mode]: „Size of Cell“: 1 = groß 2 = mittel 3 = klein → „2“ als Standard auswählen
- [Run Mode]: „Weight“: Probemasse in [g] eingeben → [ENTER]
- [Run Mode]: „2“ (Multi Run)
- [Multiple Run Mode]: „Enter Max. Runs:“ im Bereich von 5 bis 100 beliebig wählbar; für die meisten Proben sind 25 Messungen ausreichend
- [Multiple Run Mode]: „Enter % Dev:“ 0,01
- [Print at End of Run]: „1“ (Yes)
- [Enter Purge Mode]: „1“(Flow), Spülmodus „1“ min → [ENTER]
- [Press ENTER to Start]: → [ENTER] → Messablauf beginnt
- nach Beendigung des Messvorganges erscheint [Run Completed]: → Ausdruck der Messergebnisse erfolgt automatisch
- Speichern der Ergebnisse auf PC entsprechend Abschnitt 3.4 (Vorbereitung der Messung)
- Schließen des Programmes, F10
- Heliumflasche schließen, Thermostat ausschalten, Ultrapycnometer bleibt im Regelfall an
- Herausnehmen und Entleeren der Probenzelle, Säuberung mit trockenem Tuch

#### Hinweise:

- Für sehr leichte Materialien sollte die Probenzelle mit Deckel verwendet werden, dafür ist zunächst die Kalibrierung im Modus [ $V_c$  Calibration] durchzuführen
- Für Proben, bei denen während der Messung Oberflächenverunreinigungen durch das Spülgas ausgetragen werden, empfiehlt sich die Ermittlung und Eingabe der Probemasse nach der Messung

### **3.6 Angabe des Ergebnisses**

Die Reindichte wird in [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ] mit 3 Nachkommastellen angegeben.



### **3.7 Reinigung/Wartung**

- Probenzelle zur Vermeidung von Verschmutzungen und von Verunreinigungen des Systems durch Luftfeuchtigkeit auch geschlossen halten, wenn das Gerät nicht in Betrieb ist
- Verschmutzungen an den Kontaktflächen zwischen Probenzelle und Deckel führen zu Messfehlern, deshalb stets auf Sauberkeit achten
- Gummiring ab und zu mit Siliconfett einreiben

### **3.8 Hinweise für den Arbeitsschutz**

- Druckgasflasche mit Helium gegen Umfallen sichern
- Vor dem Öffnen der Druckgasflasche Anschlüsse auf Dichtheit zu prüfen

### **3.9 Kontaktpartner/Hersteller**

Quantachrome GmbH

Rudolf-Diesel-Str. 12

85233 Odelzhausen

Tel.: 08134/9324-0

Fax: 08134/9324-25

Ansprechpartner Applikation:

Herr Dr. Thommes

Tel.: 08134/9324-66

### **3.10 Dokumentation**

- Ausdruck der Messergebnisse und Archivierung
- Speicherung der Messergebnisse auf Festplatte und Server

## **4 Mitgeltende Dokumente**

- DIN 66137-2
- Bedienungsanleitung Ultrapycnometer
- Kurzbedienungsanleitung Thermostaten DC3, DL3 oder DC5



## **Anhang 2.1.6**

### Bestimmung der Rohdichte

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Rohdichte von Feststoffen (trockene, stückige, formstabile Probekörper) mit einer Mindestkorngröße von 2 mm im GeoPyc 1360 der Fa. micromeritics.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Die Probe wird in eine Schüttung des frei fließenden Mediums DryFlo gegeben, das sich um die Probe herum verteilt und durch die Bewegung eines Kolbens bis zur dichtesten Packung verdichtet wird. Aus der Kolbenvorschubbewegung wird das Volumen der Packung aus Probe und DryFlow bestimmt. Das Volumen des eingesetzten DryFlo's wird durch eine Blankmessung ermittelt. Die Differenz beider Messungen ergibt das Volumen der untersuchten Probe, aus dem unter Einbeziehung der Probemasse die Rohdichte berechnet wird.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften und Materialien**

- Geopyc 1360, Fa. micromeritics mit Messzelle  $\varnothing$  50,8 mm
- DryFlo (Glaskügelchen  $< 0,5$  mm mit geringem Graphitüberzug als Schmiermittel)
- Analysenwaage mit Ablesegenauigkeit von 0,01 g
- Sieb 500  $\mu$ m zur Abtrennung des DryFlo's von der Probe
- Pinsel, Papier

### **3.3 Probevolumen und -beschaffenheit**

- Bei Einsatz der Messzelle mit  $\varnothing$  50,8 mm sollte das Probevolumen zwischen 13 und 26 cm<sup>3</sup> betragen (da das Probevolumen mindestens 25 bis 33 % des gesamten verfestigten Pulverbettes ausmachen sollte)
- Krümelige Partikel, die an der Probeoberfläche anhaften, müssen vor dem Wiegen durch vorsichtiges Abpinseln entfernt werden
- Die Länge des Pulverbettes sollte bei der Messzelle mit  $\varnothing$  50,8 mm 60 mm nicht überschreiten

### 3.4 Durchführung der Messung

- Geopyc 1360 und Drucker einschalten, es ist keine Warmlaufphase bis zum Messbeginn notwendig
- Probe vorsichtig in die Glaszelle einlegen, Kolben bis zur Probe herunterdrücken und Kolbenstellung auf dem Glas markieren, Probe wieder entfernen
- Werden Proben von vergleichbarer Dichte und Volumen nacheinander gemessen, kann mit einem mittleren Volumen an DryFlo gearbeitet werden und der Markierungsschritt entfällt
- Probemasse bestimmen
- DryFlo (etwa 30 bis 35 g) mit Hilfe eines Trichters bis zur Markierung einfüllen und Kolben einführen
- Einbau in das Gerät, dabei Glaszelle und Kolben mit einer Hand festhalten und zunächst die Glaszelle an die linke Scheibe anschrauben, anschließend Kolben vorsichtig herausziehen und an der rechten Seite anschrauben
- Durchführung der Blankmessung über folgende Tastatureingaben:
  - **2nd** (zur Umschaltung auf obere Tastenbelegung)
  - **Analyze** (Taste 1)
  - Falls nicht bereits „Sample“ im Display steht, mit F4-Taste aktivieren, bestätigen
  - Eingabe von: Probennummer (Sample ID), Kunde (Customer ID), Bediener (Operator ID), Probemasse (Sample weight) und Reindichte (Absolute density, wenn nicht vorliegend, dann 0 eingeben)
  - Als Blank Data Source **Run blank now** eingeben
  - Eingeben der Messparameter: Zahl der Messungen (Cycles), Verdichtungskraft (Consolidation force) und Umrechnungsfaktor (Conversion factor), für Standardmessungen mit 10 Cycles und 145 N Consolidation force arbeiten, Wahl des Conversion factors entsprechend Probegeometrie
  - Start der Blankmessung mit **Enter**
- Erscheint auf dem Display die Anzeige „Messung beendet“ die Messzelle in umgekehrter Reihenfolge ausbauen, den Kolben vorsichtig hinausziehen und aufrecht hinstellen
- Probe ohne Materialverlust zum DryFlo hinzufügen, Glaszelle am oberen Rand und an der Innenseite mit Papier abwischen, Kolben einführen und Probe durch vorsichtiges Bewegen der Messzelle etwa mittig in das DryFlo einbetten
- Einbau der Messzelle in das GeoPyc wie beschrieben
- Start der Messung mit **Enter**

- Nach Beendigung der Messung Ausdruck des Ergebnisses mit
  - **2 nd**
  - **Print**
  - **Enter**
- Ausbau der Messzelle wie oben angegeben, nur in umgekehrter Reihenfolge, Entfernung des Kolbens
- Probe aus DryFlo entfernen, Feintrennung über Sieb
- Reinigung der Messzelle mittels Pinsel
- Nicht verunreinigtes DryFlo kann nach Lufttrocknung wieder verwendet werden

### **3.5 Bestimmung des Umrechnungsfaktors (Conversion factor)**

Über den Umrechnungsfaktor wird das nicht ideale Verhalten des DryFlo im Vergleich zu Flüssigkeiten korrigiert. Da der Umrechnungsfaktor abhängig von der Form und Größe sowie der Oberflächenstruktur der Probe ist, sollte er zur Erhöhung der Richtigkeit der Messung an Messobjekten mit bekanntem Volumen bestimmt werden, deren Größe und Gestalt der zu untersuchenden Probe möglichst nahe kommt und die sich hinsichtlich Form und Masse stabil verhalten.

Die Bestimmung des Umrechnungsfaktors wird am Beispiel einer kugelförmigen Probe wie folgt durchgeführt:

- Bestimmung der Rohdichte einer Porzellankugel mit einem Volumen von ca. 13,2 cm<sup>3</sup> im Ultracycrometer 1000T der Fa. Quantachrome
- Durchführung der Kalibration wie auf Seite 3 der Bedienungsanleitung/Kurzeinführung für das Rohdichtemessgerät GeoPyc 1360 beschrieben
- Kontrolle der Richtigkeit der Kalibration über die Volumenmessung der Porzellankugel

### **3.6 Angabe des Ergebnisses**

Die erhaltene Rohdichte wird im Regelfall mit 2 Nachkommastellen angegeben. Nur bei völlig homogenen Proben ist die Angabe von 3 Nachkommastellen möglich.

### **3.7 Hinweise für den Arbeitsschutz**

Keine bei sachgemäßem Umgang

**3.8 Gerätehersteller/Kontaktpartner**

micromeritics GmbH

Erfststr. 54

41238 Mönchengladbach

Tel.: 02166/98708-0

Kundendienst: Herr Eckert

Tel.: 02166/9870814

Herr Zappe

Tel.: 02166/9870811

Applikation: Herr Dr. Metz

Tel.: 02166/987080

**3.9 Dokumentation**

Ausdruck der Messdaten und Archivierung

**4 Mitgeltende Dokumente**

- Operator's Manual GeoPyc 1360
- Bedienungsanleitung/Kurzeinführung Rohdichtemessgerät GeoPyc 1360

## **Anhang 2.1.7**

Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstände

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Quantitative Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes von Schlämmen und Schlammprodukten entsprechend DIN EN 12880 (früher DIN 38414, Teil 2). Das Verfahren ist neben flüssigen, pastösen oder festen Schlämmen auch auf Abfallproben anwendbar.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Eine repräsentative Probe des zu untersuchenden Materials wird in einem Wärmeschrank bei  $105 \pm 5$  °C bis zur Massekonstanz getrocknet.

Die massenbezogenen Werte für den Trockenrückstand und den Wassergehalt werden aus der Differenz der Masse vor und nach der Trocknung errechnet.

### **3.2 Erforderliche Geräte und Materialien**

- Wärmeschrank UT 6060 bzw. UT 6200 der Fa. Heraeus
- Analysenwaage BP 210D-OCE, Fa. Sartorius
- Aluminiumschalen, Bodendurchmesser 80 mm
- Spatel
- Exsikkator, gefüllt mit Blaugel

### **3.3 Durchführung der Messung**

- Aluminiumschale im Wärmeschrank bei  $(105 \pm 5)$  °C mindestens 30 min trocknen und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur im Exsikkator auf 1 mg wiegen ( $m_a$ )
- Einwiegen der Untersuchungsprobe in die Aluminiumschale ( $m_b$ ), so dass die erhaltene Trockenmasse wenigstens 5 g beträgt
- Probe im Wärmeschrank bei  $(105 \pm 5)$  °C solange trocknen (vorzugsweise über Nacht), bis der Rückstand trocken erscheint
- Getrocknete Probe im Exsikkator über Blaugel auf Raumtemperatur abkühlen lassen
- Auswaage von Aluminiumschale mit Probe ( $m_c$ )
- Probe nochmals für eine Stunde im Wärmeschrank trocknen, im Exsikkator abkühlen lassen und auswiegen

- Die Masse des Trockenrückstandes ( $m_c - m_a$ ) wird als konstant angesehen, wenn sie nach der zweiten Trocknung nicht um mehr als 2 mg von der Masse nach der ersten Trocknung abweicht
- Anderenfalls ist die Trocknung zu wiederholen, bis Massekonstanz erreicht ist; sollte sich auch nach dem dritten Trocknungsversuch kein konstanter Wert ergeben, so ist der Wert anzugeben, der nach mindestens 12 h bestimmt wurde; dies ist im Prüfbericht zu vermerken

**Hinweis:**

Um zu verhindern, dass die Untersuchungsprobe während des Abkühlens im Exsikkator erneut Feuchtigkeit aufnimmt, muss das Kieselgel bei beginnender Rosafärbung im Wärmeschrank bei 120 °C regeneriert werden.

**3.4 Versuchsauswertung**

Der Trockenrückstand der Untersuchungsprobe wird wie folgt berechnet:

$$w_{dr} = \frac{(m_c - m_a)}{(m_b - m_a)} * f$$

Der Wassergehalt derselben Probe berechnet sich nach:

$$w_w = \frac{(m_b - m_c)}{(m_b - m_a)} * f$$

Hierin bedeuten:

$w_{dr}$	Trockenrückstand der Probe, in % oder g/kg
$w_w$	Wassergehalt der Probe, in % oder g/kg
$m_a$	Masse der leeren Aluminiumschale, in g
$m_b$	Masse der Aluminiumschale mit der feuchten Untersuchungsprobe, in g
$m_c$	Masse der Aluminiumschale mit der Trockenmasse, in g
$f$	Faktor zur Umrechnung: $f = 100 \%$ oder $f = 1.000 \text{ g/kg}$



### 3.5 Angabe des Ergebnisses

Die Werte sind auf 0,1 % oder auf 1 g/kg zu runden.

### 3.6 Hinweise für den Arbeitsschutz

- Vorsicht im Umgang mit den heißen Aluminiumschalen
- Allmähliches Belüften des Exsikkators durch langsames Öffnen des Kegelhahnes

### 3.7 Dokumentation

Aufzeichnung der Prüfergebnisse im Arbeitsbuch

## 4 Mitgeltende Dokumente

- DIN EN 12880
- Heraeus INSTRUMENTS, Betriebsanleitung für Wärmeschränke und Umluft-Trockenschränke der Baureihe 6000
- Heraeus INSTRUMENTS, Beiblatt zur Betriebsanleitung Labor-Wärmeschränke BR 6000, Temperaturregler KELVITRON T

## **Anhang 2.1.8**

### Siebanalyse von Düngemitteln (Granulaten)

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der Korngrößenverteilung von festen Düngemitteln durch Siebanalyse (trocken) mit Sieben von Nennöffnungsweiten zwischen 100 µm und 5,6 mm nach DIN EN 1235.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Verfahrensprinzip**

Die zu untersuchende Düngemittelprobe wird mit einem oder mehreren Analysensieben mit Hilfe einer Schwingsiebmaschine trocken gesiebt.

### **3.2 Erforderliche Gerätschaften**

- Analysensiebe mit Stahldrahtgewebe (Edelstahl) nach DIN ISO 3310-1 üblicherweise nach der Hauptreihe R 20/3 mit einem Durchmesser von 200 mm
- Deckel und Auffangbehältnis für die Siebe mit entsprechendem Durchmesser
- Waage, geeignet zum Wägen auf 0,1 g oder besser
- Vibrations-Siebmaschine „analysette 3“, Fa. Fritsch bzw. „AS 200 digit“, Kurt Retsch GmbH
- Stoppuhr bzw. „Timer-Abschaltung“ der Siebmaschine
- weiche Reinigungsbürste, Haarpinsel
- Ultraschallbad für die Siebreinigung

### **3.3 Probe- und Versuchsvorbereitung**

- Die Probe ist durch geeignete Probeteilung auf die zur Siebanalyse benötigte Menge zu verkleinern
- Die benötigte Probemenge ist abhängig von der überwiegenden Korngrößenfraktion der Untersuchungsprobe und sollte ungefähr dem in der nachfolgenden Auflistung angegebenen Volumen für das Sieb entsprechen, dessen Nennöffnungsweite der überwiegenden Korngrößenfraktion der Probe entspricht
- Die empfohlenen Aufgabemengen für Siebungen im Bereich von 5,6 bis 0,25 mm betragen:

<u>Nennöffnungsweite</u>	<u>Empfohlenes Volumen des Aufgabeguts</u>
5,6 mm	400 cm <sup>3</sup>
4,0 mm	350 cm <sup>3</sup>
2,8 mm	240 cm <sup>3</sup>
2,0 mm	200 cm <sup>3</sup>
1,4 mm	160 cm <sup>3</sup>
1,0 mm	140 cm <sup>3</sup>
0,5 mm	100 cm <sup>3</sup>
0,355 mm	80 cm <sup>3</sup>
0,25 mm	70 cm <sup>3</sup>

- Das maximal zulässige Höchstvolumen, das nach Beendigung der Siebung auf dem entsprechenden Sieb verbleiben darf, entspricht dem halben empfohlenen Aufgabevolumen
- Die Zusammenstellung der Siebe erfolgt üblicherweise nach der Hauptreihe R 20/3 (siehe DIN ISO 3310-1), wobei maximal sieben Siebe ausgewählt werden dürfen
- Die Auswahl der Siebe ist so zu treffen, dass die Nennöffnungsweiten den erwarteten Korngrößenbereich abdecken
- Die ausgewählten Siebe werden in aufsteigender Reihenfolge der Öffnungsweiten auf das Auffangbehältnis gesetzt

### **3.4 Versuchsdurchführung**

- Untersuchungsprobe auf 0,1 g wiegen, auf das obere Sieb geben und Deckel schließen
- Zusammengesetzten Siebsatz auf der Siebmaschine mit Hilfe der seitlichen Spannriemen und der Rändelschrauben (Fa. Fritsch) bzw. der Spannschrauben (Fa. Retsch) befestigen
- Die Dauer der Siebung beträgt 10 Minuten, wobei die Amplitude der Siebmaschine der Aufgabemenge angepasst werden muss (Normaleinstellung: 1 mm Amplitude, permanent)
- Es ist dabei sicher zu stellen, dass das Siebgut während der Siebung genügend aufgelockert wird
- Nach Ablauf der Siebzeit sind die auf den Sieben verbliebenen Massen sowie die Masse im Auffangbehältnis durch Wägung auf mindestens 0,1 g genau zu bestimmen
- Sind die Massen der Siebe und des Auffangbehältnisses bekannt, so kann die Massenermittlung durch einfaches Rückwiegen der mit den Rückstandsfraktionen beladenen Siebe und des Auffangbehältnisses erfolgen
- Partikel, die in den Maschen des Siebes festgehalten werden, dürfen durch Bürsten (mit einer weichen Bürste) der Rückseite des Siebes entfernt werden
- Es sind mindestens zwei Untersuchungen an verschiedenen Untersuchungsproben, die aus derselben Ausgangsprobe erhalten wurden, durchzuführen

### **3.5 Versuchsauswertung**

- Die auf den Sieben und im Auffangbehälter verbliebenen Massen werden zur Kontrolle addiert, wobei die Abweichung der Summe von der Einwaage der Untersuchungsprobe nicht mehr als 1 % betragen darf
- Ist die Abweichung größer, muss die Siebanalyse wiederholt werden
- Jede Siebfraction ist als Prozentsatz der Gesamtmasse (Summe der Einzelfractionen) zu berechnen

### **3.6 Angabe des Ergebnisses**

- Bezugsbasis für die Berechnungen ist die Summe der Auswaagen
- Bestimmung der Korngrößenverteilung durch Angabe der prozentualen Masseanteile, die auf den Sieben zurückgeblieben sind (Rückstandsmasseanteile)
- Angabe des kumulativen Siebdurchgangs (Durchgangskurve)
- Berechnung des massenbezogenen mittleren Durchmessers ( $d_{50}$ -Wert)
- Die Berechnung der Masseanteile von Siebdurchgang und -rückstand sowie des  $d_{50}$ -wertes erfolgt per Computerprogramm, indem die Massen der Siebrückstände in das Berechnungs- und Ergebnisblatt „Dichteparameter und Siebanalyse Salz“ (siehe Anlage) eingetragen werden
- Die Masseanteile von Siebdurchgang- und Siebrückstand werden auf 0,1 % gerundet angegeben

### **3.7 Reinigung/Wartung**

- Die Reinigung der Siebe muss mit großer Sorgfalt durchgeführt werden, um Beschädigungen der Siebmaschen zu vermeiden
- In Sieböffnungen festsitzende Partikel sind zu entfernen, indem das Sieb umgedreht und auf einer geeigneten Unterlage vorsichtig aufgestoßen bzw. an den Rahmen geklopft wird
- Bei Nennöffnungsweiten > 1 mm kann Klemmkorn mit einem spitzen Gegenstand vorsichtig von der Unterseite des Siebbodens herausgestoßen werden
- Bei Sieben mit Nennöffnungsweiten von ca. 0,2 bis 1 mm kann das Herauslösen von Klemmkorn durch kreisende Bewegungen mit einem weichen Haarpinsel unterstützt werden
- Siebe mit Nennöffnungsweiten < 0,2 mm dürfen prinzipiell nur im Ultraschallbad in einer geeigneten Flüssigkeit gereinigt werden
- Die Trocknung der Siebe darf bei Temperaturen bis ca. 80 °C erfolgen, die Trocknungszeit kann durch Spülen der Siebe mit Alkohol verkürzt werden
- Nach dem Reinigen und Trocknen ist jeder Siebboden durch Augenschein (Prüfung im Durchlicht) auf Beschädigungen und Sauberkeit zu untersuchen

### **3.8 Hinweise für den Arbeitsschutz**

Siebmaschine nur mit fest fixierten Sieben in Betrieb nehmen!

### **3.9 Kontaktpartner/Hersteller**

Fritsch GmbH

Laborgerätebau

Industriestraße 8

55743 Idar-Oberstein

Tel.: 06784/700; Fax.: 06784/70-11

Kontaktpartner:

Dipl.-Chem. W. Hopfe

Zum Heidenberg 6

07407 Rudolstadt

Tel.: 03672/410202

Kurt Retsch GmbH & Co. KG

Rheinische Str. 36

42781 Haan

Tel.: 02129/5561, Fax 02129/8702

### **3.10 Dokumentation**

- Aufzeichnung Prüfergebnisse im Arbeitsbuch
- Übertragung der Prüfergebnisse in das Ergebnisprotokoll „Dichteparameter und Siebanalyse Salz“ (QM75FB315EVT) und Speicherung auf Festplatte und Server

## **4 Mitgeltende Dokumente**

- DIN EN 1235
- DIN ISO 3310-1
- Betriebsanleitung Vibrations-Siebmaschine „analysette 3“, Fa. Fritsch GmbH
- Bedienungsanleitung Analysensiebmaschine AS 200, Kurt Retsch GmbH & Co. KG

## **Anhang 2.1.9**

### **Bestimmung der statischen Einzelkornfestigkeit**

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

Bestimmung der statischen Einzelkornfestigkeit von Düngemittelgranulaten und anderen Granulaten mit dem ERICHSEN Zug- und Druckkraftmesser bzw. dem ERICHSEN Physimeter

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Probematerial**

Die Untersuchungsprobe wird einer Prüfsiebung nach DIN EN 1235 unterzogen. Von der für die Bestimmung vorgesehenen Siebfraktion (bei Düngemittelgranulaten 2,0 - 3,15 mm) werden die Körner (Klemmkorn), welche in den Maschen des unteren Prüfsiebes (2 mm) hängen bleiben, zur Messung herangezogen. In Ausnahmefällen werden die Granalien von 2 - 3,15 mm verwendet, die durch das 2,5-mm-Prüfsieb leicht hindurch fallen.

Es werden mindestens 20 Körner (Granalien) mit möglichst gleichmäßiger (bei Pressgranulaten kubischer) Form ausgewählt, die in allen drei Raumrichtungen eine ähnliche Längenausdehnung besitzen. Die ausgewählten Körner werden in einem dicht abschließenden Behälter aufbewahrt.

In Ausnahmefällen und bei Probemangel kann die Messung auch mit 10 Körnern durchgeführt werden.

### **3.2 Geräte**

- ERICHSEN mechanischer Druckkraftmesser oder ERICHSEN Physimeter  
Messbereich 0 - 100 N (100 % Überlast), Fehler:  $\pm 0,5$  N
- Pinzette
- Pinsel
- Prüfsiebe 4,0 / 3,15 / 2,0 / 1,0 mm oder nach Anforderung
- Vibrationssiebmaschine

### **3.3 Durchführung der Messung**

#### Messung mit dem ERICHSEN Druckkraftmesser.

Vor Beginn der Messungen ist der Nullpunkt an der Drehskala zu kontrollieren und einzustellen.

Vor jeder Einzelmessung ist der rote Schleppzeiger des Messinstrumentes auf „0“ zu stellen.

Die ausgewählten Körner werden mit der Pinzette auf der ebenen Unterlage des Kraftmessers platziert. Das Kraftmessinstrument ist dabei an einem Stativ in vertikaler Richtung bewegbar



angebracht. Die Prüfkraft wird mit der abgeflachten Spitze des Messinstrumentes, die eine Kreisfläche mit  $A = 1,5 \text{ mm}^2$  darstellt, auf einer horizontalen Fläche des zu prüfenden Granulat-kornes aufgebracht und kontinuierlich bis zum Bruch des Kornes gesteigert. Die Bruchkraft wird durch den Schleppzeiger des Messinstrumentes angezeigt.

Messung mit dem ERICHSEN Physimeter:

Nach Einschalten des Gerätes (linke Taste) und der Beleuchtung wird mit der mittleren Taste der momentane Messwert auf „0“ gesetzt. Die rechte Taste wird länger als 1 s gedrückt und damit die eventuell gespeicherten Spitzenwerte gelöscht.

Die ausgewählten Körner werden mit der Pinzette auf der ebenen Unterlage des Physimeters platziert. Das Messinstrument ist dabei an einem Stativ in vertikaler Richtung bewegbar angebracht. Die Prüfkraft wird mit der abgeflachten Spitze des Messinstrumentes, die eine Kreisfläche mit  $A = 1,5 \text{ mm}^2$  darstellt, auf einer horizontalen Fläche des zu prüfenden Granulat-kornes aufgebracht und kontinuierlich bis zum Bruch des Kornes gesteigert. Die obere Anzeige zeigt den jeweiligen Momentanwert der Kraft an. In der unteren Anzeige ist der Spitzenwert der Messung abzulesen und ins Messprotokoll einzutragen. Dabei ist darauf zu achten, dass neben der Anzeige ein Pfeil nach unten (↓) zeigt und der Messwert negativ ist (Druckkraft wird hier negativ dargestellt). Ein kurzer Druck auf die rechte Taste schaltet von ↑ auf ↓ um. Nach jeder Einzelmessung wird durch Drücken der rechten Taste länger als 1 s der Spitzenwert wieder auf „0“ gestellt.

### 3.4 Auswertung

Wegen der zu erwartenden starken Streuung der Messwerte müssen mindestens 20 Werte (bei Probemangel auch 10 Messwerte) zur Mittelwertbildung herangezogen werden.

Messwerte  $x_i$  [N]

Anzahl der Messungen  $n_i$

Endwert [N]

Angabe der Werte [N] auf 1 N genau

#### 3.4.1 Eliminieren der Ausreißer

Mittelwert

$$\bar{x} = x_i / n$$

Berechnen des Wertes  $p$  (37,5 % des Mittelwertes)  $p = \bar{x} * 0,375$

Bilden der Differenz  $\bar{x} - p$

Bilden der Summe  $\bar{x} + p$

Messwertbereich ergibt sich als Bereich von  $(\bar{x} - p)$  bis  $(\bar{x} + p)$

Ermitteln aller Einzelwerte, die außerhalb des Messwertbereiches liegen, d. h.,

die kleiner als  $(\bar{x} - p)$  bzw. größer als  $(\bar{x} + p)$  sind.

Eliminieren dieser Einzelwerte, wenn es

- bei 20 Einzelwerten nicht mehr als 6 Werte sind bzw.
- bei 10 Einzelwerten bis zu 3 Werte sind.

Wenn mehr als 6 bzw. 3 dieser Werte vorkommen, wird nicht eliminiert und der Mittelwert  $\bar{x}$  mit Standardabweichung aus allen 20 bzw. 10 Messwerten berechnet.

### 3.4.2 Berechnung des Messwertes M und der Standardabweichung

#### a) Messwert M im Falle einer Eliminierung

Beispiel: 16 Werte

$$M = \bar{x} = 230/16 = 14,37 \text{ N}$$

Runden des Wertes auf eine Kommastelle

$$M = 14,4 \text{ N}$$

#### b) Messwert M bei Verwendung aller 20 bzw. 10 Messwerte:

Beispiel: n = 20

$$\text{Mittelwert} \quad M = \bar{x} = \sum x_i / n = \sum x_i / 20$$

$$\text{c) Standardabweichung} \quad s = \sqrt{1/(n-1) * \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\text{Ergebnis:} \quad M = \bar{x} \pm s \quad [\text{N}]$$

Für die statistische Auswertung wird das im PC geführte Formblatt „Ergebnisprotokoll Statische Einzelkornfestigkeit“, QM75FB313EVT verwendet, in das die 20 einzelnen Messwerte eingetragen werden. Darin erscheinen dann als Ergebnis der Mittelwert und die Standardabweichung [N] (nach Berechnung mit oder ohne Eliminierung).

### **3.5 Dokumentation**

- Aufzeichnung Prüfergebnisse im Arbeitsbuch
- Übertragung der Prüfergebnisse in das Formblatt „Ergebnisprotokoll Statische Einzelkornfestigkeit“, QM75FB313EVT (siehe Anlage) und Speicherung auf Festplatte und Server

### **4 Mitgeltende Dokumente**

Betriebsanleitung für den ERICHSEN Kraftmesser bzw. für das ERICHSEN Physimeter

## **Anhang 2.1.10**

### Bestimmung des Wasserstoffbildungspotenzials von Abfällen

## **1 Zweck und Geltungsbereich**

K-UTEC internes Verfahren zur Bestimmung des Gasbildungspotenzials von Abfällen in den pH-Bereichen  $< 2$  und  $> 12$  mit Hilfe einer Messapparatur in Anlehnung an DIN 38414, Teil 8 als Grundlage für die Voreinschätzung ihrer Tauglichkeit im Bergversatz unter dem Aspekt der Grubensicherheit und des Gesundheitsschutzes.

Diese Prüfanweisung besitzt Gültigkeit für das Versatz- und Baustoffprüflabor der Abteilung EVT.

## **2 Aufgaben und Zuständigkeiten**

Die Festlegungen dieser Prüfanweisung sind von allen Mitarbeitern des Versatz- und Baustoffprüflabors zu befolgen.

## **3 Festgelegte Regeln**

### **3.1 Messprinzip**

Eine definierte Masse des gegebenenfalls zerkleinerten Abfalls wird in ein Reaktionsgefäß eingewogen und dieses an die Messapparatur, bestehend aus einem Eudiometerrohr mit einem Verbindungsschlauch zu einem Niveaugefäß luftdicht angeschlossen. Bei kontinuierlicher pH-Wert-Messung mittels Glaselektrode wird die Reaktionslösung (konzentrierte Salzsäure im pH-Bereich  $< 2$ ; 6 molare NaOH im pH-Bereich  $> 12$ ) über einen Tropftrichter unter ständigem Rühren zugetropft und das entwickelte Gasvolumen jeweils bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit in Eudiometerrohr und Niveaugefäß abgelesen. Die Zugabe der Reaktionslösung erfolgt bis zur stabilen Einhaltung der vorgegebenen pH-Wert-Grenze. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des freigesetzten Gases kann durch gaschromatographische Untersuchungen durchgeführt werden, als Vortest werden Prüfröhrchen der Fa. Dräger eingesetzt.

### **3.2 Erforderliche Geräte und Materialien**

- Apparatur zur Bestimmung des Gasbildungspotenzials in Anlehnung an DIN 38414, Teil 8, bestehend aus zylindrischem Reaktionsgefäß (Gesamtinhalt 500 ml, einschließlich Deckel mit Schliffanschlüssen für Tropftrichter 50 ml Inhalt, Glaselektrode und Eudiometerrohr sowie Dichtungs- und Spannring, Schliffklemmen), Eudiometerrohr, Niveaugefäß und Verbindungsschlauch
- Magnetrührer, z. B. MR 3001, Fa. Heidolph
- METTLER TOLEDO 320 pH-Meter mit Elektrode InLab 410 einschließlich Temperaturfühler
- Analysenwaage mit Ablesegenauigkeit von 0,1 g oder besser
- Spatel, Messlöffel, Magnetrührstäbchen, Pipette, Pipettierhilfe, Siliconfett
- Konzentrierte Salzsäure (p. A.)

- 6 molare Natronlauge (hergestellt durch Auflösen von 240 g NaOH-Plättchen p. A. in deionisiertem Wasser und Auffüllen auf 1 l im Maßkolben)
- Gegebenenfalls Gasspürpumpe accuro der Fa. Dräger einschließlich Prüfröhren

### **3.3 Durchführung der Messung**

#### **3.3.1 Gasbildungspotenzial im pH-Bereich > 12**

- Verwendung von deionisiertem Wasser als Sperrflüssigkeit im Eudiometerrohr
- Grobstückige und trockene Untersuchungsproben, wie z. B. bauschutthaltiger Erdaushub, sind vor dem Versuch auf eine Korngröße < 1 mm zu zerkleinern, feuchte Proben (z. B. Schlämme) sind mittels Mörser und Pistill zu zerreiben
- Kalibrierung des pH-Meters entsprechend Prüfanweisung „Bestimmung des pH-Wertes von wässrigen Lösungen“
- 60 g der gegebenenfalls zerkleinerten Untersuchungsprobe in das Reaktionsgefäß einwiegen, wenn erforderlich den Rand des Reaktionsgefäßes säubern, Magnetrührstäbchen zugeben
- 60 ml deionisiertes Wasser hinzufügen (bei stark abbindenden Abfällen H<sub>2</sub>O-Zugabe so erhöhen, dass die Suspension rührbar bleibt) und Reaktionsgefäß vorsichtig umschütteln
- Gasdichtes Verschließen des Reaktionsgefäßes durch Einlegen des Dichtungsringes, Aufsetzen des Gefäßdeckels und Befestigen des Spannrings; Anschluss des Reaktionsgefäßes an das Eudiometerrohr über gefettete Schlißverbindung, Aufsetzen des Tropftrichters und der Glaselektrode, Anbringen der Schlißklemmen
- Einstellen des Nullpunktes des Eudiometerrohrs bei geöffnetem Hahn mit Hilfe des Niveaugefäßes, dabei darf keinesfalls Sperrflüssigkeit in die Probe überlaufen und das Niveaugefäß sollte noch etwa zu  $\frac{1}{4}$  gefüllt sein, Hahn schließen
- Ermittlung des pH-Wertes der Suspension
- Einfüllen von 10 ml NaOH in den Topftrichter mittels Pipette und tropfenweise Zugabe des abgemessenen Volumens zur Untersuchungsprobe unter ständigem Rühren

**Wichtiger Hinweis: Das Niveaugefäß muss während der Messung annähernd in Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Eudiometerrohr angebracht sein und ist dementsprechend zu verstellen!**

- Visuelles Ablesen des entwickelten Gasvolumens bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit in Eudiometerrohr und Niveaugefäß sowie Registrierung mit Angabe von Raumtemperatur, Luftdruck und Zugabevolumen NaOH-Lösung im Messprotokoll „Untersuchung des Gasbildungsverhaltens“
- Der zeitliche Verlauf und das Volumen der Zugabe von NaOH-Lösung richten sich sowohl nach der Reaktionskinetik als auch nach der pH-Wert-Einstellung

- Der Versuch ist solange fortzusetzen, bis das bei einem pH-Wert > 12 innerhalb von 4 Stunden freigesetzte Gasvolumen weniger als 1 % des bis dahin angefallenen Gasvolumens bzw. weniger als 1 ml beträgt
- Die Zugabe der NaOH-Lösung hat so zu erfolgen, dass 12,5 als maximaler pH-Wert möglichst nicht überschritten wird
- Weist die Untersuchungsprobe selbst nach dem Anmischen mit Wasser einen pH-Wert > 12 auf, so sind dennoch einige Tropfen NaOH-Lösung zuzugeben (erfahrungsgemäß tritt dadurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein)
- Soll das entwickelte Gas gaschromatographisch auf seine chemische Zusammensetzung untersucht werden, ist die Vorgehensweise mit dem Auftraggeber und dem entsprechenden Bearbeiter der Abteilung CPA abzustimmen
- Bei Untersuchungsproben mit starker Gasentwicklung bzw. sehr langsamem Reaktionsverlauf ist die Probeinwaage zu verringern

### **3.3.2 Gasbildungspotenzial im pH-Bereich < 2**

Die Versuchsdurchführung erfolgt wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben unter Berücksichtigung folgender Unterschiede:

- Die einzusetzende Sperrflüssigkeit wird wie folgt hergestellt:  
30 ml  $H_2SO_4$  (konzentriert) zu 1 l deionisiertem  $H_2O$  geben, in dieser Mischung 200 g  $Na_2SO_4 \times 10 H_2O$  auflösen; Anfärben durch Zugabe einiger Tropfen Methylorange-Lösung (0,1 g Methylorange-Natriumsalz auf 100 ml  $H_2O$ ), Aufbewahrung bei Raumtemperatur, auskristallisiertes Salz durch Erwärmen lösen
- Als Reaktionslösung kommt konzentrierte HCl zum Einsatz
- Aufgrund der zumeist heftigen Reaktion der carbonatischen Verbindungen ist die Salzsäure allmählich zuzudosieren, als minimaler pH-Wert sollte 1,5 möglichst nicht unterschritten werden
- Der Versuch ist solange fortzusetzen, bis das bei einem pH-Wert < 2 innerhalb von 4 Stunden freigesetzte Gasvolumen weniger als 1 % des bis dahin angefallenen Gasvolumens bzw. weniger als 1 ml beträgt
- Weist die Untersuchungsprobe selbst nach dem Anmischen mit Wasser einen pH-Wert < 2 auf, so sind dennoch einige Tropfen HCl-Lösung zuzugeben (erfahrungsgemäß tritt dadurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit ein)

### **3.4 Versuchsauswertung**

Das nach dem Abklingen der Gasbildungsreaktion abgelesene Volumen ist mit Hilfe des Umrechnungsfaktors F aus der „Faktorentabelle zur Umrechnung gemessener Gasvolumina auf



Normbedingungen“ (siehe Anlage) auf eine Temperatur von 273 K (0 °C) und einen Druck von 1013 mbar wie folgt umzurechnen:

$$V_{\text{Normbedingungen}} = V_{\text{abgelesen}} * F$$

Daraus wird das Gasbildungspotenzial des Abfalls wie folgt berechnet:

$$V_P = \frac{V_N * 1.000}{m}$$

Hierin bedeuten:

$V_P$  Gasbildungspotenzial unter Normbedingungen, bezogen auf die Abfallmasse [ml/kg]

$V_N$  Abgelesenes Gasvolumen unter Normbedingungen [ml]

$m$  Masse des eingewogenen Abfalls [g]

### 3.5 Angabe des Ergebnisses

Das auf die Abfallmasse bezogene Gasbildungspotenzial ist als ganzzahliger Wert anzugeben. Auffälligkeiten im Versuchsablauf, wie z. B. heftiger Reaktionsverlauf, Abbindereaktionen und das Auftreten farbiger Gase (z. B.  $\text{NO}_x$ ,  $\text{I}_2$ ), sowie die Ergebnisse der Prüfungen mittels Dräger-Prüfröhrchen sind im Messprotokoll zu vermerken. Die Prüfberichts-Nummer der gegebenenfalls durchgeführten gaschromatographischen Untersuchung ist gleichfalls anzugeben.

Bei Abfällen aus der Rauchgasreinigung von thermischen Verbrennungsanlagen läuft im pH-Bereich  $> 12$  als Hauptreaktion die Bildung von Wasserstoff durch Umsetzung von metallischen Aluminium- bzw. Zinkflittern ab. Aufgrund oberflächlicher Passivierungsschichten springt die  $\text{H}_2$ -Freisetzung nach Zugabe der NaOH-Lösung im Allgemeinen nur langsam an, so dass das zudosierte Laugevolumen vom am Eudiometerrohr abgelesenen Gasvolumen als Blindwert abzuziehen ist.

Im Gegensatz dazu verläuft die Gasbildungsreaktion im pH-Bereich  $< 2$  (Freisetzung von  $\text{CO}_2$  aus carbonatischen Verbindungen) zumeist mit wesentlich höherer Geschwindigkeit ab, so dass die zugegebene Salzsäure direkt umgesetzt werden kann. Es ist daher bei ihrer Zugabe bei Niveaugleichheit der Sperrflüssigkeit in Eudiometerrohr und Niveaugefäß zu beobachten, ob und mit welchem Volumen ein Blindwert hervorgerufen wird. Dieser ist dann vom Messergebnis abzuziehen.

Die Nachweisgrenze des Verfahrens beträgt bei einer Einwaage von 60 g 50 ml/kg Abfall.



### **3.6           Wartung**

Eudiometerrohr, Niveaugefäß und Verbindungsschlauch sind in regelmäßigen Abständen zu reinigen, die Sperrflüssigkeiten sind zu ersetzen. Alle Schliffverbindungen müssen regelmäßig gefettet und auf Dichtheit geprüft werden. Verschlossene Dichtungsringe sind zu ersetzen. Die Wartung und Pflege der Glaselektrode hat entsprechend Abschnitt 3.5 der Prüfanweisung „Bestimmung des pH-Wertes von wässrigen Lösungen“ (QM75PA311) zu erfolgen.

### **3.7           Hinweise für den Arbeitsschutz**

Sachgemäßer Umgang mit der NaOH- und der HCl-Lösung erforderlich, sie dürfen nur mittels Pipettierhilfe angesaugt werden.

### **3.8           Dokumentation**

- Manuelle Aufzeichnung der Prüfergebnisse im Messprotokoll „Bestimmung des Gasbildungsverhaltens“ (QM75FB302EVT)
- Übertrag in das im PC geführte „Ergebnisprotokoll Gasbildungsverhalten“ (QM75FB322EVT), Ergebnisberechnung, Speicherung auf Festplatte und Server

## **4           Mitgeltende Dokumente**

- DIN 38414, Teil 8
- Bedienungsanleitung METTLER TOLEDO 320 pH-Meter
- Gebrauchsanweisung Gasspürpumpe accuro, Fa. Dräger
- Faktorentabelle zur Umrechnung gemessener Gasvolumina (als Anlage)

## **Anhang 2.2**

Verbale Einschätzung der Granulierbarkeit der Einzelstäube

## Anhang 2.2 Verbale Einschätzung der Granulierbarkeit der Einzelstäube

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Abfall-schlüssel	Einschätzung der Granulierbarkeit	Bewertungs-punkte
302	2a	100 207	gute Granuliereigenschaften; feines bis mittleres Kornband; rundes, festes Korn; Puderung erforderlich; lagerstabil	3 – 4
206	2a	190 113	gute Granuliereigenschaften; enges Kornband; schnelles Erhärten; Puderung erforderlich; lagerstabil	4 – 5
45	2a	190 113	gute Granuliereigenschaften; enges, mittleres Kornband; rundes Korn; geringe Anfangsfestigkeit; Puderung erforderlich; nach längerer Lagerung lagerstabil; leichte thermische Reaktion <sup>1</sup>	3
46	2a	190 113	granuliefähig; enges mittleres Kornband; rundes, rauhes, sandiges Korn; geringe Anfangsfestigkeit; Puderung erforderlich; bedingt lagerstabil; deutlich thermische Reaktion <sup>1</sup>	2
295	2a	190 113	gute Granuliereigenschaften; feines enges Kornband; rundes Korn; hohe Anfangsfestigkeit; Puderung erforderlich; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	3 – 4
263	2a	190 113	granuliefähig; fein bis grobes, breites Kornband; sandiges, unregelmäßig festes Korn; Bepuderung erforderlich; lagerstabil erst nach Reifeprozess; thermische Reaktion <sup>1</sup>	2 – 3
275	2a	190 115	als Einzelstoff nicht granuliefähig; sandiges Material; ohne bindige Eigenschaften	1
333	2a	190 115	als Einzelstoff nicht granuliefähig; vergleichsweise hoher Anmischflüssigkeitsbedarf; sandiges, weiches Feinkorn; nicht lagerstabil	1
101	2b	190 107	granuliefähig; enges, feines Kornband; geringe Kornfestigkeit; Bepuderung erforderlich; nur bedingt lagerstabil; Geruchsentwicklung; leichte thermische Reaktion <sup>1</sup>	1 – 2
279	3a	190 107	nicht granuliefähig; sandiges, nicht bindendes Material	1
268	3a	190 107	gute Granuliereigenschaften; mittleres bis grobes, breites Kornband; zum Teil unregelmäßiges Korn, gute Anfangsfestigkeit; Puderung erforderlich; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	3 – 4
266	3a	190 107	gute Granuliereigenschaften; mittleres Kornband; festes Korn; schnelle Erhärtung; Bepuderung	4 – 5

<sup>1</sup> Temperatur > 60 °C    ≙    sehr starke thermische Reaktion

Temperatur > 50 °C    ≙    deutliche thermische Reaktion

Temperatur 30 – 40 °C    ≙    leichte thermische Reaktion

Kontroll-Nr.	Stoff-gruppe	Abfall-schlüssel	Einschätzung der Granulierbarkeit	Bewertungs-punkte
			erforderlich; lagerstabil; sehr starke thermische Reaktion <sup>1</sup>	
339	3a	190 113	gute Granuliereigenschaften; breites Kornband; mittleres bis grobes Korn; zum Teil unregelmäßiges, festes formstabiles Korn; Bepuderung erforderlich; lagerstabil; leicht thermische Reaktion <sup>2</sup>	4
332	3a	190 107	gute Granuliereigenschaften; breites Kornband; mittleres bis groben, teilweise unregelmäßiges Korn; festes formstabiles Korn; Bepuderung erforderlich; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	4
335	3a	190 107	gute Granuliereigenschaften; enges Kornband; feines bis mittleres Korn; Puderung erforderlich; hohe Kornfestigkeit; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup> , NH <sub>3</sub> -Geruch	4
346	3a	190 113	gute Granuliereigenschaften; mittleres, enges Kornband, Puderung erforderliche; ausreichende Anfangsfestigkeit; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	3 – 4
347	3a	190 107	gute Granuliereigenschaften; breites Kornband; feines bis mittleres rundes Korn, Puderung erforderlich; mäßige Anfangsfestigkeit; lagerstabil erst nach Antrocknung; leichte thermische Reaktion <sup>1</sup>	3
350	3a	100 116	gute Granulierfähigkeit; breites Kornband; feines bis grobes, raues aber rundes Korn; Puderung erforderlich; mäßige Anfangsfestigkeit; Zunahme der Festigkeit nach Lagerung; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	3
85	3b	190 107	gute Granulierfähigkeit; feines bis mittleres, breites Kornband; rundes bis unregelmäßiges Korn; nur geringe Puderung erforderlich; hohe Anfangsfestigkeit; extrem festes Korn nach Lagerung; sehr starke thermische Reaktion <sup>1</sup> ; Granulat ist hygroskopisch	4 – 5
267	3b	190 107	gute Granulierfähigkeit; mittleres bis grobes (mitverursacht durch Grobkorn im Ausgangsmaterial), breites Kornband; rundes bis unregelmäßiges Korn; Puderung erforderlich; gute Anfangsfestigkeit; lagerstabil; deutliche thermische Reaktion <sup>1</sup>	3

Legende:      Bewertungspunkt 1 = nicht oder nur schwer granulierbar, sehr weiches Korn  
 2 = granulierfähig, Korn mit geringer Festigkeit (auch nach Lagerung), bedingt lagerstabil  
 3 = gute Granulierfähigkeit, ausreichende Anfangsfestigkeit, lagerstabil  
 4 = gute Granulierfähigkeit, hohe Anfangsfestigkeit, lagerstabil  
 5 = sehr gut granulierfähig, hohe Kornfestigkeit, lagerstabiles Korn

## **Anhang 2.3**

### **Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben**

## **Anhang 2.3.1**

Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach  
Verfahrensoptimierung Stoffgruppe 2

**Anhang 2.3.1 Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung – Stoffgruppe 2**

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Ausgangsschüttdichte	Granulatzusammensetzung [Ma-%]			Reakt.-temperatur	Feuchtegehalt nach 24 h bei 105 °C	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit			Kornverteilung, Rückstand auf Siebelag [mm]				
			Stoffanteil		Anmischflüssigkeit			Schüttdichte	Stampfdichte	Rohdichte	nach 5 h	nach 24 h	nach 48 h	> 6,3	4	2	1	< 1
			Kern	Puderung	Wasser													
			[t/m <sup>3</sup> ]	[%]	[%]			[%]	[°C]	[%]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[N]	[N]	[N]	[%]	[%]
302	2	0,76	72,0	15,1	12,9	30	10,8	1,25	1,30	1,98	9,8	14,2	16,5	2,0	28,0	44,4	30,6	5,0
206	2a	0,24	68,1	17,0	14,9	30	12,2	1,22	1,28	2,08	21,9	23,9	22,2	1,5	24,1	53,4	18,9	2,1
45	2a	0,66	72,7	10,9	16,4	35	15,1	1,19	1,25	2,06	5,4	9,8	9,8	1,8	28,0	46,6	22,8	0,8
46	2a	0,56	72,2	12,6	15,2	50	13,4	1,13	1,20	2,10	4,8	7,6	8,4	4,1	35,4	47,1	13,1	0,3
295	2a	0,45	71,2	16,0	12,8	55	10,3	1,35	1,39	2,22	19,9	27,3	33,1	2,3	14,4	48,1	34,3	0,9
263	2a	0,53	70,8	12,4	16,8	60	14,6	1,10	1,18	2,20	6,2	7,9	10,2	6,5	26,0	41,5	24,3	1,7
101	2b	0,37	69,5	13,1	17,4	45	16,8	1,15	1,21	1,94	1,2	8,9	9,1	0,8	15,9	49,2	28,0	6,1
Mittelwert		0,51	70,9	13,9	15,2	43,5	13,3	1,20	1,26	2,08								
Min-Wert		0,24	68,1	10,9	12,8	30	10,3	1,10	1,18	1,94	1,2	7,6	8,4	0,8	14,4	41,5	13,1	0,3
Max-Wert		0,76	72,7	17,0	17,4	60	16,8	1,35	1,39	2,22	21,9	27,3	33,1	6,5	35,4	53,4	34,3	6,1

## **Anhang 2.3.2**

Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach  
Verfahrensoptimierung Stoffgruppe 3



**Anhang 2.3.2 Kenndaten der Granulate aus Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung – Stoffgruppe 3**

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Ausgangsschüttdichte	Granulatzusammensetzung [Ma-%]			Reakt.-temperatur	Feuchtegehalt nach 24 h bei 105 °C	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit			Kornverteilung, Rückstand auf Siebelag [mm]				
			Stoffanteil		Anmischflüssigkeit			Schüttdichte	Stampfdichte	Rohdichte	nach 5 h	nach 24 h	nach 48 h	> 6,3	4	2	1	< 1
			Kern	Puderung														
			[t/m³]	[%]	[%]			[%]	[°C]	[%]	[t/m³]	[t/m³]	[t/m³]	[N]	[N]	[N]	[%]	[%]
268	3a	0,41	78,3	11,7	10,0	55	9,5	1,24	1,30	2,08	10,5	11,5	14,9	6,2	41,6	34,6	14,1	3,5
266	3a	0,45	63,5	14,3	22,2	45	18,7	1,30	1,36	1,95	23,9	24,5	28,9	5,8	35,7	38,9	17,2	2,4
339	3a	0,47	67,7	22,1	10,2	45	9,6	1,13	1,19	2,12	13,2	24,9	19,2	7,5	42,6	36,2	12,5	1,2
332	3a	0,65	62,1	16,1	21,8	45	18,5	1,26	1,31	1,96	14,4	23,5	47,9	6,8	40,2	35,8	14,9	2,3
335	3a	0,59	67,1	13,4	19,5	50	17,9	1,18	1,26	2,03	23,1	22,5	21,1	3,5	27,4	39,9	23,7	5,5
346	3a	0,57	68,4	10,3	21,3	50	19,2	1,11	1,18	2,16	8,6	9,1	10,5	3,8	26,0	47,3	19,1	3,8
347	3a	0,44	67,6	17,0	15,2	40	14,4	1,17	1,24	2,08	6,8	7,6	9,1	1,6	22,4	46,9	24,2	4,9
350	3a	0,74	73,4	10,1	16,5	55	14,3	1,06	1,17	1,87	7,5	10,1	18,6	4,0	36,0	38,6	20,1	1,3
85	3b	0,58	78,9	2,4	18,7	75	14,6	1,10	1,19	1,55	25,0	> 100	> 100	3,7	30,9	41,2	22,8	1,4
267	3b	0,81	77,4	12,8	9,8	50	9,5	1,21	1,28	2,10	2,2	2,4	2,9	5,6	42,4	38,3	12,9	0,8
Mittelwert		0,57	70,4	13,1	16,5	51	14,6	1,18	1,25	1,99								
Min-Wert		0,41	62,1	2,4	9,8	40	9,5	1,06	1,17	1,55	2,2	2,4	2,9	1,6	22,4	34,6	12,9	0,8
Max-Wert		0,81	78,7	22,1	21,8	75	19,2	1,30	1,36	2,16	25,0	> 100	> 100	7,5	42,4	47,3	24,2	5,5

## **Anhang 2.4**

Kenndaten der Granulate aus ausgewählten Einzelstäuben nach  
Verfahrensoptimierung mit sulfathaltiger Lösung als Anmischflüssigkeit

## Anhang 2.4 Kenndaten der Granulate aus ausgewählten Einzelstäuben nach Verfahrensoptimierung mit sulfathaltiger Lösung als Anmischflüssigkeit

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Bewert.-punkte (Anmischflüssigkeit Wasser)	Granulatzusammensetzung [Ma-%]			Reakt.-temperatur [°C]	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit			Kornverteilung, Rückstand auf Siebelag [mm]					Kornfestigkeitsbewertung im Vergleich zum Einsatz von Wasser als Anmischflüssigkeit			
			Stoffanteil		Anmischflüssigkeit		Schüttdichte [t/m³]	Stampfdichte [t/m³]	Rohdichte [t/m³]	nach 5 h [N]	nach 24 h [N]	nach 48 h [N]	> 6,3	4	2	1	< 1				
			Kern	Puderung	sulfathaltige Lösung								[%]	[%]	[%]	[%]	[%]		[%]	[%]	[%]
			[%]	[%]	[%]								[%]	[%]	[%]	[%]	[%]		[%]	[%]	[%]
302	2	3 – 4	66,1	11,9	22,0	35	1,21	1,28	1,96	7,8	11,8	13,2	1,4	31,0	41,8	22,6	3,2	geringfügige Abnahme der Kornfestigkeit			
206	2a	4 – 5	60,6	22,7	16,7	35	1,25	1,30	2,03	13,6	21,8	22,7	1,1	23,8	48,8	23,9	2,4	deutlich geringere Anfangsfestigkeit			
45	2a	3	62,8	12,1	25,1	40	1,17	1,24	1,98	7,1	8,1	10,5	1,5	29,4	43,2	19,9	6,0	geringfügiger Festigkeitsgewinn			
263	2a	2 – 3	68,2	6,2	25,6	60	1,18	1,26	2,08	6,4	7,9	10,2	1,0	12,2	45,9	30,6	5,3	gleichbleibende Kornfestigkeit			
333	2a	1	53,8	5,9	40,3	55	1,06	1,25	2,15	8,5	10,2	10,4	0,5	12,9	44,8	35,6	6,2	granulierfähig			
101	2a	1 – 2	56,6	17,6	25,8	45	1,15	1,22	1,90	11,8	12,1	14,4	0,8	25,2	45,0	26,1	2,9	granulierfähig			
266	3a	4 – 5	37,0	7,4	55,5	50	0,95	1,06	1,60	20,7	21,6	20,9	1,2	26,1	45,3	25,8	1,6	etwas höhere Anfangsfestigkeit			
335	3a	4	55,5	11,3	33,2	55	1,13	1,18	1,95	8,2	6,1	7,5	1,0	24,2	44,9	26,8	3,1	drastische Verschlechterung der Kornfestigkeit			

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Bewert.-punkte (Anmischflüssigkeit Wasser)	Granulatzusammensetzung [Ma-%]			Reakt.-temperatur [°C]	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit			Kornverteilung, Rückstand auf Siebbelag [mm]					Kornfestigkeitsbewertung im Vergleich zum Einsatz von Wasser als Anmischflüssigkeit
			Stoffanteil		Anmischflüssigkeit		Schüttdichte [t/m <sup>3</sup> ]	Stampfdichte [t/m <sup>3</sup> ]	Rohdichte [t/m <sup>3</sup> ]	nach 5 h [N]	nach 24 h [N]	nach 48 h [N]	> 6,3 [%]	4 [%]	2 [%]	1 [%]	< 1 [%]	
			Kern	Puderung	sulfathaltige Lösung													
			[%]	[%]	[%]													
346	3a	3 – 4	52,6	11,7	36,3	50	1,08	1,14	1,88	21,1	9,4	8,7	1,0	24,2	44,9	26,8	3,1	hohe Anfangsfestigkeit, mit Lagerung Rückgang der Festigkeit
347	3a	3	52,0	11,7	36,3	50	1,04	1,12	1,89	3,8	10,1	18,6	2,6	23,8	47,3	24,1	2,2	deutlicher Kornfestigkeitsgewinn durch Lagerung

Bemerkung: Nicht für eine Granulierung mit sulfathaltiger Anmischflüssigkeit geeignet sind folgende Einzelstoffe: 46, 85, 267, 268, 295, 339, 350.

## **Anhang 2.5**

Kenndaten beispielhafter Granulate aus nahezu nicht granulierbaren Einzelstoffen mit einem granulierfähigen Zusatzstoff

**Anhang 2.5 Kenndaten beispielhafter Granulate aus nahezu nicht granulierbaren Einzelstoffen mit einem granulierfähigem Zusatzstoff**

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Granulatzusammensetzung [Ma-%]			Reakt.-temperatur	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit			Kornverteilung, Rückstand auf Siebbelag [mm]				
		Stoffanteil		Anmischflüssigkeit		Schüttdichte	Stampfdichte	Rohdichte	nach 5 h	nach 24 h	nach 48 h	> 6,3	4	2	1	< 1
		Kern	Puderung													
		[%]	[%]	[%]		[°C]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[t/m <sup>3</sup> ]	[N]	[N]	[N]	[%]	[%]	[%]	[%]
275 <sup>1</sup>	2a	34,0														
206	2a	44,0	4,9	17,1	55	1,07	1,22	1,86	12,4	18,3	22,1	17,3	42,0	26,7	1,9	2,1
275 <sup>1</sup>	2a	19,3														
266	3a	57,9	1,9	19,9	60	1,03	1,08	1,76	9,4	11,8	15,0	3,7	13,5	59,7	20,7	2,4
333 <sup>1</sup>	2a	40,4														
206	2a	40,4	6,1	13,1	45	1,10	1,24	1,88	16,0	18,9	21,9	2,3	22,3	49,3	26,1	2,8
333 <sup>1</sup>	2a	36,0														
266	3a	36,0	10,8	17,2	55	1,02	1,09	1,79	14,5	17,9	20,6	5,1	23,9	45,8	23,3	1,9

<sup>1</sup> schwer granulierbarer Einzelstoff

## **Anhang 3**

Kennwerte aus dem großtechnischen Versuch

## **Anhang 3.1**

Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES,  
Einzelstoffe, Stoffgruppe 2



### Anhang 3.1 Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES, Einzelstoffe, Stoffgruppe 2

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Ausgangsdichte	Anmischflüssigkeitszusatz	Reaktionstemperatur	Granulatschüttdichte	Kornfestigkeit		Bemerkungen
		[t/m <sup>3</sup> ]	[Ma-%]	[%]		nach 5 h	nach 24 h	
						[N]	[N]	
45	2a	0,57	16,4	35	1,20	5,4	9,8	enges, mittleres Kornband, nach 24 h lagerstabil
46	2a	0,55	15,2	50	1,12	4,8	7,6	enges, mittleres Kornband, nach 24 h lagerstabil
101	2b	0,36	17,4	45	1,15	8,9	9,1	enges, mittleres Kornband, lagerstabil, Ammoniakgeruch
206	2a	0,34	16,1	35	1,26	24,4	26,1	feines bis mittleres Kornband, hohe Anfangsfestigkeit, transportstabil
295	2a	0,60	12,8	55	1,37	19,3	27,0	enges, feines Kornband, transportstabil
302	2a	0,90	13,2	35	1,27	7,8	14,2	enges, mittleres Kornband, schweres Korn, lager- und transportstabil

## **Anhang 3.2**

Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES,  
Einzelstoffe, Stoffgruppe 2

### Anhang 3.2 Kennwerte der Granulate aus dem großtechnischen Versuch bei der GSES, Einzelstoffe, Stoffgruppe 3

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Ausgangsdichte	Anmischflüssigkeitszusatz	Reaktionstemperatur	Granulatschüttdichte	Kornfestigkeit		Bemerkungen
		[t/m <sup>3</sup> ]	[Ma-%]	[%]		nach 5 h	nach 24 h	
						[N]	[N]	
266	3a	0,45	22,2	45	1,30	14,1	56,4	mittleres Kornband, festes Korn, transportstabil
339	3a	0,46	9,8	45	1,13	13,2	24,9	mittleres Kornband, neigt zum Klumpen, transportstabil
332	3a	0,62	20,5	45	1,26	14,6	23,5	enges, mittleres Kornband, transportstabil
335	3a	0,59	19,5	50	1,18	23,3	22,5	enges, feines bis mittleres Kornband, transportstabil, Ammoniakgeruch
346	3a	0,51	21,3	50	1,11	7,8	9,1	enges, mittleres Kornband, lagerstabil
347	3a	0,44	15,2	45	1,17	6,8	7,5	mittleres Kornband, relativ weiches, sandiges Korn, nur bedingt geeignet
350	3a	0,74	15,1	55	1,06	7,5	11,0	breites Kornspektrum, klumpt leicht, sandiges Korn, nur bedingt geeignet

## **Anhang 3.3**

### Granulataufnahmen

### Anhang 3.3 Granulataufnahmen



Bild 1: Granulat aus GSES-Großversuch



Bild 2: Granulat aus Technikumsversuch bei der Firma EMT





Bild 3: Granulat aus Technikumsversuch bei der Firma Lödige



Bild 4: Granulat aus Technikumsversuch bei der Firma Eirich

## **Anhang 3.4**

Ergebnisse der Granuliersversuche bei der  
Firma Eirich – Technikumsversuche

### Anhang 3.4 Ergebnisse der Granuliersversuche bei der Firma Eirich - Technikumsversuche

Kontroll-Nr.	Stoffgruppe	Ausgangsschüttdichte	Granulatzusammensetzung			Reakt.-temperatur	Feuchtegehalt nach 24 h bei 105 °C	Dichtekennwerte			Kornfestigkeit nach		Kornverteilung, Rückstand auf Siebelag [mm]				
			Kern	Puderung	Anmischflüssigkeit			Schüttdichte	Stampfdichte	Rohdichte	24 h	48 h	> 6,3	4	2	1	< 1
			[t/cm <sup>3</sup> ]	[%]	[%]			[t/cm <sup>3</sup> ]	[t/cm <sup>3</sup> ]	[t/cm <sup>3</sup> ]	[N]	[N]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
206	2a	0,26	75,0	11,2	13,8	30	12,5	1,20	1,28	2,02	24,9	28,9	6,8	45,0	42,7	5,3	0,2
332	3a	0,62	73,7	7,4	18,9	55	16,6	1,01	1,19	1,72	24,8	38,1	-	3,4	71,4	18,7	6,5
339	3a	0,45	72,8	6,7	20,5	55	17,1	1,01	1,20	1,94	41,1	57,8	13,1	33,1	43,9	9,8	0,1
385 <sup>1</sup>	3a	0,73	79,5	4,0	16,5	50	15,2	1,10	1,23	1,94	20,6	25,2	5,4	39,0	47,0	6,5	2,1
385	3a	0,73	66,4														
					18,6	62	14,9	1,19	1,30	1,87	47,2	57,4	1,8	8,5	25,3	53,8	10,6
206	2a	0,26		15,0													
385	3a	0,73	36,0	14,7													
					18,0	63	14,1	1,11	1,25	1,87	69,8	85,8	7,7	15,5	23,3	26,7	26,8
275	2a	0,80	31,3														

<sup>1</sup> Nachfolgeprodukt für 266



## **Anhang 4**

### Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe

## **Anhang 4.1**

### Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 2

## Anhang 4.1 Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 2

Parameter	Prüfverfahren	Dim.	Bestimmungs- grenze	Einzelstoff-Kontroll-Nr.									Statistische Werte		
				302	206	45	46	295	263	275	333	101	Min	Max	Ø
Antimon	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	5	< 5	476	830	1730	2450	1390	362	326	660	< 5	2450	914
Arsen	DIN EN ISO 11969-D18	[mg/kg TS]	0,1	< 0,1	126	47	54	93	70	8,6	5	18	< 0,1	126	46,9
Beryllium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	0,7	0,1	3	0,1	3	0,6
Blei	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	5	1501	6050	6100	8160	10330	7810	519	861	4400	519	10330	5081
Cadmium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,5	60	61	500	437	414	637	18	11	250	6	637	259
Chrom	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	10	343	240	235	187	126	212	256	190	10	343	190
Chromtioxid	DIN 38405-D24	[mg/kg TS]	1	< 1	8	1	3	0,2	7,9	10	0,2	20	< 1	20	5,5
Cobalt	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	< 1	49	41	36	31	25	24	54	34	< 1	54	32,8
Kupfer	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	126	1880	1100	1820	2110	1310	508	1080	960	126	2110	1210
Nickel	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	< 1	1020	160	253	93	67	112	199	270	< 1	1020	242
Quecksilber	DIN 38406-E12-2	[mg/kg TS]	0,1	< 0,1	0,1	1	0,3	0,6	1,1	0,1	0,2	5	< 1	5	0,9
Thallium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,5	< 0,5	0,5	2,1	0,5	0,5	0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	2,1	0,7
Zinn	EDN	[mg/kg TS]	5	< 5	591	830	942	1050	1220	114	117	987	< 5	1220	592
SiO <sub>2</sub> , kristallin < 0,125 mm	Internes Verfahren	[% i. TS]	1	< 1	1	1	1	1	1	1	1	1	< 1	1	1
2,3,7,8-TCDD		[ng/kg TS]		50	0,8	20	39	81	79	2	29	1	0,8	81	33,5
I-TE (NATO)		[ng/kg TS]		1738	29	497	400	578	1170	21	356	870	21	1738	574

## **Anhang 4.2**

### Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 3

## Anhang 4.2 Chemisch-toxisches Potenzial der Einzelstoffe, Stoffgruppe 3

Parameter	Prüfverfahren	Dim.	Bestimmungs-grenze	Einzelstoff-Kontroll-Nr.												Statistische Werte		
				279	268	266	339	332	335	346	347	350	85	267	Min	Max	Ø	
Antimon	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	5	1440	755	349	301	455	380	460	379	197	41	1200	41	1440	542	
Arsen	DIN EN ISO 11969-D18	[mg/kg TS]	0,1	13	30,1	10	7,5	8	19	11	32	1,4	3,8	20	1,4	32	14,2	
Beryllium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,1	1	< 0,1	0,2	0,8	0,1	0,5	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	< 0,1	1,0	2	
Blei	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	5	2710	3800	2850	2100	2000	3930	2200	2120	2950	540	5770	540	5770	2815	
Cadmium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,5	156	290	139	84	95	230	150	93	57	38	290	38	290	147	
Chrom	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	123	92,5	66	107	282	50	85	95	205	7,5	270	50	282	126	
Chromtioxid	DIN 38405-D24	[mg/kg TS]	1	1	7,5	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,2	5,8	0,1	0,2	0,1	7,5	1,4	
Cobalt	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	22	18,4	7	18	24	9	12	1	1	1,1	33	1	33	13,3	
Kupfer	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	1100	799	393	673	587	640	620	636	5210	110	1100	110	5210	1079	
Nickel	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	1	50	52	32	52	51	36	44	40	61	9,5	190	9,5	190	56	
Quecksilber	DIN 38406-E12-2	[mg/kg TS]	0,1	5,3	9,2	6,9	0,2	1,7	17	7,7	21	2,1	24	8,4	0,2	24	9,4	
Thallium	EN ISO 11885	[mg/kg TS]	0,5	0,5	< 0,5	0,8	0,5	0,5	0,9	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	< 0,5	0,9	0,6	
Zinn	EDN	[mg/kg TS]	5	830	484	186	233	198	7	47	150	148	56	420	7	830	136	
SiO <sub>2</sub> , kristallin < 0,125 mm	Internes Verfahren	[% i. TS]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2,3,7,8-TCDD		[ng/kg TS]		11	141	26	24	8	26,1	12	16	9,3	270	5,1	5,1	270	50	
I-TE (NATO)		[ng/kg TS]		190	958	227	978	115	350	200	613	1010	668	43,8	43,8	1010	487	