

„Untersuchung der Bedingungen und Verhältnisse beim Dickstoffversatz unter Einbeziehung der Mischtechnik“

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. Joachim Hinke
geb. am 21.06. 1964 in Würselen

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Herr Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Hans Joachim Kecke
Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Jürgen Tomas
Herr Dr.-Ing. Gerrit Städtler (K+S Entsorgung GmbH)

Promotionskolloquium am 22.03. 2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Wesentlichen in der Zeit von 1999 bis 2004 neben meiner eigentlichen hauptberuflichen Tätigkeit bei der K+S Gruppe.

Mein besonderer Dank gilt vor allem meinem Betreuer - Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. J. Kecke - der trotz der großen räumlichen Entfernung immer Zeit zur Unterstützung dieser Arbeit fand. Seine jederzeit gewährte fachliche und menschliche Unterstützung, sowie die vielfältigen Anregungen und fachlichen Diskussionen haben mich wesentlich bei der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit motiviert und unterstützt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil J. Tomas, Leiter des Lehrstuhls für Mechanische Verfahrenstechnik, danke ich sehr für die freundliche Übernahme des ersten Korreferats und die stets wohlwollende Begleitung.

Herrn Dr.-Ing. G. Städtler von der K+S Entsorgung GmbH danke ich sehr für die Ermöglichung der Bearbeitung dieses Themas und für die Übernahme des zweiten Korreferats.

Herrn Dekan Prof. Dr.-Ing. habil. A. Seidel-Morgenstern (Leiter des Lehrstuhls für Chemische Verfahrenstechnik) danke ich sehr für die Ermöglichung der Untersuchungen am Reaktionskalorimeter des Instituts. Herrn Dipl.-Ing. Phong T. Mai danke ich besonders für die Unterstützung bei den reaktionskalorimetrischen Untersuchungen, sowie für die jederzeit gewährte Hilfe und Diskussionsbereitschaft.

Weiterhin danke ich Herrn Dr.-Ing. H.-V. Wömpner (Institut für Strömungstechnik und Thermodynamik (ISUT)), der mir durch seine Erfahrung und Diskussionsbereitschaft bei der Lösung theoretischer Probleme hilfreich zur Seite stand.

Die für die Arbeit weiteren erforderlichen experimentellen und theoretischen Grundlagen habe ich weitestgehend im K+S Forschungsinstitut der K+S AG in Heringen erarbeitet. Für die unkomplizierte Bereitstellung der Räumlichkeiten sowie der apparativen und gerätetechnischen Ausstattung möchte ich mich sehr bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. I. Stahl und Herrn Dr. rer. nat. P. Beier bedanken.

Der Arbeitsgruppe Analytik des K+S Forschungsinstituts danke ich sehr für die Unterstützung bei den chemisch- physikalischen und mineralogischen Untersuchungen, die mit zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere sei an dieser Stelle den Herren Dr. rer. nat. K.-R. Wambach- Sommerhoff und Dipl.-Geologe T. Thönelt für Ihre Hilfsbereitschaft und den fachlichen Diskussionen gedankt.

Danken möchte ich auch allen weiteren Mitarbeitern der K+S Gruppe, die mich bei der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Meiner Familie, insbesondere meiner Frau bin ich äußerst dankbar, dass Sie in den letzten Jahren so viel Geduld und Verständnis für diese Arbeit aufgebracht hat. Auch dafür, dass Du mich in schwierigen Momenten unterstützt hast, Danke, Anita.

Heringen, im Juni 2005

Kurzreferat

Die untertägige Entsorgung von Aschen, Filterstäuben und Rauchgasreinigungsprodukten aus der thermischen Abfallbehandlung hat in den letzten Jahren im Vergleich zu den übertägigen Abfallbehandlungssystemen an Stellenwert zugenommen. Dabei stellt die Dickstofftechnologie für die untertägige Verbringung von pumpfähigen Asche- und RGRP¹⁾-haltigen Dickstoffmischungen, die unter Zugabe von Bindemitteln in situ verfestigen, ein umwelttechnisch und ökonomisch interessantes Verfahren dar.

Um aber das Dickstoffverfahren technisch umsetzen zu können, sind - neben der Einhaltung einer Vielzahl technischer Randbedingungen - die Dickstoffkonditionierung und der damit verbundene sichere Transport zu gewährleisten.

Bei reaktiven Versatzmaterialien treten z.T. bereits während des Mischprozesses Phänomene – wie z.B. eine Erhöhung des Fließwiderstandes gekoppelt mit chemischer Reaktion und Temperaturzunahme – auf. Diese Effekte können in den dem Mischer nachgeschalteten Anlagenteilen (Vorlagebehälter, Rohrleitungssystem) eine Havarie auslösen.

Daher sind die teilweise unvollständigen Kenntnisse auf dem Gebiet des mechanischen Mischens von Dickstoffen Ausgangspunkt für die Untersuchungen. Im Fokus stehen dabei Dickstoff- Suspensionen aus einer Klärschlammverbrennungasche bzw. aus zwei Rauchgasreinigungsprodukten und einem Dispersionsmittel mit und ohne Bindemittelzusatz, die im Labormischer (Batchversuche) erzeugt worden sind.

Basierend auf den Erfahrungen und Erkenntnissen des derzeitigen Anlagenbetriebes in der Grube Unterbreizbach wird auf festgestellte Effekte zum Fließverhalten, wie physikalische Einflussgrößen, stoffbedingte Abhängigkeiten sowie systembedingte Einflüsse eingegangen. Mit der Methode der Reaktionskalorimetrie können dabei die während der Mischprozesse auftretenden Reaktivitäten verifiziert werden.

Mit den ermittelten Phasenzusammensetzungen und deren Einflussnahme auf das Systemverhalten wird das Verhalten der einzelnen Stoffe während des Mischprozesses sowie mögliche Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungstransport prognostiziert. Dabei stützen die Kenntnisse über die Verfahren während der Verbrennung bzw. Rauchgasreinigung die Aussagen.

Zur Aufklärung der Vorgänge bei der Verfestigung dienen die Ermittlung der Abbindeverläufe erzeugter Suspensionen sowie die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen verfestigter Proben.

¹⁾ Rauchgasreinigungsprodukt

Die vorliegenden Ergebnisse und deren Bewertung ergeben somit die Notwendigkeit, den Mischprozess im Rahmen der Rezepturenentwicklung mit einzubeziehen. Grundlage zur weiteren Übertragung der Ergebnisse des Labormaßstabes auf die großtechnische Anlage ist die Modelltheorie. An Hand der Leistungscharakteristik kann die weitere Modellierung vorgenommen werden. Da die Suspensionen rheologisch durch das Modell nach Bingham charakterisiert werden können, wird für die Darstellung des Mischprozesses mittels Leistungscharakteristik die Binghamviskosität herangezogen.

Mit dem weiteren Vergleich Großanlage – Laborversuche wird die „Scale – up – Fähigkeit“ der gewonnenen Ergebnisse bestätigt.

	Seite
Inhaltsverzeichnis	III
I Einleitung	1
I.1 Stand der Abfallentsorgung im untertägigen Bergbau	1
II Anliegen der Arbeit	5
III Herangezogene Stoffe und ihre Charakterisierung.....	7
III.1 Aschen bzw. Stäube der Rauchgasreinigung	7
III.1.1 Klärschlammverbrennungsasche - Stoff A	7
III.1.2 Rauchgasreinigungsprodukt – Stoff B.....	10
III.1.3 Rauchgasreinigungsprodukt – Stoff C.....	11
III.2 Eingesetzte Zusatzstoffe.....	12
III.3 Dispersionsmittel	12
III.4 Glycerin.....	13
IV Stoffeigenschaften.....	14
IV.1 Chemische Analyse / Stoffauswahl.....	15
IV.1.1 Phasenzusammensetzung.....	15
IV.1.2 Klärschlammverbrennungsasche, Nachweis der Reaktions- trägheit	17
IV.1.3 Rauchgasreinigungsprodukte	18
IV.2 Granulometrische Untersuchungen	22
IV.2.1 Partikelform und Partikelgefüge	23
IV.2.2 Korngrößenverteilungen.....	27
IV.2.3 Feststoffdichten.....	31
IV.3 Wärmeentwicklung	32
IV.3.1 Reaktionskalorimetrie.....	32
IV.4 Rheologische Eigenschaften	36
IV.4.1 Fließverhalten von Dickstoffmischungen.....	36
IV.4.2 Fließverhalten der MgCl ₂ – Lösung	38
IV.4.3 Fließverhalten von Glycerin	39
V Mischversuche	41
V.1 Theoretische Grundlagen	41
V.1.1 Einflussfaktoren.....	41
V.1.2 Suspensionsstabilität	42
V.1.3 Leistungsbedarf.....	44
V.2 Experimentelle Untersuchungen	48
V.2.1 Versuchsprogramm.....	48

V.2.2	Untersuchungsbedingungen	49
V.2.3	Versuchsdurchführung / Versuchsstand	51
V.2.4	Versuchsparameter	55
VI	Versuchsergebnisse	56
VI.1	Mischversuche	56
VI.1.1	Klärschlammverbrennungsasche - Basismischung	56
VI.1.2	Klärschlammverbrennungsasche – Standardmischung	58
VI.1.3	Rauchgasreinigungsprodukte	61
VI.2	Fließverhalten der Suspensionen	66
VI.3	Verfestigung der Dickstoffmischungen	77
VI.3.1	Verfestigung	77
VI.3.2	Phasenumwandlung bei der Verfestigung	79
VII	Versuchsauswertung	85
VII.1	Verhalten des Dickstoffsystems (Fließverhalten und Verfestigung)	85
VII.1.1	Physikalische Einflussgrößen	86
VII.1.2	Stoffbedingte Abhängigkeiten	89
VII.1.3	Systembedingte Abhängigkeiten	97
VII.2	Mischprozess – Leistungscharakteristik	103
VII.3	Mischprozess – Maßstabsübertragung	109
VII.4	Mischprozess – Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungs- transport	110
VII.4.1	Rohrleitungsdruckverlust	110
VII.4.2	Druckverlustberechnung der Rohrströmung	111
VIII	Zusammenfassung	117
	Literaturverzeichnis	121
	Symbol- und Formelverzeichnis	130
	Symbolverzeichnis	130
	Indizes	131
	Kennzahlen	132
	Verzeichnis der Abkürzungen	132
	Verzeichnis der Gleichungssysteme	132
	Anlage: Vergleich Literaturdaten mit eigenen Untersuchungen	A1

Tabellarischer Lebenslauf

I Einleitung

Die untertägige Entsorgung von Aschen, Filterstäuben und Rauchgasreinigungsprodukten aus der thermischen Abfallbehandlung hat in den letzten Jahren im Vergleich zu den übertägigen Abfallbehandlungssystemen an Stellenwert zugenommen und ist aus dem Bereich der Entsorgung von besonders überwachungsbedürftigen Abfällen in Deutschland nicht mehr wegzudenken [4].

Dabei stellt die Dickstofftechnologie für die untertägige Verbringung von pumpfähigen Asche- und RGRP¹⁾-haltigen Dickstoffmischungen ein umwelttechnisch und ökonomisch interessantes Verfahren dar [45].

Um aber das Dickstoffverfahren technisch umsetzen zu können, sind - neben der Einhaltung einer Vielzahl technischer Randbedingungen - die Dickstoffkonditionierung und der damit verbundene sichere Transport zu gewährleisten. Die z.T. unvollständigen Kenntnisse auf dem Gebiet des mechanischen Mischens von Dickstoffen sind Ausgangspunkt für die Untersuchungen in dieser Arbeit, in der das Mischverhalten von Materialien bzw. Produkten der Klärschlammverbrennung bzw. der Rauchgasreinigung von Abfallverbrennungsanlagen im Mischprozess der Dickstofftechnologie untersucht wird.

I.1 Stand der Abfallentsorgung im untertägigen Bergbau

Zu den klassischen Aufgaben des Bergbaus, dem Versorgungsbergbau, sind in den letzten Jahren der Entsorgungsbergbau und der Sanierungsbergbau getreten. Dabei befasst sich die Abfallentsorgung im untertägigen Bergbau mit der Verwertung und der Beseitigung bzw. Deponierung überwachungsbedürftiger Abfallstoffe sowie der Endlagerung radioaktiver Abfälle [20, 46].

Die Abfallstoffe werden dabei zur Erreichung bergbaulicher Ziele, zur Nutzung bergmännischer Hohlräume sowie zur langzeitsicheren Ablagerung im untertägigen Bergbau verbracht. Dabei sind umfangreiche und hohe Anforderungen der rechtlichen und technischen Rahmenbedingungen einzuhalten, die z.B. in [24, 77] näher erläutert werden.

Die Abfälle werden bei ihrer Entsorgung in entstandene Örter und Kammern, in das Bruchhaufwerk beim StREBBau (s. z.B. [64, 65, 66] sowie in neu zu errichtende Kavernen, Bohrlöcher oder Kammern verbracht. Einen Überblick über die Hohlraumkonzepte des Entsorgungsbergbaus gibt die Abbildung I.1.

Durch die stofflichen Eigenschaften der einzubringenden Abfallstoffe im Rahmen einer Konditionierung, Verwertung oder Beseitigung werden das Förder- und Einbringverfahren bestimmt. In der Tabelle I.1 sind ausgehend von der Versatztechnik im Bergbau, die möglichen Verfahren der Fernförderung von über Tage aus und die damit kombinierbaren Einbringverfahren in die Hohlräume dargestellt. Unterschieden werden die Einbringverfahren für grob- und feinkörnige Stoffe (1 und 2) sowie für grob-, fein- und feinstkörnige Materialien (3) [46].

¹⁾ Rauchgasreinigungsprodukt

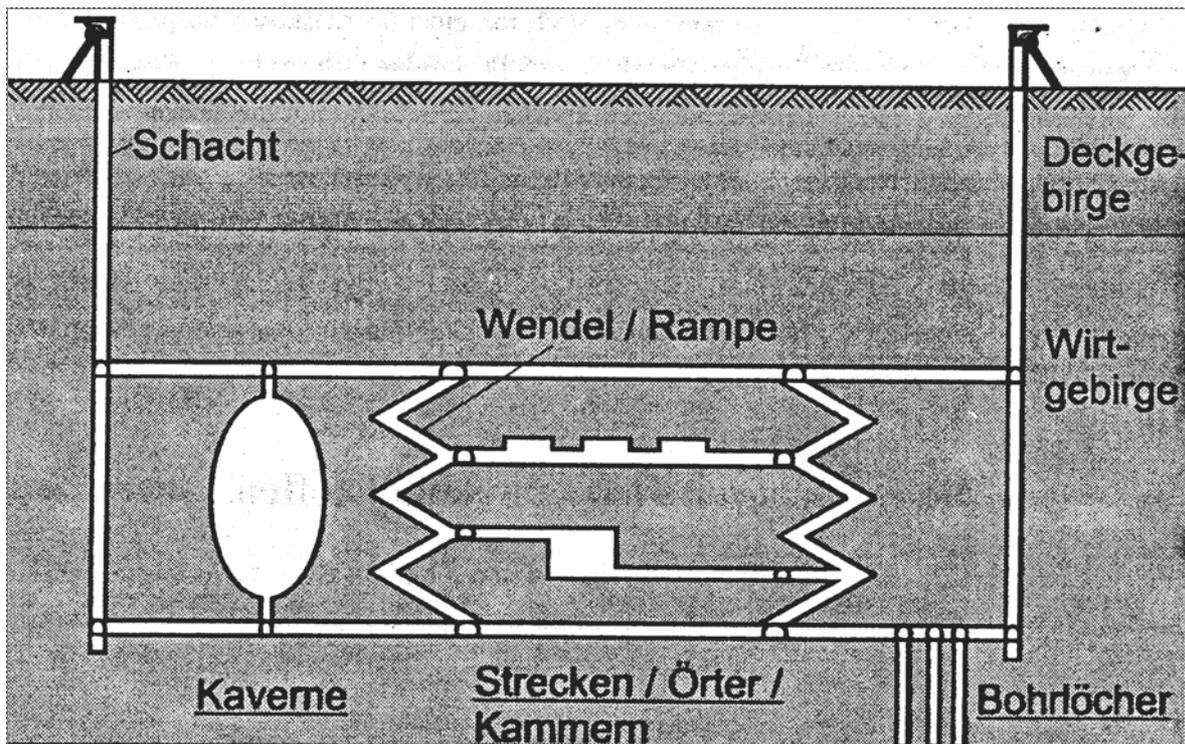


Abb. I.1: Hohlräumkonzepte des Entsorgungsbergbaus [46]

Stoff/ Abfall		Fernförderung	Einbringverfahren	Geforderte Eigenschaften
1	Grobkörnig (> 1mm)	<ul style="list-style-type: none"> • Mechanisch • Diskontinuierlich • kontinuierlich 	<ul style="list-style-type: none"> • Verstürzen • Schleudern • Verblasen 	<ul style="list-style-type: none"> • Stetige Kornverteilung • Wenig Kornzerfall
2	Feinkörnig (>0,1 mm)	<ul style="list-style-type: none"> • In Leitungen • hydraulisch 	<ul style="list-style-type: none"> • Verspülen 	<ul style="list-style-type: none"> • Entwässerbar
3	Grob-, fein- und feinstkörnig	<ul style="list-style-type: none"> • In Leitungen • hydraulisch 	<ul style="list-style-type: none"> • Verpumpen 	<ul style="list-style-type: none"> • Wasserbindung bzw. Bindung des Dispersionsmittels • Opt. Mischung <ul style="list-style-type: none"> - pumpfähig - keine Entmischung in Leitungen
		<ul style="list-style-type: none"> • Mechanisch (Gebinde wie Big Bags oder Fässer) • diskontinuierlich 	<ul style="list-style-type: none"> • Stapeln u.U. mit Zwickelausfüllung 	

Tabelle I.1: Förderung und Einbringverfahren [46]

Buhrke und Kecke [9] zeigten bereits, dass das Sedimentationsverhalten von Zweiphasensystemen beurteilt werden kann, wenn als Kriterium eine modifizierte Re-Zahl (Re^*) herangezogen wird. Demnach ermöglicht Re^* eine universelle Abgrenzung verschiedener Verhaltensbereiche:

- Feinkornbereich (homogenes bzw. quasihomogenes System):
 - kolloiddisperse Suspension $Re^* < 10^{-6}$
 - mechanische Suspension $10^{-6} < Re^* < 10^{-1}$,

- Grobkornbereich (heterogenes System):
 - feindisperse Mischung $10^{-1} < Re^* < 10$
 - grobdisperse Mischung $Re^* > 10$.

Im Kap. V.1.2 - Suspensionsstabilität - werden die eingesetzten Stoffe hinsichtlich ihres Sedimentationsverhaltens beurteilt.

Der Einsatz der hydraulischen Leitungsförderung hat in den letzten Jahren wesentlich an Bedeutung zugenommen. Im Gegensatz zum Spülversatz (Transport feindisperser Mischungen) nimmt die Dickstofftechnologie (hydraulischer Transport homogener Systeme), bei der eine mineralische Pumpversatzmischung in einem Mischer erzeugt und hydraulisch gefördert wird, immer mehr einen größeren Stellenwert ein.

Am Beispiel der Dickstoffanlage der Versatzanlage Unterbreizbach [61, 88, 89] wird das Dickstoffverfahren kurz erläutert:

Die gesamte Versatzanlage ist für die Verwertung von fein- bis feinstkörnigen Abfällen konzipiert. Einsatzstoffe sind Materialien wie Filterstäube, Rauchgasreinigungsprodukte sowie Klärschlammverbrennungsrückstände. Dabei werden die Materialien mit Silo – LKW zum oberirdigen Teil der Versatzanlage angeliefert, zwischengelagert und pneumatisch nach unten transportiert.

In der unterirdischen Dickstoffanlage werden die noch trockenen und staubförmigen Stoffe definiert mit einer Magnesiumchloridlösung zu einer pumpfähigen und sich nach einer bestimmten Zeitdauer verfestigenden Suspension vermischt und anschließend über ein Rohrleitungssystem in die zu verfüllenden Hohlräume verpumpt. Das Schema der Anlage ist in Abbildung I.2 dargestellt.

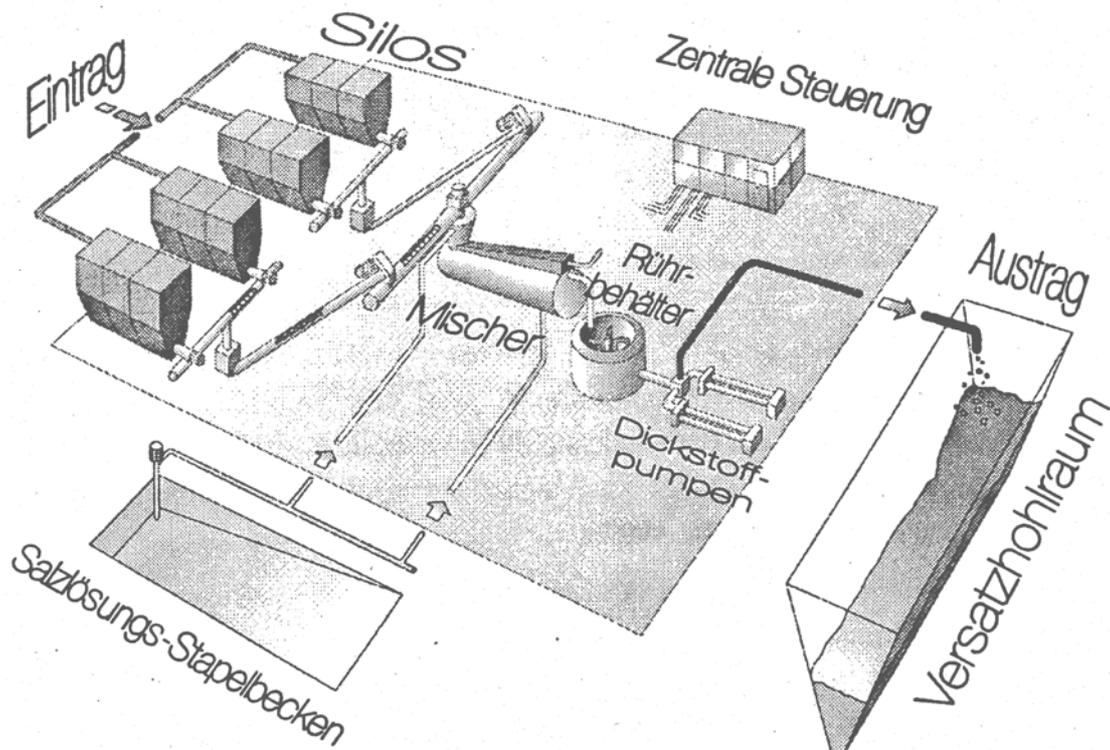


Abb. I.2: Schema der Dickstoffanlage [61, 88, 89]

Bei der Herstellung der pumpfähigen Suspension spielen die chemisch – physikalischen sowie granulometrischen Eigenschaften der Einsatzstoffe eine besondere Rolle

Eine ungenügende Kenntnis des chemisch – physikalischen Verhaltens einzelner Materialien im Dickstoffsystem kann bereits während des Mischprozesses zu Phänomenen – wie z.B. einer Erhöhung des Fließwiderstandes gekoppelt mit chemischer Reaktion und Temperaturzunahme – führen, die eine Havarie in den dem Mischer nachgeschalteten Anlagenteilen (Vorlagebehälter, Rohrleitungssystem) auslösen können.

Daher ist das Verhalten von Materialien aus der Klärschlammverbrennung und aus der Rauchgasreinigung und deren Einordnung in den Mischprozess der Dickstofftechnologie von besonderem Interesse. Dadurch können auftretende technische Erscheinungen und Phänomene zur Gewährleistung eines sicheren Anlagenbetriebes gedeutet und beherrscht werden.

II Anliegen der Arbeit

Die für den Versatz aus Verbrennungsprozessen eingesetzten Stoffe wie Aschen, Filterstäube und Rauchgasreinigungsprodukte zeigen beim Konditionieren mit speziellen Dispersionsmitteln (Wasser, $MgCl_2$ -reiche Salzlösung) verschiedene Effekte. Beim Homogenisieren bestimmter Stoffe mit den genannten Dispersionsmitteln treten z.T. signifikante Wärmetönungen auf [45]. Es wird weiterhin davon berichtet, dass beim Kontakt mit Wasser in Einzelfällen der Dickstoff bis auf Siedetemperatur erhitzt wurde [67]. Auch ist aus den oben genannten Literaturstellen bekannt, dass innerhalb eines Zeitraumes von 1 bis 24 Stunden die Fließwiderstände bestimmter Dickstoffe derart angehoben wurden, dass die erzeugten Dickstoffe nicht mehr förderbar waren. Des Weiteren konnten bereits Verfestigungen innerhalb kurzer Zeiträume ähnlich wie beim Zement beobachtet werden. Diese frühzeitigen Abbindemechanismen bei speziellen Dickstoff – Suspensionen haben bereits in der Praxis zu Havarien der Anlage in Form von Rohrleitungsverstopfern und mehrtägigen Anlagenausfällen geführt [67].

Zielstellung dieser Arbeit ist es, die Bedingungen und Verhältnisse beim Dickstoffversatz – unter Einbeziehung der Mischtechnik zu untersuchen. Dabei basieren die Untersuchungen auf den Erkenntnissen und Erfahrungen beim derzeit praktizierten Betrieb der Versatzanlage Unterbreizbach. Die Vielfalt der anstehenden Fragestellungen erforderte es, dass die Untersuchungen auf speziell ausgewählte Stoffe begrenzt werden mußte.

Im Fokus der Untersuchungen stehen dabei Dickstoff- Suspensionen aus

- einer Klärschlammverbrennungsasche von einer Klärschlammbehandlungsanlage sowie zwei Rauchgasreinigungsprodukten (RGRP) von Müllverbrennungsanlagen,
- hochkonzentrierte $MgCl_2$ – Lösung als Dispersionsmittel und
- MgO als Bindemittel.

Es ist bereits bekannt, dass die zu betrachteten Rauchgasreinigungsprodukte hinsichtlich ihrer chemisch – physikalischen bzw. mineralogischen Eigenschaften nicht als Inertstoff im reagierenden, abbindenden Flüssigkeits- Bindemittel- System betrachtet werden dürfen.

Deswegen ist neben der Untersuchung ausgewählter betriebs- und prozessbedingter Einflussgrößen die Ermittlung der stofflichen Zusammensetzung der Einsatzstoffe und der erzeugten Suspensionen erforderlich. Mit deren Kenntnis soll nachfolgend die Einflussnahme auf das Systemverhalten und das Verhalten der einzelnen Stoffe während des Mischprozesses geprüft werden.

Zur Veranschaulichung der oben genannten komplexen Zusammenhänge beim Dickstoffversatz dient die Abbildung II.1.

Die Details zu den einzelnen Einflussgrößen werden nachfolgend in den betreffenden Kapiteln speziell erläutert.

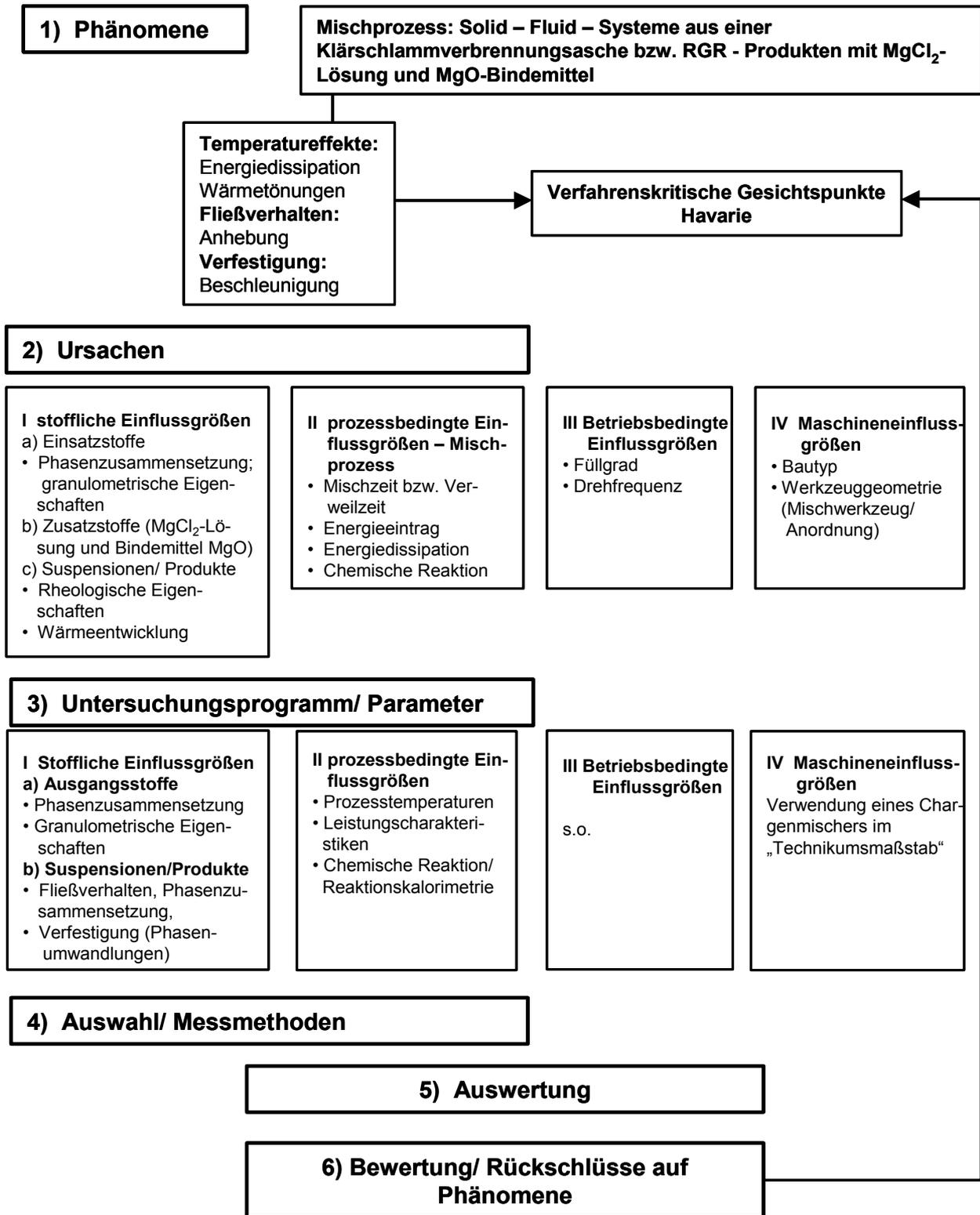


Abb. II.1: Versuchsplan zu „Untersuchung der Bedingungen und Verhältnisse beim Dickstoffversatz – unter Einbeziehung der Mischtechnik“.

III Herangezogene Stoffe und ihre Charakterisierung

Um bei dem Mischen von Dickstoffen Ergebnisse deuten, Phänomene verstehen und daraus Schlussfolgerungen ziehen zu können, ist die genaue Kenntnis der stofflichen Eigenschaften der verwendeten Ausgangsstoffe erforderlich. Neben analytischen Untersuchungen (s. Kap. IV.1 – chemische Analyse) der eingesetzten Stoffe liefern Informationen über die Probenherkunft und die damit zusammenhängenden technologischen Aspekte - wie z.B. Zusammensetzung und Konditionierung der zu verbrennenden Abfallstoffe, Prozessführung bei der Verbrennung und Art der Rauchgasreinigung - bereits Anhaltspunkte über deren mögliche Zusammensetzung.

Für die Untersuchungen wurden herangezogen:

- Abfallprodukte aus drei Anlagen
 - Klärschlammverbrennungsasche der Anlage A
 - Rauchgasreinigungsprodukt der Anlage B
 - Rauchgasreinigungsprodukt der Anlage C
- Zugeordnetes Bindemittel zur Gewährleistung der Verfestigung
- Dispersionsmittel
 - $MgCl_2$ – Lösung aus dem Fabrikbetrieb
- Glycerin.

Nachfolgend soll auf die Stoffe im Einzelnen eingegangen werden.

III.1 Aschen bzw. Stäube der Rauchgasreinigung

III.1.1 Klärschlammverbrennungsasche - Stoff A

- **Gesamtkonzept einer Klärschlammbehandlungsanlage**

In Veröffentlichungen wie z.B. von [3, 23, 93, 96] wird der Aufbau von Klärschlammverbrennungsanlagen (Monoverbrennung) beschrieben. In Anlehnung an [44, 93] wird ausgehend von der Funktion das technische Gesamtkonzept einer Klärschlammverbrennungsanlage in Betriebseinheiten unterteilt.

Danach ergeben sich die Betriebseinheiten:

Betriebseinheit 1: Abwasseranfall, Abwasserreinigung, Klärschlammaufkommen, Klärschlammvorbehandlung- und Konditionierung, Lagerung der Stoffe für die Klärschlammkonditionierung bzw. für die Brennstoffherstellung,

Betriebseinheit 2: Klärschlammverbrennung mit Dampferzeugung,

Betriebseinheit 3: Zusammenfassung aller Stufen der Rauchgasreinigung (RGR) und Reaktanten für die RGR und

Betriebseinheit 4: Aufbereitung der Rückstände aus der Klärschlammverbrennung und der RGR und deren Entsorgungspfade.

Diese Einteilung nach Betriebseinheiten ist in Abbildung III.1 umgesetzt worden. Berücksichtigt wurde auch der Durchgang des Rauchgases mit den jeweiligen Stoffströmen der anfallenden Rückstände.

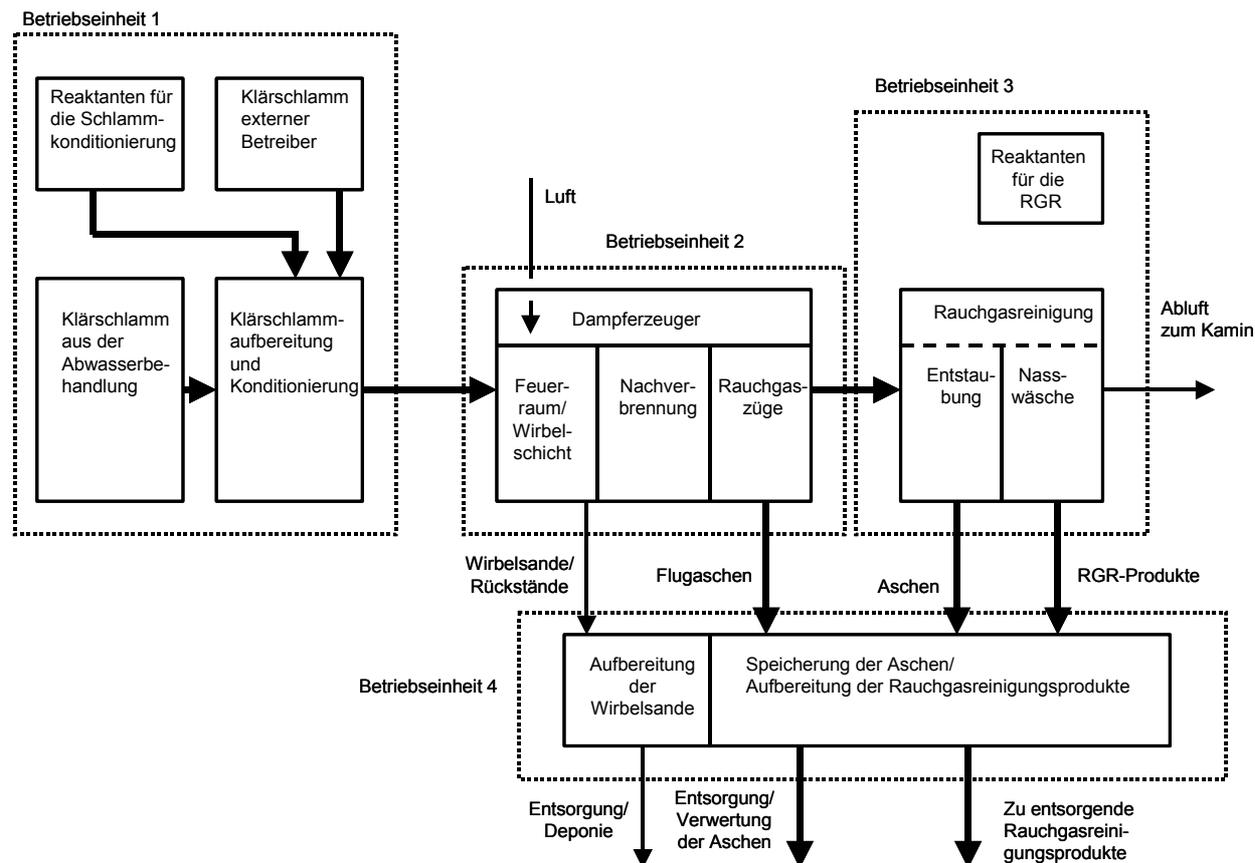


Abb. III.1: Darstellung der Klärschlammverbrennungsanlage nach Betriebseinheiten gemäß [44, 93] mit eingetragenem Stoffdurchgang

• Probenherkunft Klärschlammverbrennungsasche

Die Zusammensetzung der Klärschlammverbrennungsasche ergibt sich vorwiegend aus den Hauptkomponenten des eingesetzten Brennstoffes.

Durch die Behandlung eines Überschussschlammes aus der Abwasserreinigung, der in seiner Zusammensetzung weitestgehend den Eigenschaften kommunaler Klärschlämme entspricht, wird in diesem Fall durch die Zugabe von Zuschlagsstoffen in

der Schlammwässerung bzw. Konditionierung ein charakteristischer Brennstoff erzeugt. Weiterhin sind durch die Art und Weise der anschließenden Verbrennung und Rauchgasreinigung die zu erwartenden Inhaltsstoffe in den relevanten Rückständen abschätzbar.

• Klärschlammverbrennung

Die betrachtete Anlage besteht aus zwei völlig getrennten Verbrennungslinien mit Dampferzeugung und Rauchgasreinigung. In Abbildung III.2 sind die wesentlichen Verfahrensschritte mit den zugehörigen Stoffströmen dargestellt. Nicht berücksichtigt sind die Stufen der Stromerzeugung und der Fernwärmeauskopplung, sowie der 4-stufige Nasswäscher. Als Hauptkomponente wird im Rahmen dieser Arbeit die aus dem Rohgas – eingeschlossen die Stäube aus dem Elektrofilter – ausgeschleuste Asche bezeichnet. Die Stoffströme sind entsprechend hervorgehoben.

Der feuchte Klärschlammfilterkuchen wird von der Schlammwässerung zum Verbrennungsofen transportiert und durch Einwurfschächte im Deckengewölbe in den Verbrennungsraum der Wirbelschichtfeuerung (2) fallen gelassen. Die weitere Verteilung des Klärschlammes über den Ofenquerschnitt des Verbrennungsraumes erfolgt durch die stationäre Wirbelschicht selbst.

Die Rauchgase aus dem Wirbelschichtofen und der Nachbrennzone (4) verfügen mit ihrer Temperatur von ca. 1050 °C über ein beträchtliches Wärmepotential.

Deswegen durchströmt das mit Asche beladene Rauchgas zunächst im Wechsel fallend oder steigend die vier Rauchgaszüge (5). Dabei wird das staubbeladene Rauchgas auf eine Temperatur von 210 – 220 °C abgekühlt.

• Rauchgasreinigung

Als nachgeschaltete Rauchgasreinigungsstufe folgt ein dreifeldriges Elektrofilter (6), in dem die partikelförmigen Inhaltsstoffe elektrisch aufgeladen und als Ladungsträger an den Niederschlagselektroden abgeschieden werden. Durch die elektrostatische Aufladung der Teilchen im elektrischen Feld kann es zur Agglomeration der Teilchen kommen. Die Asche wird hierbei abgeschieden und muss zur Verwertung im Bergbau nicht weiter aufbereitet werden.

Nach der Abscheidung fester Komponenten folgt der Rauchgasreinigungsbereich für die Abscheidung gasförmiger Rauchgaskomponenten. Eingesetzt wird eine Nassbehandlung des Rauchgases in einer Quenschzone (7) zur Sättigung und Abkühlung des Gases von 210 auf 74°C. Es schließt sich ein mehrstufiger Gegenstrom – Nasswäscher zur Abscheidung gasförmiger Komponenten an. Die hier anfallenden Rückstände werden separat von der anfallenden Klärschlammverbrennungasche entsorgt.

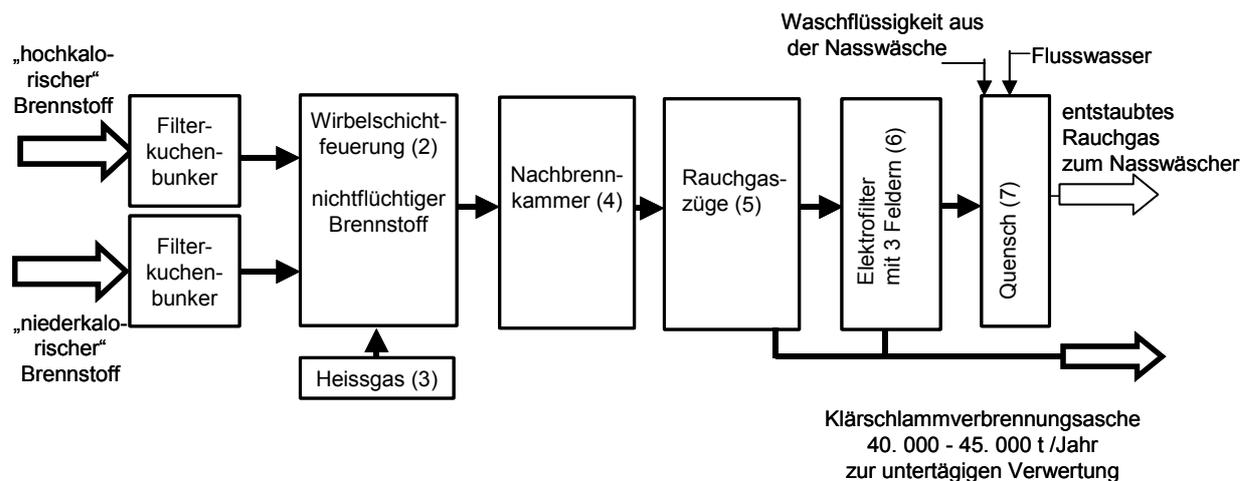


Abb. III.2: Fließbild der Klärschlammverbrennungsanlage und Rauchgasreinigung

III.1.2 Rauchgasreinigungsprodukt- Stoff B

Das Anlagenschema für den Anlagentyp der Abfallverbrennungsanlage B ist in der Abbildung III.3 wiedergegeben.

Diese Verbrennungsanlage zur thermischen Verwertung von hausmüll- und hausmüll- ähnlichen Abfällen besteht aus drei getrennten Linien zur Dampferzeugung und Abgasreinigung.

Nach der Verbrennung der relevanten Abfälle mittels Rostfeuerung wird das auf eine Abgastemperatur von $> 850^{\circ}\text{C}$ erhitzte Rauchgas durch den Rauchgaszug (Dampferzeuger in hoher Bauweise) geleitet und anschließend mit einer Temperatur von ca. 230°C zur Entstaubung in einen Elektrofilter geführt. In einem nachgeschalteten Reaktor (nähere Angaben fehlen hierzu von dem Betreiber) wird mittels „Kalkmilch“ saure Schadgase wie HCl , HF und SO_2 aus dem Abgas entfernt und die Reaktanten aus dem Reaktor ausgeschleust. Dem z.T. gereinigtem Abgas wird nachfolgend im Flugstrom Aktivkohle und Kalkhydrat trocken mittels Mischinjektion zugeführt. Ein nachgeschaltetes Schlauchfilter dient der weitgehenden Trennung des Rauchgases von den neu gebildeten partikelförmigen Inhaltsstoffen, die als Filterstaub aus den Schlauchfilterbatterien ausgeschleust werden. Als letzte Stufe der Rauchgasreinigung ist ein sogenannter DENOX – Katalysator nachgeschaltet, der zur Entstickung des Rauchgases dient. Dieses Verfahren wird auch als selektive katalytische Reduktion (SCR – Verfahren) bezeichnet. Durch Zugabe von NH_3 – Lösung wird das im Abgas enthaltene NO_x am Katalysator bei Temperaturen zwischen 300 und 400°C zu N_2 , H_2O und NH_4OH – Lösung umgesetzt [62].

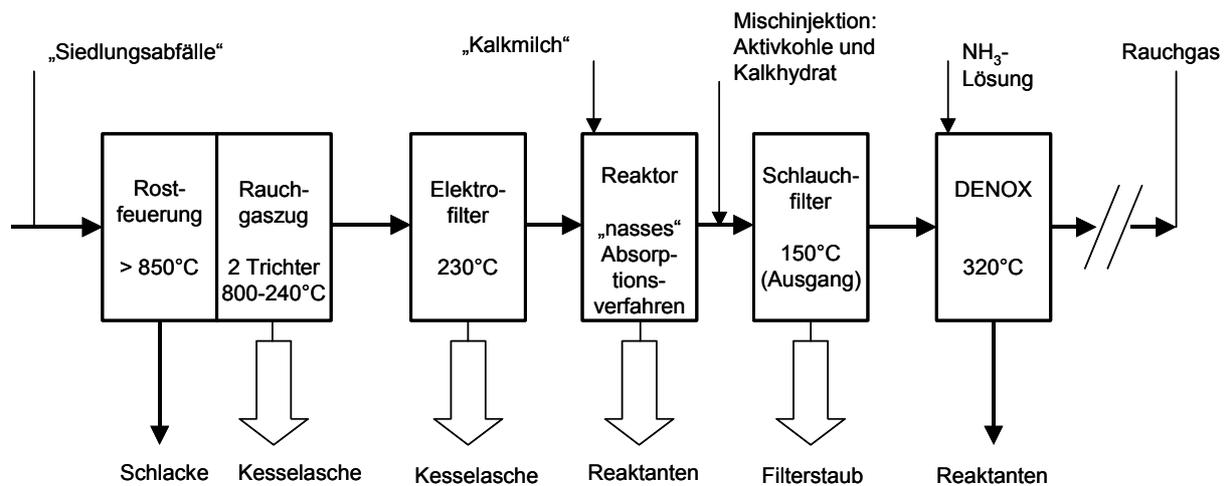


Abb. III.3: Blockfließbild der Rauchgasreinigung für Anlage B

III.1.3 Rauchgasreinigungsprodukt - Stoff C

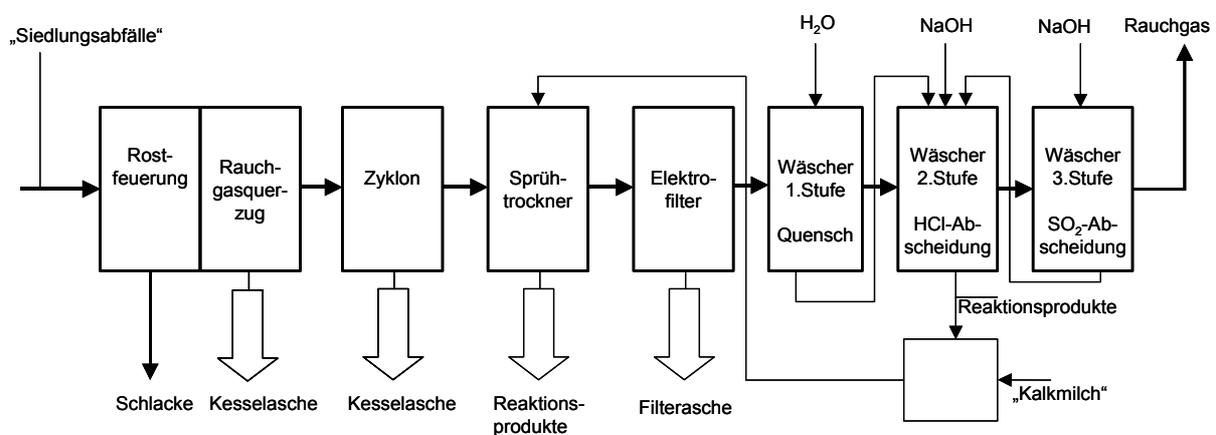


Abb. III.4: Blockfließbild der Rauchgasreinigung für Anlage C [44]

In der Abfallverbrennungsanlage C erfolgt die Verbrennung von Haus-, Gewerbe- und Sperrmüll in der Brennkammer mit Rostfeuerung. Das staubbeladene Abgas wird anschließend über einen Rauchgasquerzug geleitet und die sich dabei abscheidende Flugasche über zwei Trichter abgeführt. Der nachgeschaltete Zyklon dient der weiteren Absenkung des Staubgehaltes. Das Rauchgas gelangt dann zum Sprühtrockner; in diesem Trockner werden ebenfalls die in wässriger Form anfallenden Reaktionsprodukte und Reaktanten aus dem Nasswäscher und Neutralisator geleitet

und zusammen mit dem Rauchgasstrom einem Elektrofilter zur weiteren Entstaubung zugeführt. Hier wird Filterasche abgeschieden.

Als letzte Stufe der Abgasreinigung schließt sich ein dreistufiger Nasswäscher an. Durch die Zugabe von Wasser in der Quenschstufe und jeweils NaOH-Lösung in den Waschstufen 2 und 3 werden gasförmige Komponenten als Reaktionsprodukte abgeschieden und mit Kalkmilch neutralisiert.

III.2 Eingesetzte Zusatzstoffe

Zusätzlich werden zur Gewährleistung einer Verfestigung zu den Aschen aus einer Klärschlammbehandlungsanlage bzw. den RGR – Produkten aus Abfallverbrennungsanlagen zur Erzeugung der jeweiligen Dickstoffsuspension Bindemittel zugegeben. Als Bindemittel kam ausschließlich kaustisches Magnesiumoxid (MgO), das im Anlagenbetrieb der Dickstoffanlage in der Grube Unterbreizbach verwendet wird, zum Einsatz.

Die Untersuchung des Bindemittels erfolgte im Vergleich zum Untersuchungsaufwand bei den AzV in eingeschränkterem Umfang. Das Bindemittel wird vor den Untersuchungen homogenisiert, geteilt und anschließend hinsichtlich granulometrischer Gesichtspunkte (Korngrößenbestimmung) und chemischer Kriterien untersucht.

Die halbquantitative Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) von der bei 105°C getrockneten und aufgemahlene MgO – Probe (lose Schüttung) führte zu folgenden Ergebnissen (in Massen-%):

Mg: 55 %, O (berechnet): 41%, Ca: 1,7%, Fe: 0,4%, Si: 0,4%, C: 1,1 % sowie fünf weitere Elemente kleiner Bestimmungsgrenze (<0,1%). Somit ergibt sich rechnerisch ein MgO - Anteil von ca. 91%.

Der Trocknungsverlust (bei 105°C) lag bei 0,4 % Massen-%. Bei 1050 °C ergab sich ein Glühverlust von 4 Massen-%.

III.3 Dispersionsmittel

Zum Einsatz kommt eine MgCl₂- reiche Lösung („Q“- Lösung), die aus dem Fabrikationsprozess des Werkes Werra, Standort Unterbreizbach, der K+S Kali GmbH stammt.

Die „Q“-Lösung setzt sich aus den Komponenten

- Magnesiumchlorid = 298 g/l,
- Magnesiumsulfat = 49 g/l,
- Natriumchlorid = 28 g/l und
- Kaliumchlorid = 42 g/l

zusammen. Die bei $\vartheta = 23,5 \text{ °C}$ bestimmte Dichte liegt bei $\rho = 1,295 \text{ g/l}$.

III.4 Glycerin

Zusätzlich herangezogen für Mischversuche wurde Glycerin. Glycerin ist bekanntlich ein Stoff, der sich quasi inert verhält und dessen Viskosität durch die gute Wasserlöslichkeit leicht verändert werden kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sind so zusätzlich die Stoffeigenschaften und das Verhalten bei unverändertem Eingangsstoff während des Mischens untersucht worden. Die Untersuchungen mit diesem Fluid dienten durch Vergleich mit Literaturwerten der eigenen Verifizierung der eingesetzten Messtechnik.

IV Stoffeigenschaften

Es ist allgemein bekannt, dass Phänomene, die während des Mischprozesses in einem Mischer auftreten, nicht unwesentlich durch die stofflichen Eigenschaften des Materials bestimmt werden können.

Es wurden zur näheren Untersuchung der Abfälle zur Verwertung (AzV) verschiedene Silo – LKW mit der Asche aus einer Klärschlammbehandlungsanlage bzw. den jeweiligen RGR - Produkten verschiedener Müllverbrennungsanlagen (MVA) beprobt. Die beim Entsorger angelieferten Chargen -nachfolgend auch als AzV bezeichnet sind in der Regel undefinierte Mischungen von Stäuben aus unterschiedlichen Anfallbereichen einer Klärschlammbehandlungs- bzw. Müllverbrennungsanlage.

Im ersten Schritt wurden zunächst sechs verschiedene Stoffe analysiert. Die analytische Untersuchung der verschiedenen Proben erfolgte nach dem Schema der Abbildung IV.1.

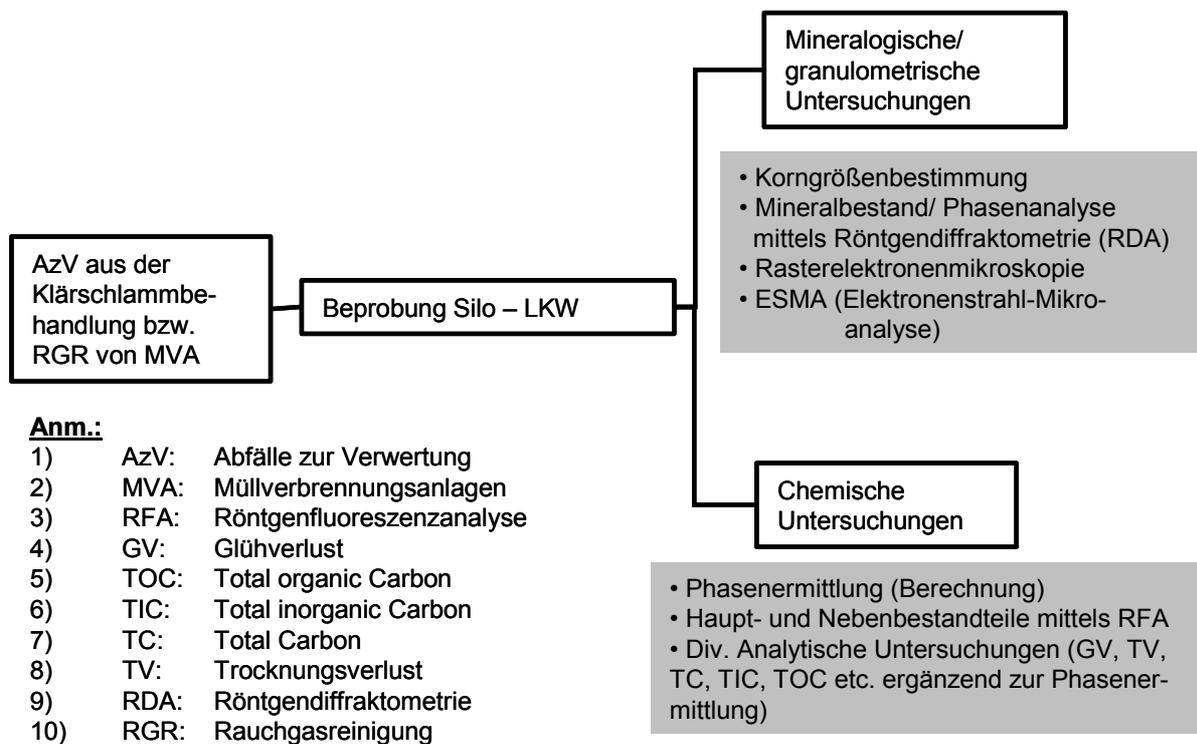


Abb. IV.1: Schematische Darstellung des Untersuchungsprogramms an den Ausgangsstoffen der Abfälle zur Verwertung

IV.1 Chemische Analyse / Stoffauswahl

Um eine systematische Vorgehensweise bei der Materialenauswahl sowie den analytischen Untersuchungen zu gewährleisten, wurde das in früheren Projekten bzw. Vorversuchen gewonnene Wissen verwandt und eine orientierende allgemeine Aufteilung der betrachteten Materialien entsprechend ihrer Reaktivität vorgenommen. Die gewählte Klassifizierung bekannter bzw. untersuchter Stäube von AzV anhand ihrer chemisch – physikalischen Eigenschaften gibt die Tabelle IV.1 wieder.

- 1) Praktisch unlöslicher Stoff (inert)
- 2) partiell löslicher Stoff
- 3) abbindende Stoffe,
- 3a) hydratisierende Stoffe
- 3b) Stoffe mit Freikalk

Tab. IV.1: Aufteilung bekannter bzw. untersuchter Stäube von AzV auf Grund ihrer chemischen – physikalischen Eigenschaften - Klassifizierung 1

IV.1.1 Phasenzusammensetzung

Ausgehend von den phasenanalytischen Untersuchungen ist eine Zuordnung nach der gewählten Klassifizierung 1 möglich. Die Ergebnisse von Untersuchungen von verschiedenen Materialien sind in Tabelle IV.2 angegeben.

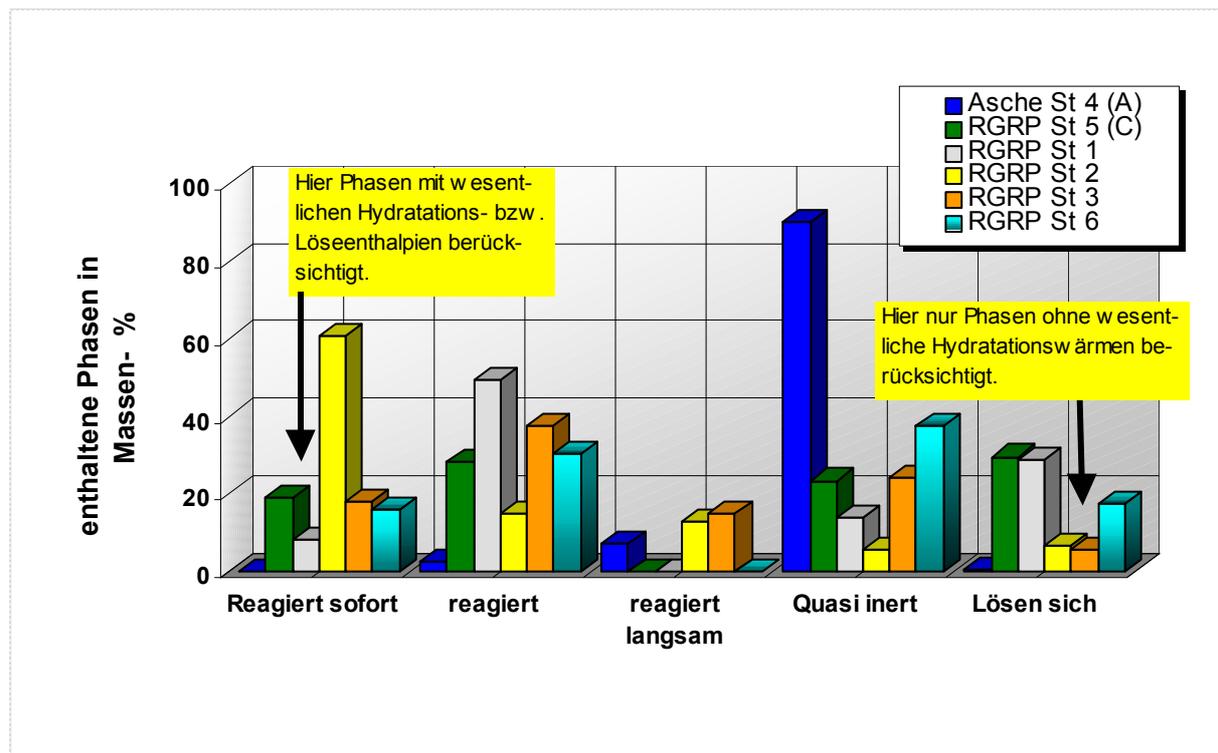
	Stoff 1	Stoff 2	Stoff 3	Stoff 4 (A)	Stoff 5 (C)	Stoff 6
Komponente in Massen- %						
NaCl (Halit)	22	5	3,8		28	16
KCl (Sylvin)	7	1,6	1,9	0,4	1,6	1,3
K ₂ ZnCl ₄	8	12	8		9	7
“Ca[OH Cl]”	31	7	37		5	
CaSO ₄ x 0,5 H ₂ O (Bassanit)	18				23	16
Al ₂ O ₃ (Korund)	1,5	1,4	1,4	11	1,5	5
SiO ₂ (α - Quarz)	4,2	3	2,2	13	17	14
CaCl ₂		49				
CaSO ₄ (Anhydrit)		13	15	7		
CaO, Ca(OH) ₂ (Portlandit)			10		10	9
CaCO ₃ (Calcit)	1,7	1,7	12	1,7		2,2
MgO	0,6	0,7	0,7	2,4	0,5	1,2
Ca ₅ [OH (PO ₄) ₃] (Hydroxylapatit)	1,4	0,9	0,9	34	1	9
Ca ₂ Al[AlSiO ₇] (Gehlenit)				12		
TiO ₂	0,8	0,5	0,6	1,3	0,6	0,8
Fe ₂ O ₃	1,7	1,2	1,3	10	1	2,6
K ₂ O				3,6		

	Stoff 1	Stoff 2	Stoff 3	Stoff 4 (A)	Stoff 5 (C)	Stoff 6
C	0,4	0,4	1,1	0,9	0,7	1,3
PbCl ₂	1,1	1,2	1,3		1	0,6
Ca[OH Cl] x 0,5 H ₂ O						13
CuO				1,1		

Tab. IV.2: Gegenüberstellung der Phasenanalysen der Abfälle zur Verwertung (AzV) aus Vorversuchen von 1999

Ergänzend werden die in den Stäuben der untersuchten AzV enthaltenen Phasen nach ihrer Reaktivität in Hinblick auf Verfestigungsprozesse in Dickstoffmischungen gegenübergestellt. Eine Klassifizierung der Komponenten wurde in die Gruppen „Reagiert sofort“, „Reagiert“, „Reagiert langsam“, „Quasi inert“ und „Partielle Löslichkeit“ vorgenommen (s. Grafik IV.1).

Es hebt sich insbesondere der Stoff 4 (Klärschlammverbrennungsasche) von den anderen AzV 1 bis 3 und 5 bis 6 deutlich ab. Der AzV 4 besteht hauptsächlich aus Komponenten, die sich quasi inert und damit sehr reaktionsträge im System Dickstoff verhalten: α - Quarz, Hydroxylapatit, Korund (Al₂O₃) und Gehlenit.



Grafik IV.1: Phasenbestandteile von Abfällen zur Verwertung (AzV) in Hinblick auf Reaktions- und Verfestigungsprozesse in Dickstoffmischungen

Phasen mit reaktiven Eigenschaften und somit von Einfluss auf den Verfestigungsprozess im System Dickstoff haben mit ca. 7 Massen-% für Anhydrit sowie ca. 2 Massen-% für MgO nur einen geringen Anteil an der Gesamtzusammensetzung.

Dabei ist durch Untersuchungen [45] bekannt, dass das Magnesiumoxid als Bindemittel erst bei der Späterhärtung zum Abbinden des Dickstoffes beiträgt. Ebenfalls weist die Phase Anhydrit auf Grund der langsamen Hydratation im Solid-Fluid System eine mittlere hydraulische Aktivität auf, die somit erst bei der Späterhärtung wirksam wird und keinen signifikanten Einfluss auf den Mischprozess haben sollte.

IV.1.2 Klärschlammverbrennungsasche, Nachweis der Reaktionsträgheit

Zum Nachweis der geringen Reaktivität wurde ein entsprechender Vorversuch zum Abbindevermögen des Stoffes A mit dem Dispersionsmittel $MgCl_2$ -Lösung („Q-Lösung“) und einer Feststoffvolumenkonzentration von $c_R = 0,3$ durchgeführt.

Die Überprüfung des Abbindeverlaufes erfolgte unter Laborbedingungen bei einer Raumtemperatur von $\vartheta_R \approx 22^\circ C$ mit einem Vicard – Nadel – Gerät.

Nach einer Standzeit von 2 Wochen konnte noch keine abbindende Wirkung nachgewiesen werden (Eindringtiefe Vicard – Nadel: 40 mm). Eine geringe Ansteifung des Dickstoffgemisches ist auf die teilweise Verdunstung des Wassers aus dem Dispersionsmittel $MgCl_2$ -Lösung zurückzuführen. Somit werden die theoretisch getroffenen Aussagen, dass die Klärschlammverbrennungsasche sich quasi „inert“ während des Mischprozesses verhält, durch die Vorversuche verifiziert.

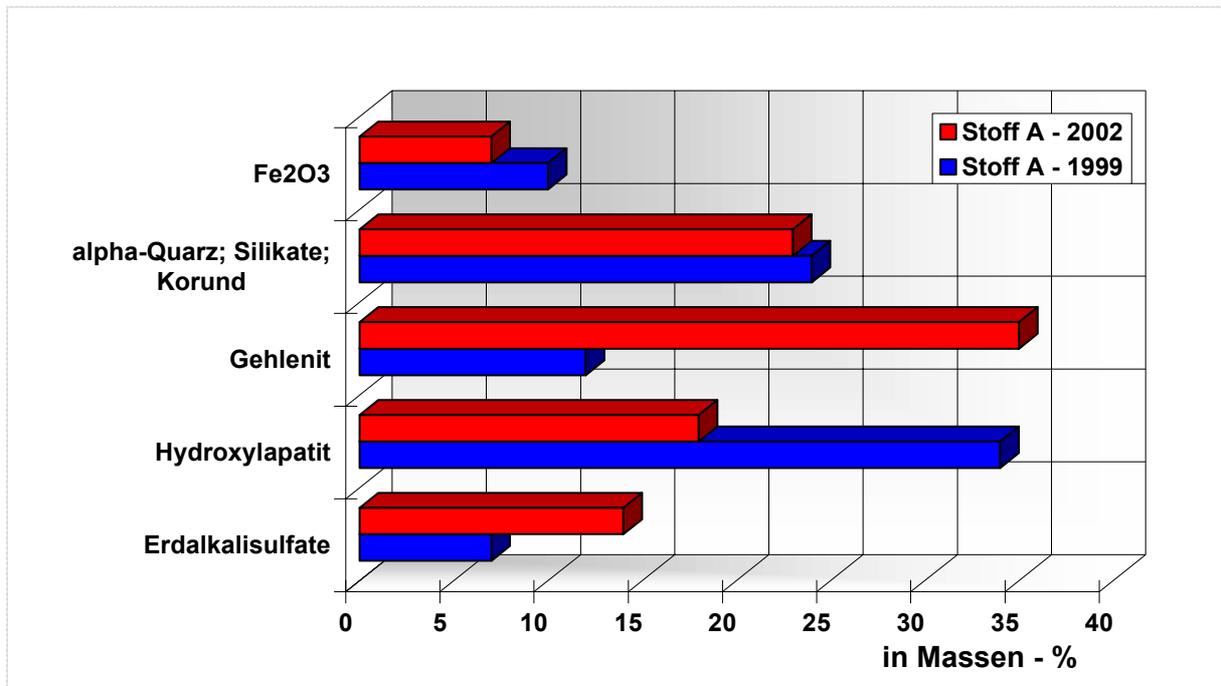
Schlussfolgernd kann festgestellt werden, dass der Stoff A (Klärschlammverbrennungsasche) für die Mischversuche besonders geeignet ist. Da jedoch die vorliegenden Probemengen für die weiteren Mischversuche nicht ausreichend waren, musste ein Silo-LKW erneut beprobt werden.

Um zu gewährleisten, dass der zu untersuchende Stoff sich **nicht** hinsichtlich der chemisch – physikalischen Eigenschaften geändert hat, erfolgte erneut die Untersuchung des Stoffes 4 bezüglich der Phasenzusammensetzung. Die Ergebnisse der Phasenanalyse wurden mit den Ergebnissen 1999 verglichen und in der Grafik IV.2 gegenübergestellt.

Der Grafik ist zu entnehmen, dass die Komponente $CaSO_4$ von 7 (1999) auf ca. 14-Massen- % (2002) angestiegen ist. Da diese Komponente aber erst bei der Späterhärtung wirksam wird, ist ein Einfluss auf den Mischprozess als gering anzusehen. Hinsichtlich der quantitativen Verteilung der inerten Phasen in der Klärschlammverbrennungsasche (nachfolgend immer als Stoff der Anlage A bezeichnet) kam es allerdings zum Teil zu signifikanten Veränderungen.

Während die Phase Korund (Al_2O_3) in 1999 mit ca. 13 Massen- % identifiziert werden konnte, wurde Korund in der Probe 2002 phasenanalytisch nicht nachgewiesen. Die Komponente α - Quarz blieb mit 13 bzw. 16 Massen- % weitestgehend konstant, wogegen die Phase Hydroxylapatit von 34 auf 18 Massen- % abfiel. Dagegen stieg der Anteil des Gehlenits von 12 auf 35 Massen- % an. Der Anteil von Fe_2O_3 nahm dagegen von 10 auf 7 % nur geringfügig ab.

Um wiederholt nachzuweisen, dass einzelne Komponenten der Klärschlammverbrennungsasche keinen Einfluss auf den Verfestigungsprozess im System Dickstoff nehmen, wurde der oben genannte Vorversuch unter den gleichen Randbedingungen wiederholt. Dabei konnte wiederum keine Verfestigung des Dickstoffgemisches festgestellt werden.



Grafik IV.2: Stoff A: Vergleich der Proben von 1999 und 2002 hinsichtlich der Haupt- und Nebenbestandteile

Für den Mischprozess ist es nicht entscheidend, in welcher mengenmäßigen Verteilung die einzelnen inerten Phasen vorliegen, sondern wie hoch deren Anteil in der Gesamtheit ist. In der Probe von 2002 nehmen die inerten Bestandteile wiederum den hauptsächlichen Anteil ein (ca. 82 Massen-%).

IV.1.3 Rauchgasreinigungsprodukte

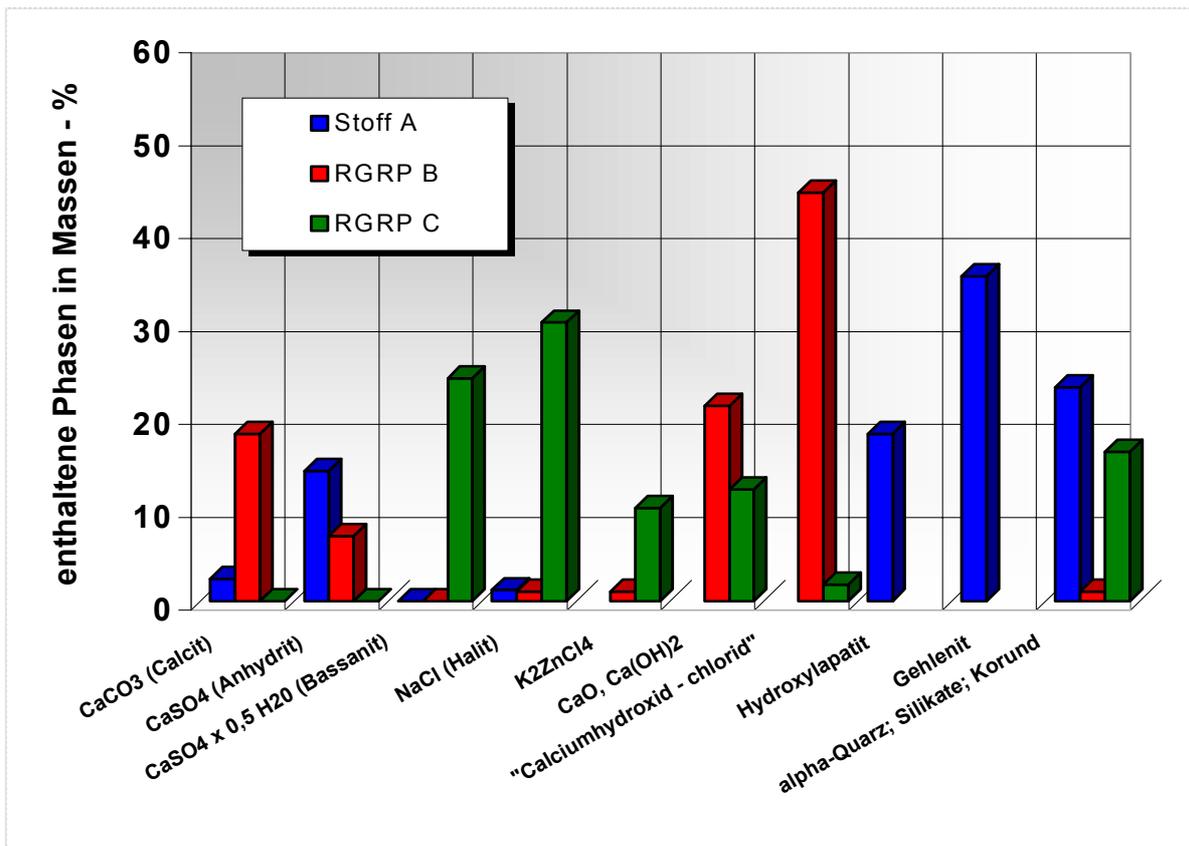
Neben der Auswahl des Inertstoffes A (Klärschlammverbrennungsasche) werden in Ergänzung zusätzlich Dickstoffe herangezogen, die Aschen bzw. Stäube aus anderen Herkunftsbereichen enthalten.

So wurden ergänzend zwei Stoffe ausgewählt, die sich auf Grund der phasenanalytischen Untersuchungen näherungsweise einer bestimmten Stoffgruppe gemäß der Klassifizierung nach Tabelle IV.1 zuordnen lassen:

RGRP der MVA C: Dieser Stoff wird zunächst auf Grund seiner identifizierten Phasen der Gruppe 2 der partiell löslichen Stoffe zugeordnet.

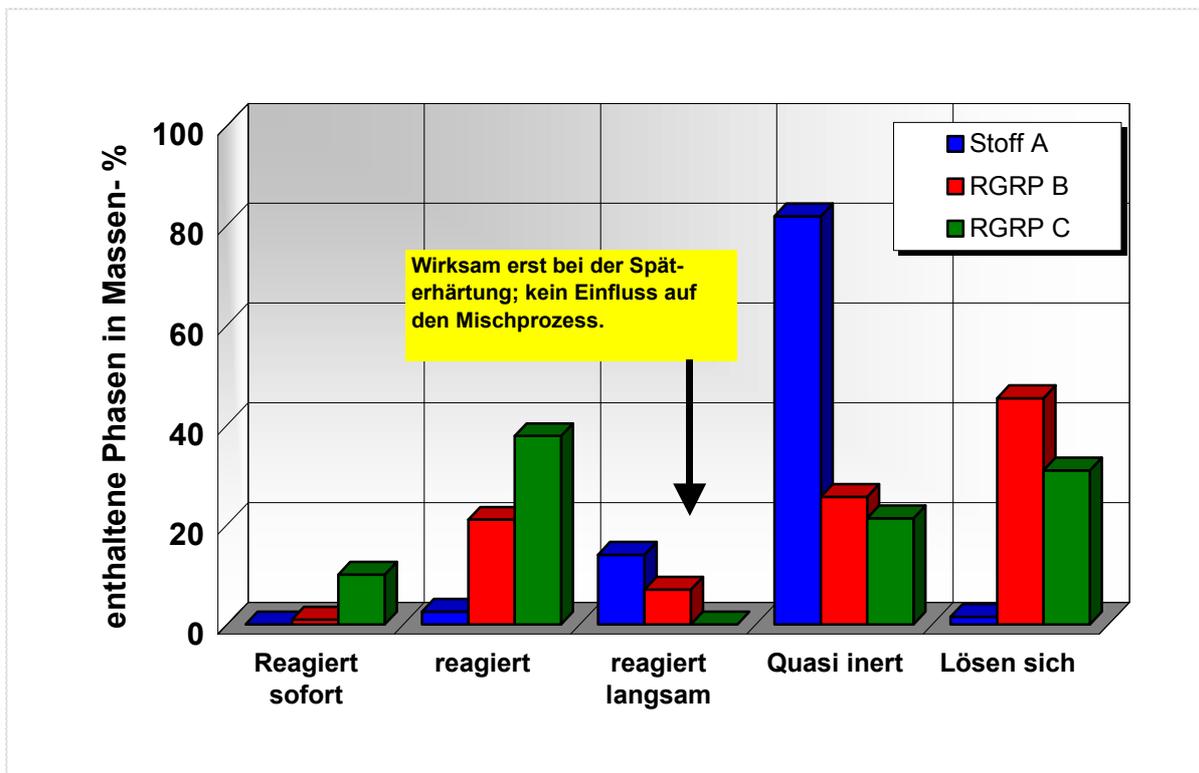
RGRP der MVA B: Dieser Stoff kann der Gruppe 3b der abbindenden Stoffe zugeordnet werden.

Die Grafik IV.3 zeigt die quantitative Aufteilung der Hauptbestandteile der analysierten Abfälle A, B und C, die in den Mischversuchen eingesetzt worden sind.



Grafik IV.3: Phasenbestandteile der Abfälle zur Verwertung A, B und C

Zusätzlich stellt die Grafik IV.4 die Phasenbestandteile der relevanten AzV in Hinblick auf ihr Verhalten während des Mischprozesses bzw. Verfestigungsprozesses in den jeweiligen Dickstoffmischungen dar. Die einzelnen Bestandteile sind gemäß Klassifikation 2 im Einzelnen den Gruppen „Reagiert sofort“ (Phasen mit wesentlichen Hydratations- bzw. Löseenthalpien), „Reagiert“, „Reagiert langsam“, „Quasi inert“ und „Lösen sich“ (nur Phasen mit geringen Hydratationswärmern) zugeordnet worden, um die wesentlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften der untersuchten Stoffe besser und überschaubarer hervorheben zu können.



Grafik IV.4: Phasenbestandteile von Abfällen zur Verwertung (AzV) in Hinblick auf Reaktions- und Verfestigungsprozesse in Dickstoffmischungen

Die Herkunft und die daraus abzuleitende Zusammensetzung der Stoffe A, B und C wurden schon im Kapitel III erläutert.

In der Tabelle IV.3 sind die relevanten Analyseergebnisse für die Stoffe B und C nochmals im Einzelnen aufgeführt.

Stoff:	RGRP B	RGRP C	
Komponente in Massen- %	2002	2002	1999
NaCl (Halit)	1	30	28
K[Cl Br]	0,4	0,9	2
K ₂ ZnCl ₄	1,0	10	9
MgO	0,8	0,9	0,5
CaO, Ca(OH) ₂ (Calciumoxid, Portlandit)	21	12	10
“Ca[OH Cl]” (“Calciumhydroxidchlorid”)	44	1,8	5
Ca ₅ [OH (PO ₄) ₃] (Hydroxylapatit)		1,4	1
CaCO ₃ (Calcit)	18		
CaSO ₄ (Anhydrit)	7		
CaSO ₄ x 0,5 H ₂ O (Bassanit)		24	23
Al ₂ O ₃ (Korund)	0,2	3,1	1,5
C	5,7	0,3	0,7
SiO ₂ (α-Quarz)	0,8	13	17
SnCl ₂		0,2	0,2

Stoff:	RGRP B	RGRP C	
Komponente in Massen- %	2002	2002	1999
PbCl ₂	0,1	0,8	1
TiO ₂ (Rutil)		0,6	0,6
Fe ₂ O ₃	0,3	1,2	1

Tab. IV.3: Phasenanalysen (berechnet) von zwei Rauchgasreinigungsprodukten

Zu erwartendes Verhalten:

RGRP der Anlage B

Die reaktiven Komponenten Freikalk (CaO) und Portlandit (Ca(OH)₂) sind in der Summe mit 21 % identifiziert worden.

Analytisch ist zur Zeit mit den zur Verfügung stehenden Methoden zur Phasenidentifizierung eine genaue Trennung zwischen Freikalk und Portlandit nicht möglich. Von den 21-Massen- % der in Summe angegebenen Phasen CaO und Ca(OH)₂ wird der nicht quantifizierbare Anteil an Freikalk (CaO) sofort reagieren.

Gemäß der Reaktionsgleichung IV-1



reagiert der gebrannte Kalk (CaO) mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu Calciumhydroxid [33]. Deswegen ist bei dem Mischen von dem Stoff B im Fluid-Solid – System Dickstoff von einer mittleren bis starken exothermen Reaktion auszugehen. Dabei sollte die Temperatur sofort deutlich ansteigen.

Weiterhin ist dieses RGRP mit einem Anteil von 44 Massen -% an leichtlöslichem „Calciumhydroxidchlorid“ gekennzeichnet. Der Lösevorgang ist als leicht endotherm einzustufen [33].

An einer Phase, die nicht beim Mischprozess, aber erst bei der Späterhärtung wirksam wird, liegt der Anhydrit (CaSO₄) mit 7 Massen- % vor.

RGRP der Anlage C

Dieser Stoff lässt auf Grund seiner chemisch-mineralogischen Konstitution ebenfalls reaktive Erscheinungen während des Mischprozesses erwarten.

Der Anteil der Komponenten, die einen Einfluss auf den Abbinde- bzw. den Mischprozess haben, liegen insgesamt bei ca. 76 Massen- % (Analyse von 2002).

Zu den Phasen, die quasi spontan beim Mischvorgang reagieren, lässt sich die Komponente K₂ZnCl₄ zuordnen. Auf Grund des Chemismus beim Lösen in Kontakt

mit der $MgCl_2$ - Lösung ist eine stark exotherme Reaktion zu erwarten, die mit einer deutlichen Temperaturzunahme der Mischung verbunden sein sollte.

Lösungsvorgänge können aus chemischer Sicht als Reaktionstyp aufgefasst werden. Für die Komponente K_2ZnCl_4 sind aber derzeit aus der Literatur weder die Lösungsenthalpie noch entsprechende Rechengrößen bekannt. In [26] wird für die vom Chemismus vergleichbare Verbindung $ZnCl_2$ der Lösevorgang in Wasser mit dem Freisetzen von Wärme beschrieben. Eine Abschätzung des reaktiven Löseprozesses wird in Kap. VII – Auswertung vorgenommen.

Komponenten mit mittlerer hydraulischer Aktivität konnten **nicht** nachgewiesen werden. Als Phase mit hoher bis mittlerer Löslichkeit im wässrigen Medium (wirksam bei den Stoffwandelprozessen im Solid- Fluid- System Dickstoff) ist $NaCl$ mit ca. 30 Massen- % vertreten. Für $NaCl$ beträgt die molare Standard- Lösungsenthalpie $\Delta_L H^\circ = 5,4 \text{ kJ/mol}$.

Bei diesem endothermen Lösevorgang ($\Delta_L H^\circ > 0$) ist die innere Energie der Mischung größer als die innere Energie der Komponenten. Das System nimmt Wärme auf, die dem Reaktionsgemisch entzogen wird [58]. Daher ist eine leichte Abkühlung des Dickstoffes im weiteren Verlauf des Mischens zu erwarten.

Zu den Phasen mit hoher hydraulischer Aktivität sind die identifizierten Bestandteile an $CaSO_4 \times 0,5 H_2O$ (Bassanit) und in der Summe Freikalk/ Portlandit mit 24 bzw. 12 Massen-% zuzuordnen.

Der untersuchte Stoff/ RGRP der Anlage C wurde bereits u.a. in [44, 45] hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften und seiner quantitativen Phasenzusammensetzung untersucht. Da die Analysen sich auf Proben von unterschiedlichen Probenentnahmestellen beziehen, mussten die Ergebnisse für den Vergleich mit den oben angegebenen Daten entsprechend umgerechnet werden. Die Umrechnung und Bewertung sind im Detail in der Anlage A1 aufgeführt. Demnach sind die eigenen Analyseenergebnisse näherungsweise mit den Literaturdaten vergleichbar.

IV.2 Granulometrische Untersuchungen

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten granulometrischen Untersuchungen umfassten die Bestimmung der Korngrößenverteilungsdichte- und Verteilungssummenkurven sowie der Feststoffdichten der AzV A, B und C. Folgende weitere Ziele wurden verfolgt:

- a) Ermittlung der Kornformen, Korngefüge und Agglomerationen mittels Rasterelektronenmikroskopie und
- b) Orientierende Messungen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einzelner Bestandteile mit der Elektronenstrahlmikroanalyse.

Daneben sind die oben genannten Bestimmungen der Partikelgrößenverteilung und Feststoffdichte erforderlich, um einerseits rechnerisch den Einfluss der Partikelgrö-

ßen auf das Misch- und Transportverhalten von Suspensionen ermitteln zu können, andererseits ist die Messung der Feststoffdichten zum Berechnen der in den Dickstoffmischungen festzulegenden Feststoffanteilen unerlässlich.

IV.2.1 Partikelform und Partikelgefüge

Zur ersten schnellen Charakterisierung von Kornform, Korngefüge sowie Verwachsungen und Agglomerationen eignet sich die Rasterelektronenmikroskopie. Zudem können durch den Einsatz der Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) die REM – Untersuchungen ergänzt werden. Mittels ESMA können erste orientierende Messungen der chemischen Zusammensetzung einzelner Partikel im vorliegenden Gemenge vorgenommen werden. Diese Untersuchungsmethode kann aber nicht die aufwendige Phasenanalyse in Kap. IV.1 ersetzen. Denn mit dieser Methode ist die Auswahl der zu untersuchenden Partikel in der Probe, die als ein Gemenge von unterschiedlichen Partikeln und Agglomeraten vorliegt, nicht repräsentativ, sondern nur stichpunktartig durchzuführen.

Untersucht wurden Proben von einer Klärschlammverbrennungsasche sowie Stäuben aus der Rauchgasreinigung verschiedener Abfallverbrennungsanlagen.

Auf Grund der Vielzahl der unterschiedlichen Faktoren wie Verfahrensführung bei der Verbrennung, unterschiedliche Verweilzeit des Klärschlammes bzw. der Abfälle in der Verbrennungszone, unterschiedliche Verbrennungstemperaturen der Anlagen und der voneinander abweichenden Art der Rauchgasreinigung unterscheiden sich die untersuchten Stäube z.T. deutlich.

Auf der nachfolgenden Seite sind von der Klärschlammverbrennungsasche (Stoff A) Aufnahmen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt wurden, wiedergegeben. Das Übersichtsbild (Abbildung IV.2) zeigt in 84-facher Vergrößerung eine Asche mit einer gewissen Streuung hinsichtlich der Partikelgröße der einzelnen Partikel, die z.T. zu größeren Aggregaten miteinander agglomeriert sind und im Detail verschiedene Kornformen aufweisen. Zur Verdeutlichung der unregelmäßigen Partikelformen gibt die folgende Detailaufnahme (Abbildung IV.3) die unregelmäßige und mitunter schuppige Oberfläche eines Agglomerates wieder. Mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) werden auf einen Punkt der Oberfläche bezogen, die Hauptbestandteile der Partikeloberfläche identifiziert. Qualitativ werden Silicium, Sauerstoff, Calcium und Aluminium nachgewiesen (s. Abb. IV.4). Diese Elemente sind auf Grund der Ergebnisse der bereits vorliegenden RFA und berechneten Phasenanalyse in Kap. IV.1 als wahrscheinlich anzusehen.

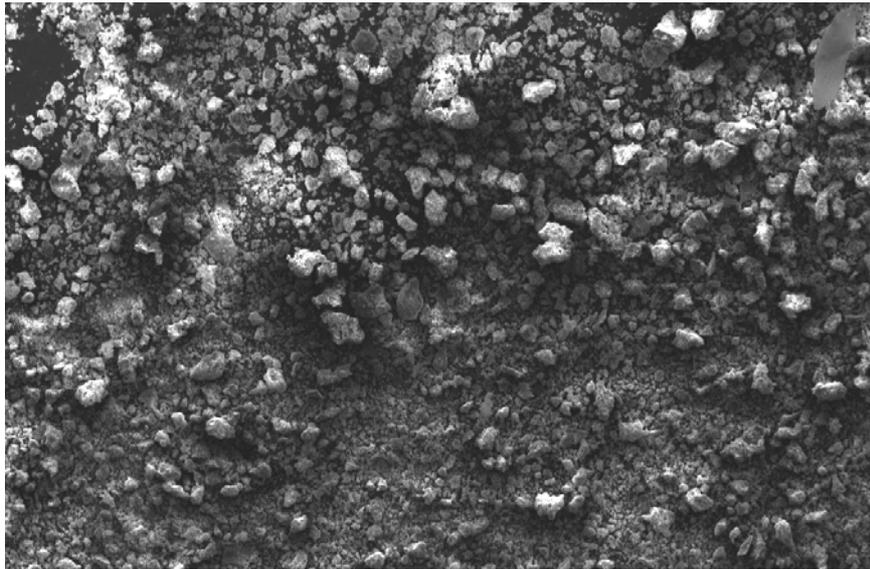


Abb. IV.2: Übersichtsbild der Klärschlammverbrennungsasche (Stoff A) in 84- facher Vergrößerung

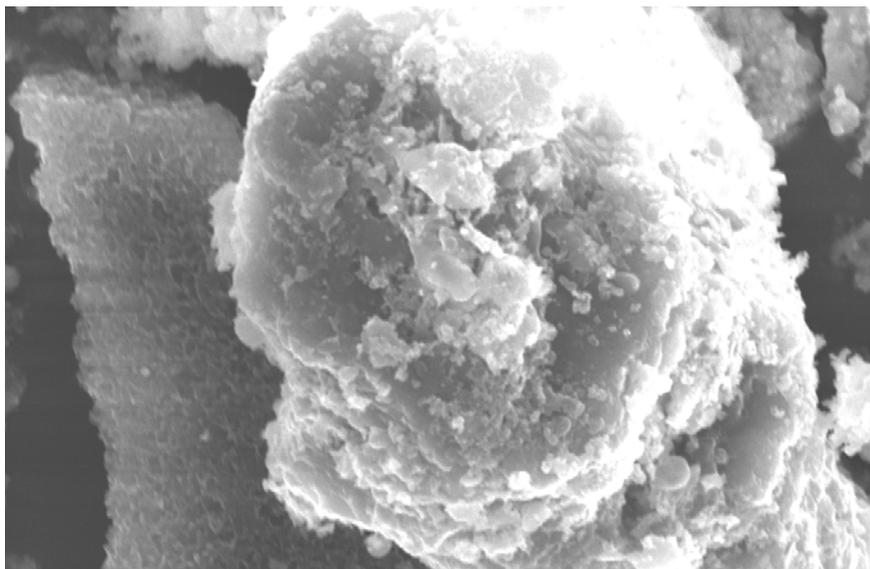


Abb. IV.3: Detailaufnahme der Abb. IV.2; 5060- fache Vergrößerung

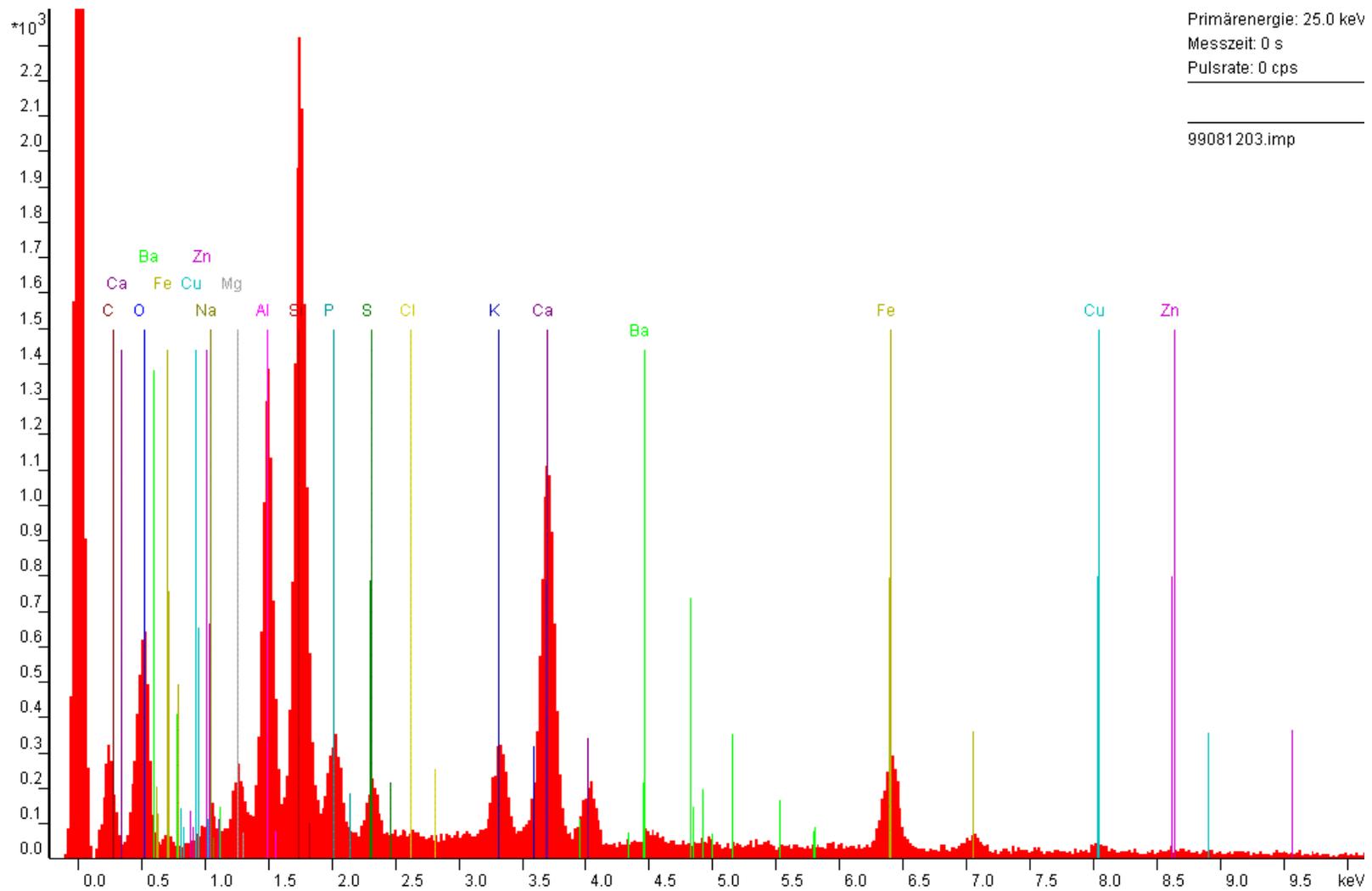


Abb. IV.4: ESMA (Elektrostrahl- Mikroanalyse) von der Detailaufnahme der Abb. IV.3

In den Abb. IV.5 bis 7 sind beispielhaft für alle anderen untersuchten RGRP REM – Aufnahmen des Stoffes C abgebildet worden. Abb. IV.5 lässt die z.T. große Streuung der vorliegenden Partikel bzw. Agglomerate erkennen. Neben blättchenförmigen Partikeln liegen z.T. runde aber auch eine Vielzahl unregelmäßiger, kantiger Partikel vor. Die Detailaufnahme von einem Partikel in ca. 800 – facher Vergrößerung (Abb. IV.6) gibt ein blättchenförmigen Kristall wieder, auf dessen Oberflächen eine große Anzahl kleinerer Teilchen „anhaften“.

Erst eine 6100 – fache Vergrößerung der Oberfläche identifiziert einige der Partikel als kubische NaCl-Kristalle, wobei zur Analyse der Inhaltsstoffe die Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) genutzt worden ist.

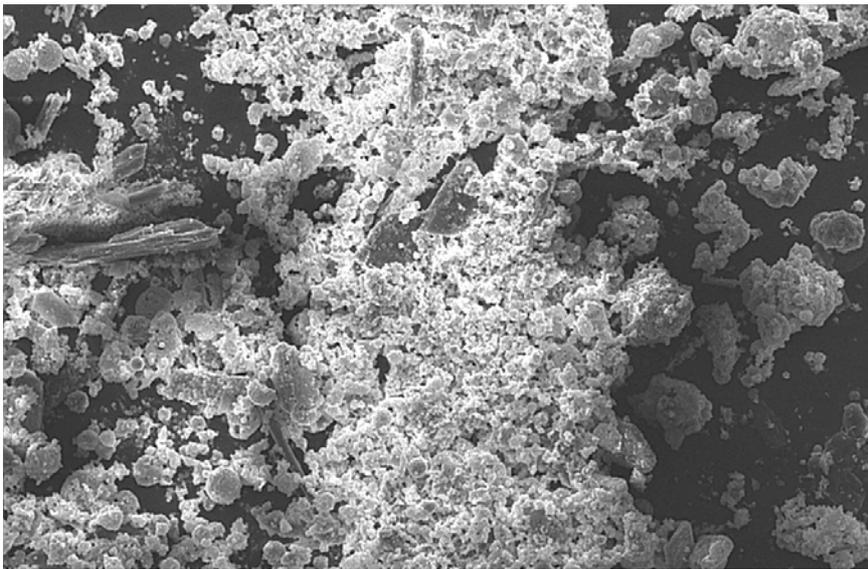


Abb. IV.5: Übersichtsbild vom Stoff C; Übersichtsbild 318- fache Vergrößerung

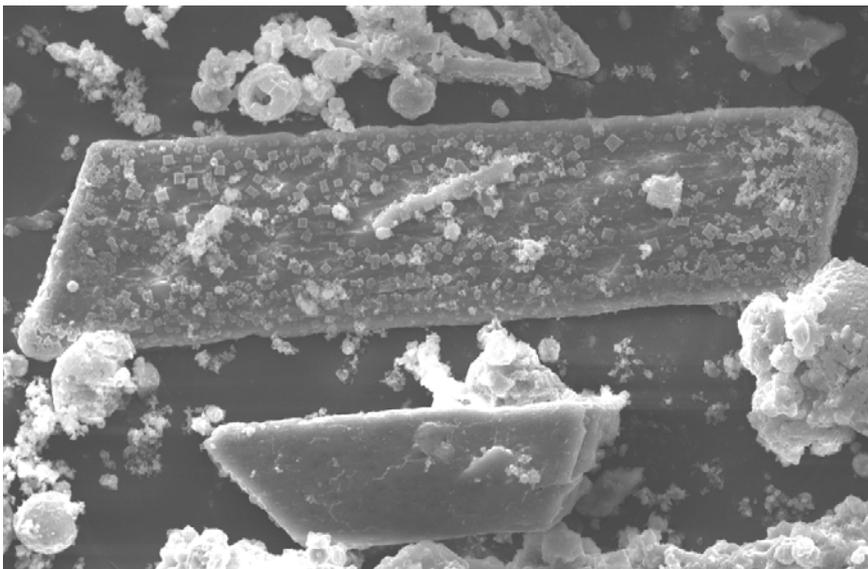


Abb. IV.6: Detailaufnahme der Abb. IV.5; Blättchenförmiger Kristall mit kubischen Kristallen auf der Oberfläche in 809- facher Vergrößerung

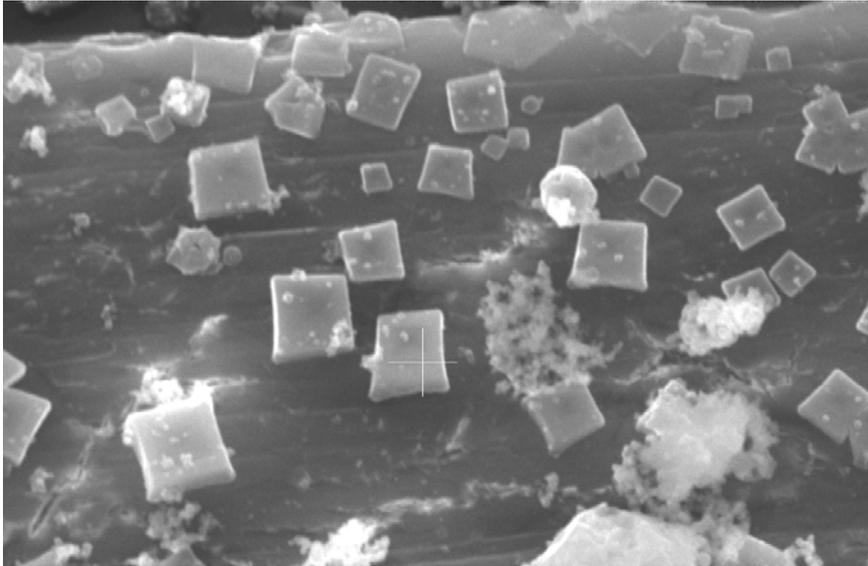
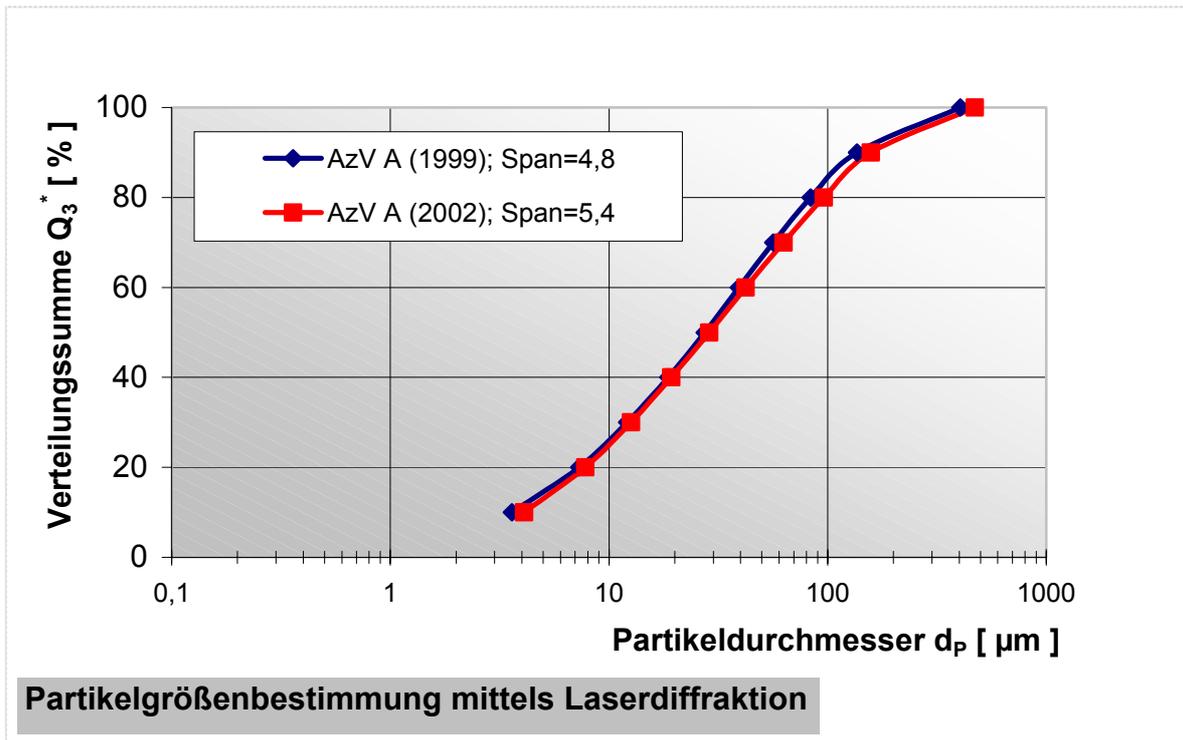


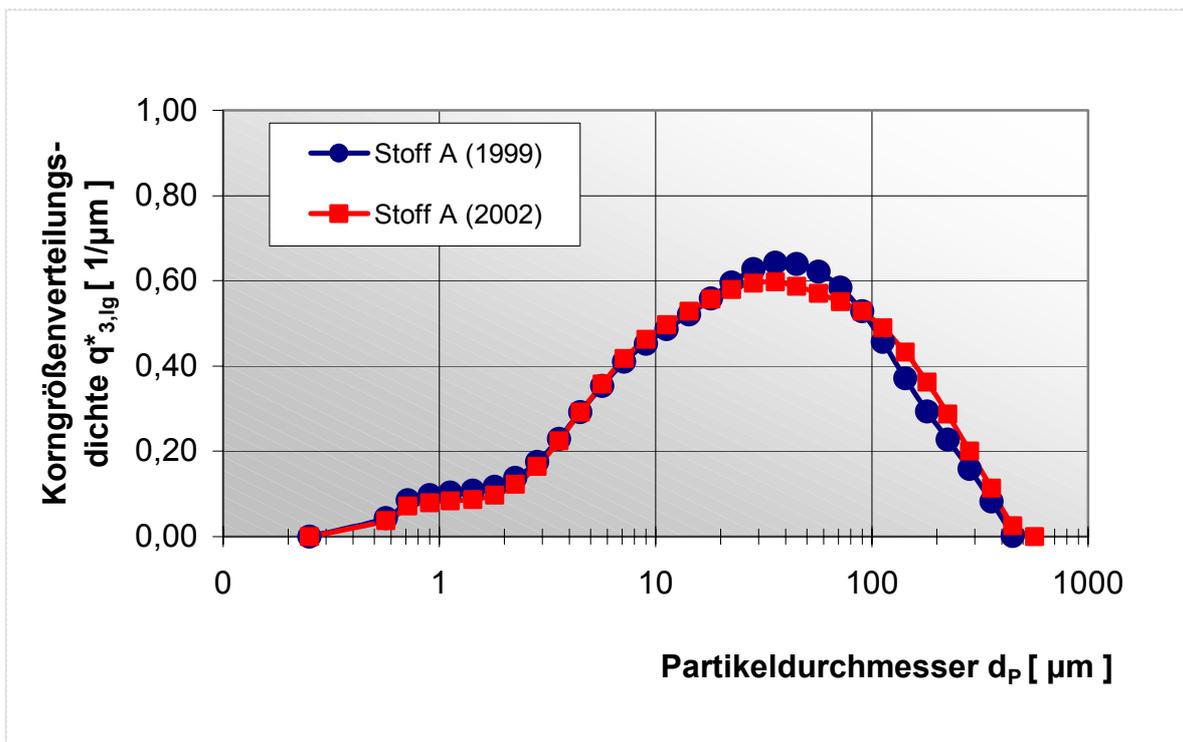
Abb. IV.7: Detailaufnahme der Abb. IV.7 in 6100- facher Vergrößerung

IV.2.2 Korngrößenverteilungen

Nach [45] hat die Korngrößenverteilung von Rauchgasreinigungsprodukten neben den oben genannten Faktoren entscheidenden Einfluss auf die Mischbarkeit und somit auch indirekt auf die Verfestigung von RGRP / MgCl_2 - Lösung- Suspensionen. Es wurde bekannt, dass die Sedimentationsneigung mit zunehmenden Partikeldurchmesser zunimmt und damit die Arbeitsgrenze sich zu größeren Konzentrationen verschiebt. Mit abnehmenden Partikeldurchmesser, verbunden mit einer zunehmenden Spreizung des Kornbandes, verschiebt sich die Mischbarkeitsgrenze zu höheren Konzentrationen.



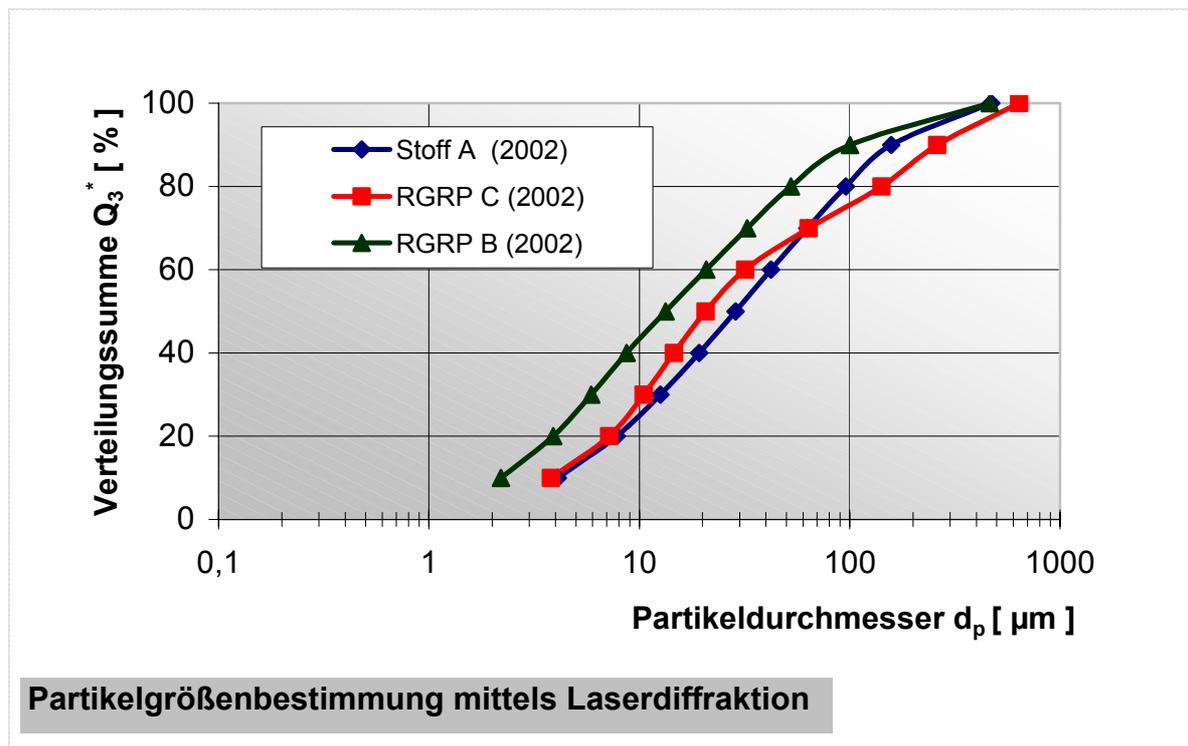
Grafik IV. 5a: Verteilungssummen- Kurven des AzV A



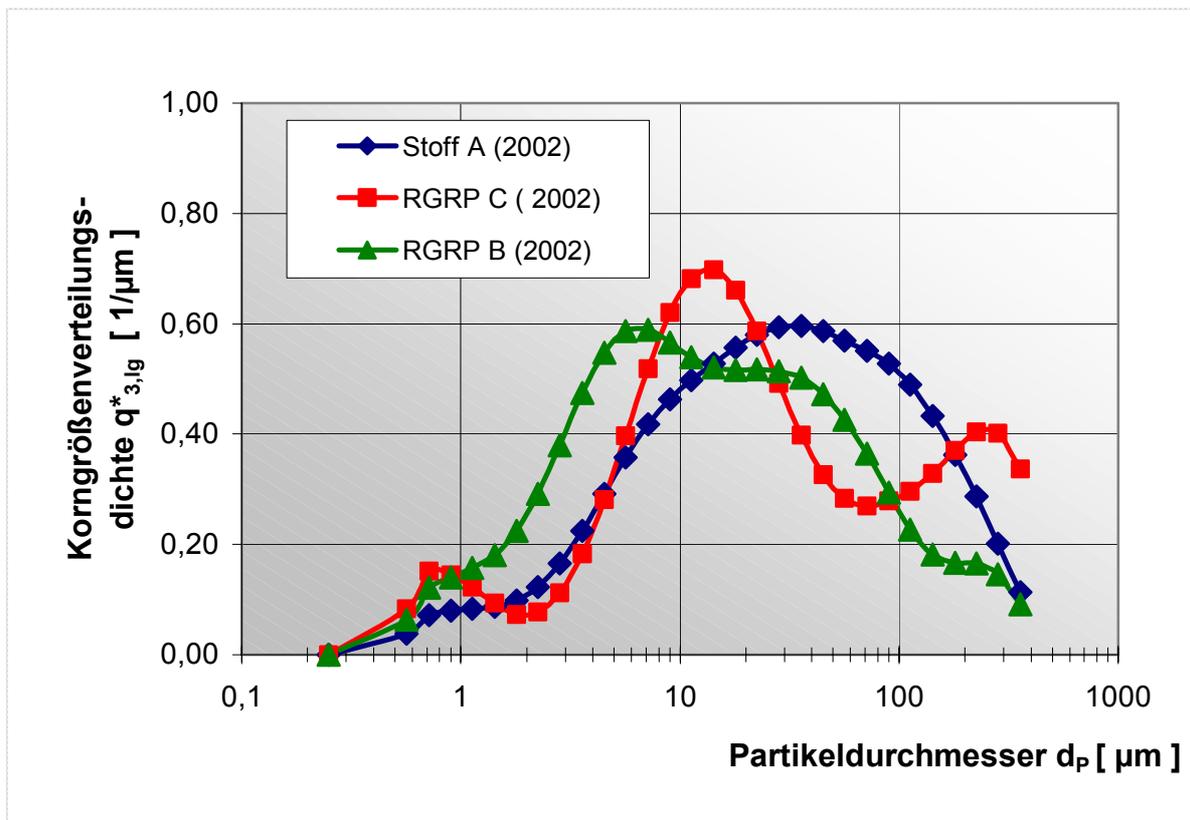
Grafik IV.5b: Verteilungsdichte- Kurven Klärschlammverbrennungsasche - Stoff A

Zur Veranschaulichung der Streubereiche sowie der Inhomogenitäten der untersuchten Stäube A, B und C sind in den Grafiken IV.5a und 6a die Verteilungssummenkurven Q_3^* sowie in den Grafiken IV.5b und 6b die Korngrößenverteilungsdichten $q_{3,lg}^* [15]$ dargestellt.

Mittels der Grafiken IV.5a und b lässt sich veranschaulichen, dass sich für die untersuchte Klärschlammverbrennungsasche die Korngrößenverteilung hinsichtlich der Analysen von 1999 und 2002 nur geringfügig geändert hat und die granulometrischen Eigenschaften nahezu identisch geblieben sind.



Grafik IV.6a: Verteilungssummen- Kurven der AzV A, B und C



Grafik IV.6b: Verteilungsdichte- Kurven der AzV A, B und C

Die Grafik IV.6a veranschaulicht den Streubereich der analysierten Komponenten A, B und C. Der Medianwert $d_{0,5}$ liegt für die untersuchten Stäube im Bereich von 10 – 50 μm .

Der Stoff A weist eine relativ homogene Verteilung mit einem Maximum bei der Verteilungsdichte $q^*_{3,lg}$ von ca. $0,6 \mu\text{m}^{-1}$ auf. Das RGRP B tendiert dagegen zu einer etwas inhomogeneren Verteilung. Die beiden Maxima liegen bei der Verteilungsdichte von ca. $0,6$ bzw. $0,5 \mu\text{m}^{-1}$. Wesentlich größer ist die Inhomogenität für das RGRP C. Hier lassen sich eindeutig zwei Maxima bei den Verteilungsdichten von $0,7$ bzw. $0,4 \mu\text{m}^{-1}$ identifizieren.

Ein Vergleich, in welchem Maße die Kornspektren der oben genannten Proben voneinander verschieden sind, ist mit der Berechnung der Spannweite möglich. Daher sind in der Tabelle IV.4 zusammenfassend der Medianwert $d_{0,5}$, sowie die Werte für $d_{0,1}$ und $d_{0,9}$ wiedergegeben, die zur Berechnung der Spannweite $Span$ erforderlich sind. Die Berechnung erfolgte mit der Gleichung IV-2:

$$Span = (D_{0,9} - D_{0,1}) / D_{0,5} \quad (IV-2)$$

$D_{0,1}$ Die Volumen- Verteilungssumme nimmt den Wert $0,1 = 10\%$ an.

$D_{0,5}$ Medianwert; die Volumen- Verteilungssumme nimmt den Wert $0,5 = 50\%$ an.

$D_{0,9}$ Die Volumen- Verteilungssumme nimmt den Wert $0,9 = 90\%$ an.

Stoff	Klärschlammver- brennungsasche Stoff A		RGRP C		RGRP B	MgO
	1999	2002	1999	2002	2002	2002
Korngröße:	µm	µm	µm	µm	µm	µm
D (v, 10%)	3,6	4,1	6,7	3,8	2,2	3,1
D (v, 50%)	27,4	28,7	35,3	20,7	13,3	18,7
D (v, 90%)	136,3	157,6	333,3	260,5	100,3	76,2
Span	4,8	5,4	9,3	12,4	7,4	3,9

Tab. IV.4: Berechnung der Spannweite Span von den AzV A, B und C sowie des MgO-Bindemittels

Bei der Betrachtung der Spannweite wird deutlich, dass die enge Stufung des Kornbandes von dem AzV A über den AzV B zum AzV C abnimmt und somit die Inhomogenität bezüglich der Korngrößenverteilung zunimmt.

IV.2.3 Feststoffdichten

Die Ermittlung der Feststoffdichte der untersuchten Aschen bzw. Stäube der relevanten AzV ist erforderlich, weil diese Einfluss auf die Mischbarkeit des Dickstoffgemisches hat. Da das Dickstoffgemisch aus Klärschlammverbrennungsasche bzw. RGRP/ Bindemittel und MgCl₂- Lösung („Q-Lösung“) zudem durch konkrete Anteile der einzelnen Komponenten gekennzeichnet ist, müssen zur Berechnung der massenmäßigen Anteile die Feststoffdichten der AzV und des eingesetzten MgO – Bindemittels bekannt sein.

Die Feststoffdichtenbestimmung erfolgte indirekt durch die Messung des Probenvolumens V_P mit einem Helium – Pyknometer. Diese Pyknometer werden speziell zur Messung des Volumens kleiner Probenmengen verwendet. Messmethode ist das Archimedische Prinzip der Verdrängung zur Bestimmung des Volumens. Das Medium, das hier verdrängt wird, ist Helium, welches durch seine Atomabmessungen selbst in kleinste Poren (≥ 1 Angström) eindringen kann und sich zudem näherungsweise wie ein ideales Gas verhält.

Komponente	Klärschlammver- brennungsasche A	RGRP B	RGRP C	MgO-Binde- mittel
Feststoffdichte [g/cm ³]	2,78	2,38	2,39	3,42

Tab. IV.5: Ermittlung der Feststoffdichten von den festen Ausgangsstoffen

IV.3 Wärmeentwicklung

IV.3.1 Reaktionskalorimetrie

Zur Bestimmung der Reaktionswärmen der ausgewählten Stoffe wurde ein Reaktionskalorimeter der Fa. Mettler Toledo eingesetzt, das u.a. die Durchführung von Reaktionen unter adiabatischen bzw. isothermen Versuchsbedingungen sowie die Ermittlung thermischer Daten und Konstanten gewährleistet.

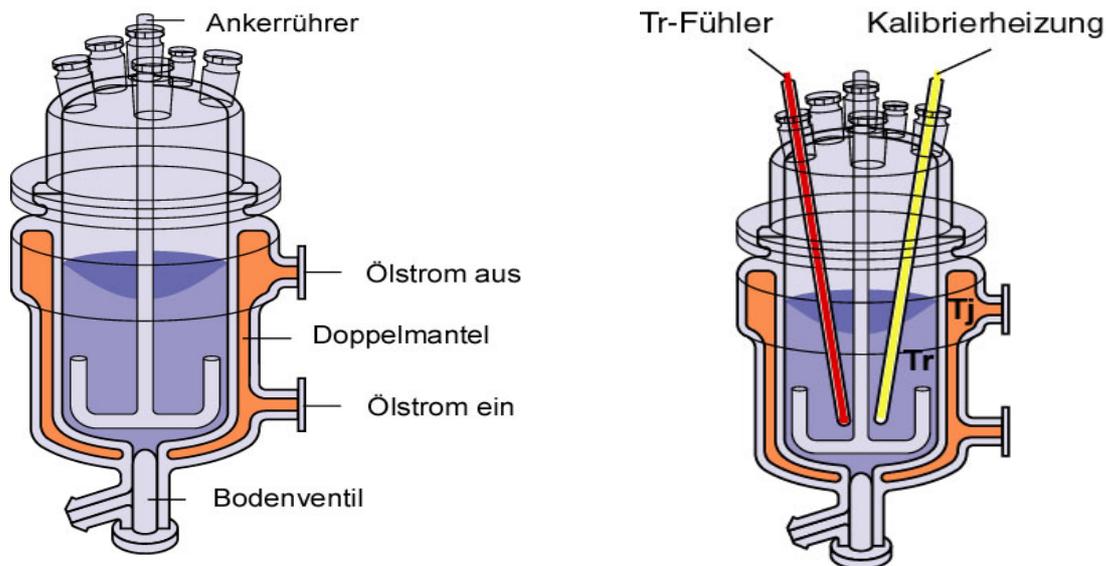


Abb. IV.8: Darstellungen „Reaktor“ des Kalorimeters [69]

Zum Einsatz kommt ein Doppelmantelgefäß (s. Abb. IV.8) als Reaktor. Sowohl die Manteltemperatur T_a als auch die Temperatur des Reaktorinhaltes T_r können genau gemessen werden. Damit lässt sich der Wärmefluss durch die Reaktorwand berechnen:

$$Q_f = U \cdot A \cdot (T_r - T_a) \quad (\text{IV-3})$$

Es bedeuten :

- Q_f Wärmefluss durch die Reaktorwand,
- U Totaler Wärmedurchgangskoeffizient der Suspension und
- A Wärmeaustauschfläche (benetzte Fläche) des Reaktors.

Die Temperaturdifferenz ($T_r - T_a$) ist die treibende Kraft für den Wärmedurchgang durch die Wand. Um den für die Berechnungen erforderlichen Proportionalitätsfaktor

$U \cdot A$ bestimmen zu können, muss eine kalorimetrische Kalibrierung durchgeführt werden.

Mit Hilfe einer elektrischen Kalibrierheizung wird eine bekannte Wärmeleistung Q_c in den Reaktor eingebracht. Unter der Annahme, dass keine Reaktion stattfindet, muss die eingetragene Kalibrierleistung über die Wand abgeführt werden. Dadurch ist die Berechnung des Faktors $U \cdot A$ möglich.

Die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität erfolgt unter Anwendung der Gleichung IV-4 über den Eintrag einer definierten Wärmeleistung in die Dickstoff – Mischung. Es gilt

$$Q_c = c_p \cdot m \cdot (T_2 - T_1). \quad (\text{IV-4})$$

mit

c_p spezifische Wärmekapazität der Dickstoffsuspension und
 Q_c Wärmeleistung mittels Kalibrierheizung.

Dabei werden die Temperaturen T_1 und T_2 zum Anfang und am Ende des Heizvorganges gemessen.

Die Bestimmung der beiden Faktoren c_p und $U \cdot A$ erfolgte hier sowohl bei isothermer und adiabatischer Versuchsdurchführung. Bei der isothermen Versuchsmethode wird die Reaktortemperatur T_r konstant gehalten, indem die Manteltemperatur entsprechend geändert wird. Dagegen findet unter adiabatischen Bedingungen kein Wärmeaustausch zwischen Reaktorinhalt und Umgebung statt.

Da bei der Kalibration laut [69] keine Reaktionen im Dickstoff ablaufen dürfen, konnte die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität und des Faktors $U \cdot A$ nur mit dem Inertstoff A (Klärschlammverbrennungsgasche) durchgeführt werden. Hierzu musste die eingestellte Feststoffvolumenkonzentration an die apparativen Voraussetzungen des Reaktionskalorimeters derart angepasst werden, dass mit einer Konzentration von $c_R = 0,25$ ein für das Mischorgan mischbarer Dickstoff in den Reaktor eingefüllt werden konnte (s. auch Abbildung IV.11).

Die Ergebnisse der Messungen für das System Klärschlammverbrennungsgasche / $MgCl_2$ – Lösung sind in der Tabelle IV.6 aufgeführt. Ein Vergleich der jeweiligen Messgrößen miteinander ergibt jeweils eine gute Übereinstimmung der Messwerte.

Versuchsbedingungen	Spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/ kgK]	Totaler Wärmedurchgangskoeffizient U [W/(m ² ·K)]
Adiabatisch	0,626	47,0
Isotherm	0,629	42,9

Tab. IV.6: Kalorimetrische Untersuchungen vom Stoff A – Klärschlammverbrennungsgasche



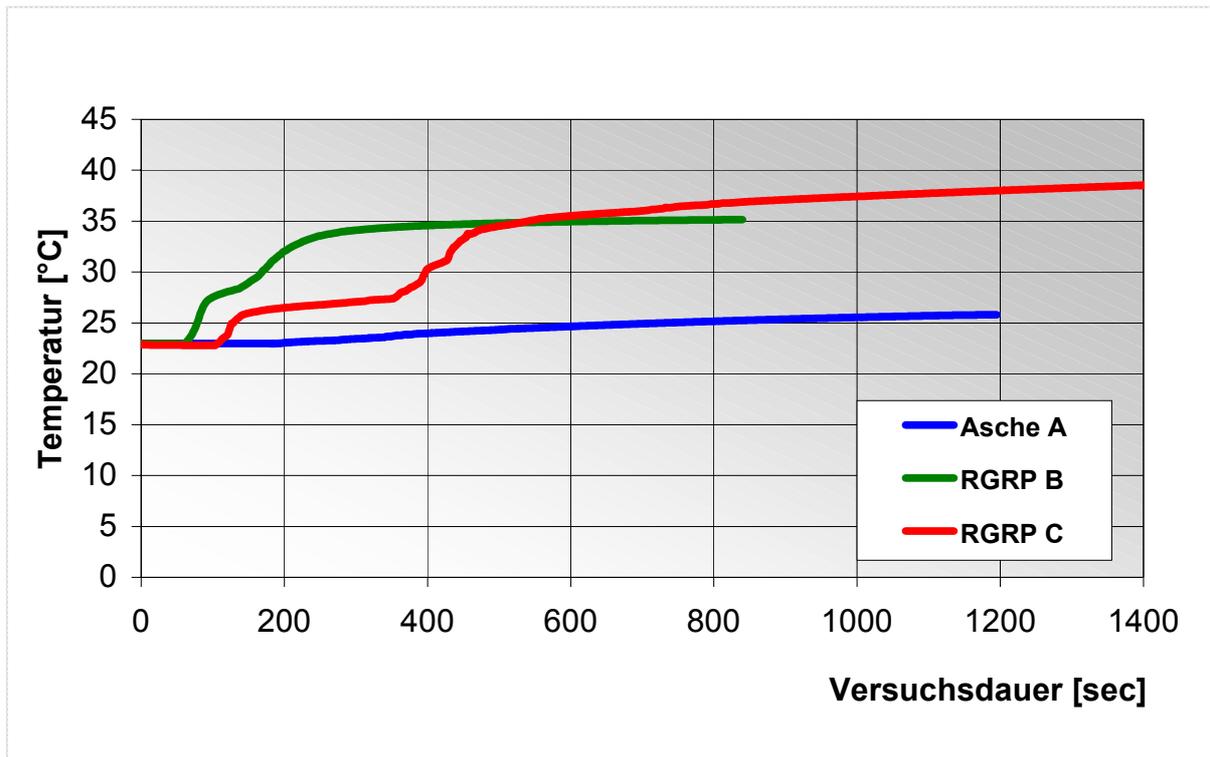
Abb. IV.9: Versuchsstand Reaktionskalorimeter und laufender Versuch

Ermittlung der Reaktionswärmen

Die Ermittlung der Reaktionswärmen konnte in diesem Rahmen nur näherungsweise durchgeführt werden, da für reaktive Komponenten eine Ermittlung des Faktors $U \cdot A$ nicht möglich ist. Deshalb erfolgte die Messung der Temperaturverläufe unter Verwendung des Faktors $U \cdot A$, der mit dem inerten Stoff A bestimmt wurde.

Da der Reaktor aus Glas besteht, konnten mit den RGRP der Anlagen B und C die Versuche nur mit geringen Feststoffvolumenkonzentrationen durchgeführt werden. Trotzdem geben die in Grafik 7 dargestellten Temperaturverläufe qualitativ die Reaktivität der einzelnen Materialien wieder. In der Tabelle IV.7 sind die bei den kalorimetrischen Untersuchungen ermittelten Wärmemengen der einzelnen Stoffe im System Dickstoff gemäß Gleichung IV.4 berechnet worden. Berücksichtigt wurden die Temperaturen nach 10 bzw. 20 Minuten Mischdauer im Reaktor. Die Versuche stimmen tendenziell mit den Ergebnissen der Mischversuche in Kap. VI.1 überein. Demnach nimmt die Reaktivität ausgehend vom Stoff A (Inert; keine Temperaturerhöhung durch chemische Reaktion) in der Reihenfolge der Anlagen A, B und C zu.

Die geringfügige Temperaturzunahme beim Material A ist auf die Energiedissipation beim Rührvorgang im „Reaktor“ zurückzuführen.



Grafik. IV.7: Kalorimetrische Untersuchungen der Materialien A, B und C

Anlage	m_{Gesamt}	c_R	q	T_{Start}	$T_{\text{Ende,1}}$	$T_{\text{Ende,2}}$	c_p	Q_1	$Q_{\text{spez.,1}}$	Q_2	$Q_{\text{spez.,2}}$
	[kg]	-	-	[°C]	[°C]	[°C]	[kJ/kgK]	[kJ]	[kJ/kg]	[kJ]	[kJ/kg]
A	2,89	0,25	0,1	23	24,7	25,8	0,63	3,1	1,1	5,1	1,8
B	2,03	0,18	0,1	23	35	35,2	0,63	15,2	7,5	15,5	7,6*
C	2,39	0,26	0,1	23	35,6	38	0,63	18,8	7,9	22,4	9,4

Tab. IV.7: Gegenüberstellung der Wärmemengen in Dickstoffmischungen – Nach 10 (Index 1) bzw. 20 Minuten (Index 2) Mischzeit im Reaktions-Kalorimeter

*) Versuchsabbruch nach ca. 13 Minuten Mischzeit

IV.4 Rheologische Eigenschaften

IV.4.1 Fließverhalten von Dickstoffmischungen

Die Dickstoffmischungen zeigen zumeist ein ausgeprägtes Nicht – Newtonsches Verhalten.

Der bei den rheologischen Messungen ermittelte Zusammenhang $\tau = f(D)$ wird mathematisch durch ein mehrparametriges Modell beschrieben. Zur Approximation der Fließkurve wird auf bekannte Modelle zurückgegriffen.

I.d.R. zeigen die in der Literatur bereits untersuchten Asche – Suspensionen im betrachteten Feststoffkonzentrationsbereich nur im Bereich geringer Deformationsgeschwindigkeiten $D < 10$ bis 20 1/s ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten und sind außerhalb dieses Bereiches der Scherrate weitestgehend durch das Bingham – Modell beschreibbar [45, 61, 88, 89]. Die hierfür relevanten Parameter sind in der Gleichung IV-5 die Fließgrenze τ_0 und die Bingham – Viskosität η_B bzw. k :

$$\tau = \tau_0 + k \cdot D \text{ (Bingham)} \quad (\text{IV-5})$$

Sofern dieses Modell nicht ausreichend ist, kann auf weitere mehrparametrische Modelle zurückgegriffen werden. Hierzu zählen u.a. die 3- bzw. 2- parametrischen rheologischen Modelle z.B. von Herschel/ Bulkley (Gleichung IV-6) und Ostwald de Waele (Gleichung IV-7):

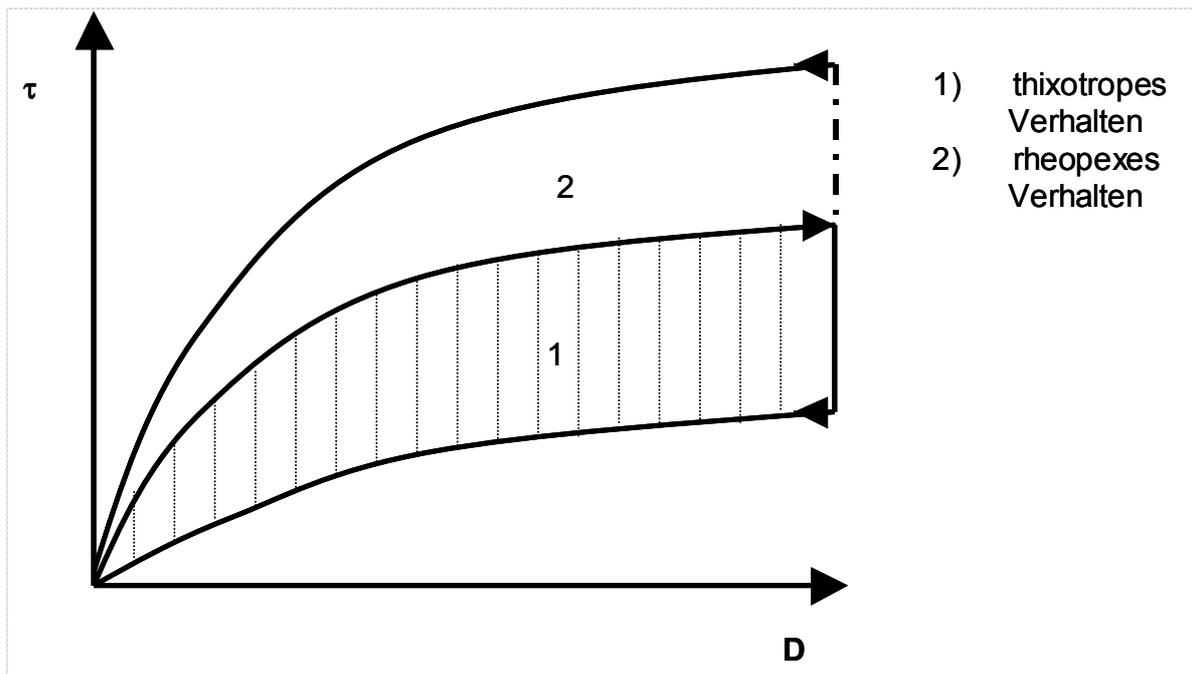
$$\tau = \tau_0 + k \cdot D^n \text{ (Herschel/ Bulkley) und} \quad (\text{IV-6})$$

$$\tau = k \cdot D^n \text{ (Ostwald de Waele)}. \quad (\text{IV-7})$$

mit n *Fließexponent, Strukturziffer*.

Ändert sich die Schubspannung nicht nur in Abhängigkeit von D sondern auch über die Zeit t , dann spricht man entweder von Rheopexie oder von Thixotropie.

Bei Vorgabe eines Beanspruchungsprofils als Scherraten – Zeit – Funktion erhält man als Antwortkurve für die Fließkurve $\tau (D)$ die in der Grafik IV.8 dargestellten Kurvenverläufe. Dabei liegt die Abwärtskurve bei Substanzen mit thixotropen Verhalten unterhalb der Aufwärtskurve. Bei rheopexem Verhalten verläuft die Abwärtskurve oberhalb der Aufwärtskurve.



Grafik IV.8: Fließ- bzw. Viskositätskurven von Substanzen mit zeitabhängigem Fließverhalten (thixotropes bzw. rheopexes Verhalten) [68]

Wie aus der Literatur bekannt, kann das Fließverhalten von Dickstoffen mit AzV als Feststoffkomponente durch folgende Eigenschaften beschrieben werden:

- a) Keine messbaren elastischen Eigenschaften,
- b) ausgeprägte plastische Eigenschaften (Fließgrenze) und
- c) ausgeprägte thixotrope Merkmale.

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Stoffen tritt das unter (c) genannte Phänomen der Viskositätsänderung mit der Misch- und / oder Reaktionszeit auf. Das bedeutet gleichzeitig eine Änderung der Mischbedingungen, der Drehmomente und der Leistung. In manchen Prozessen kann dies mischtechnisch eine Erleichterung darstellen, weil im niederviskosen Bereich schneller und besser homogenisiert werden kann. Durch thixotropen Strukturabbau wird in Abhängigkeit von der Mischzeit die Viskosität abnehmen und somit auch der erforderliche Energieeintrag in die Mischung zurückgehen.

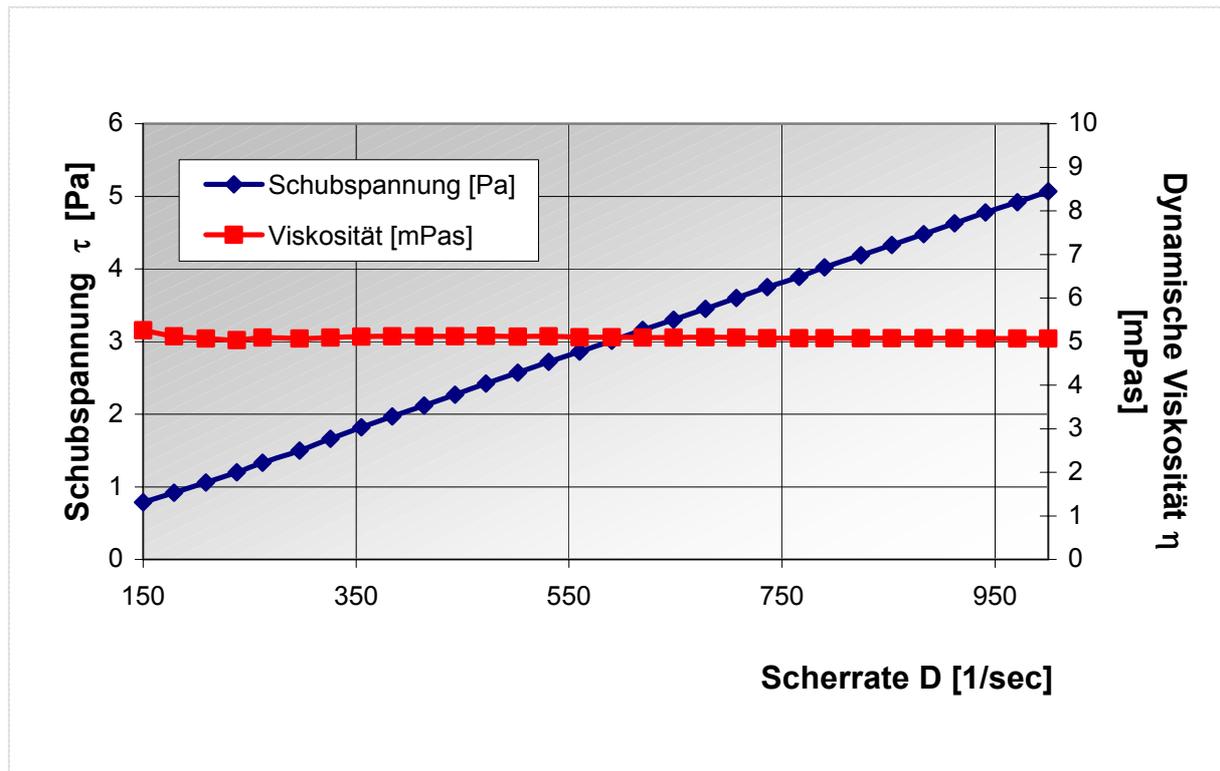
Eine Rheopexie ist zu erwarten, wenn während der Mischzeit schon abbindende Reaktionen auftreten.

Während der Mischversuche, die in Kap. V.2 - Experimentelle Untersuchungen - näher erläutert werden, wurde der Mischer systematisch beprobt. Die Fließkurven der Dickstoff – Suspensionen sind daher nach 10 bzw. 20 Minuten Mischdauer ermittelt worden. Die Ergebnisse hierzu sind dem Kap. VI.2 – Fließverhalten der Suspensionen zugeordnet.

IV.4.2 Fließverhalten der $MgCl_2$ - Lösung

Zur Bestimmung der dynamischen Viskosität wurde ein drehzahlgesteuertes Rotationsviskosimeter mit Temperiersystem eingesetzt.

Bei der Ermittlung der Fließ- und Viskositätskurve für die $MgCl_2$ - reiche Lösung des Standortes Unterbreizbach (UB) konnten erst mit einem Z1-DIN –Messsystem mit Doppelspalt akzeptable Messwerte erzielt werden. Das kritische Drehmoment von 0,5 mNm wurde erst bei einer Schergeschwindigkeit von 150 1/s überschritten [74].



Grafik IV.9: Ermittlung der Fließ- und Viskositätskurve der eingesetzten $MgCl_2$ -Lösung (bei $T = 29^\circ C$) [74]

Bei den sogenannten Newtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität eine Stoffgröße und nur von der Temperatur und geringfügig vom Druck abhängig. Als Maß für die Zähigkeit dient hier die dynamische Viskosität η , die aus dem Quotient Scher-spannung τ durch Schergeschwindigkeit D gemäß Gleichung Gl. IV.8 gewonnen wird:

$$\tau = \eta \cdot D. \quad (IV-8)$$

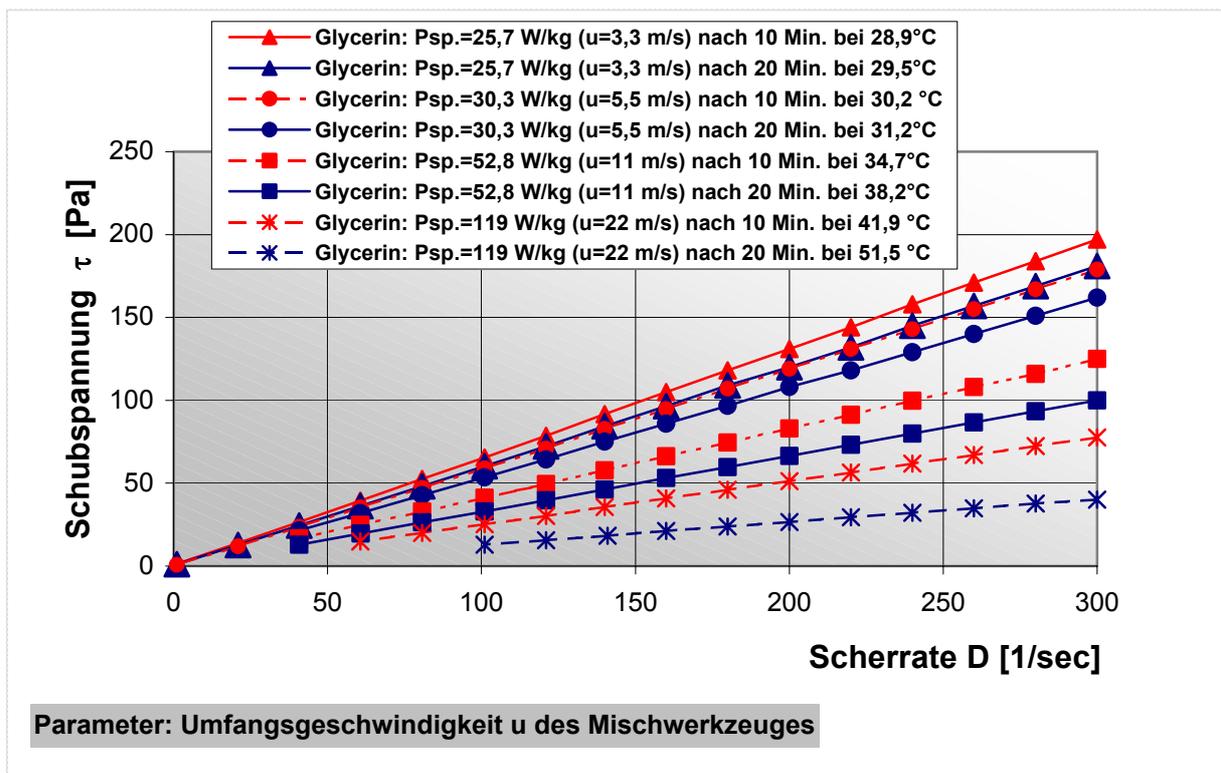
Die Grafik IV.9 zeigt, dass bei der vorliegenden $MgCl_2$ - Lösung ein ausgesprochenes Newtonsches Fließverhalten in dem oben angegebenen Messbereich vorliegt und das Fließverhalten der Lösung mit der Gleichung IV.8 in guter Näherung beschrieben werden kann.

IV.4.3 Fließverhalten von Glycerin

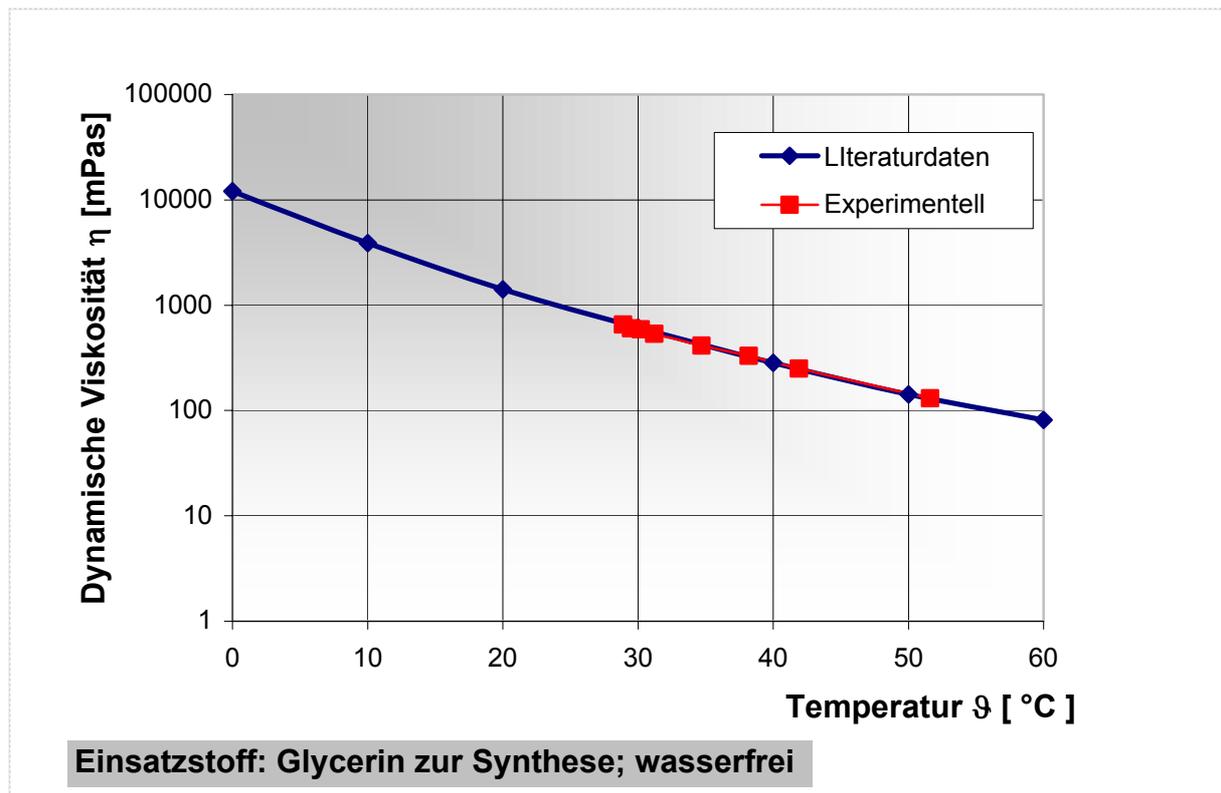
Es kam ebenfalls ein Rotationsviskosimeter mit Temperiersystem zum Einsatz [72, 73].

Für den Temperaturbereich 0 bis 60°C sind aus [70] die dynamischen Viskositäten den eigenen Versuchsdaten (s. Grafik IV.10) in der Grafik IV.11 gegenübergestellt. Die beiden Kurven sind in dem Temperaturbereich von ca. 28 – 52 °C, der für die nachfolgenden Mischversuche relevant ist, nahezu deckungsgleich. Somit ist die erforderliche Genauigkeit des hier eingesetzten Zylinder -Messsystems für die rheologischen Messungen im Rahmen der Mischversuche gegeben.

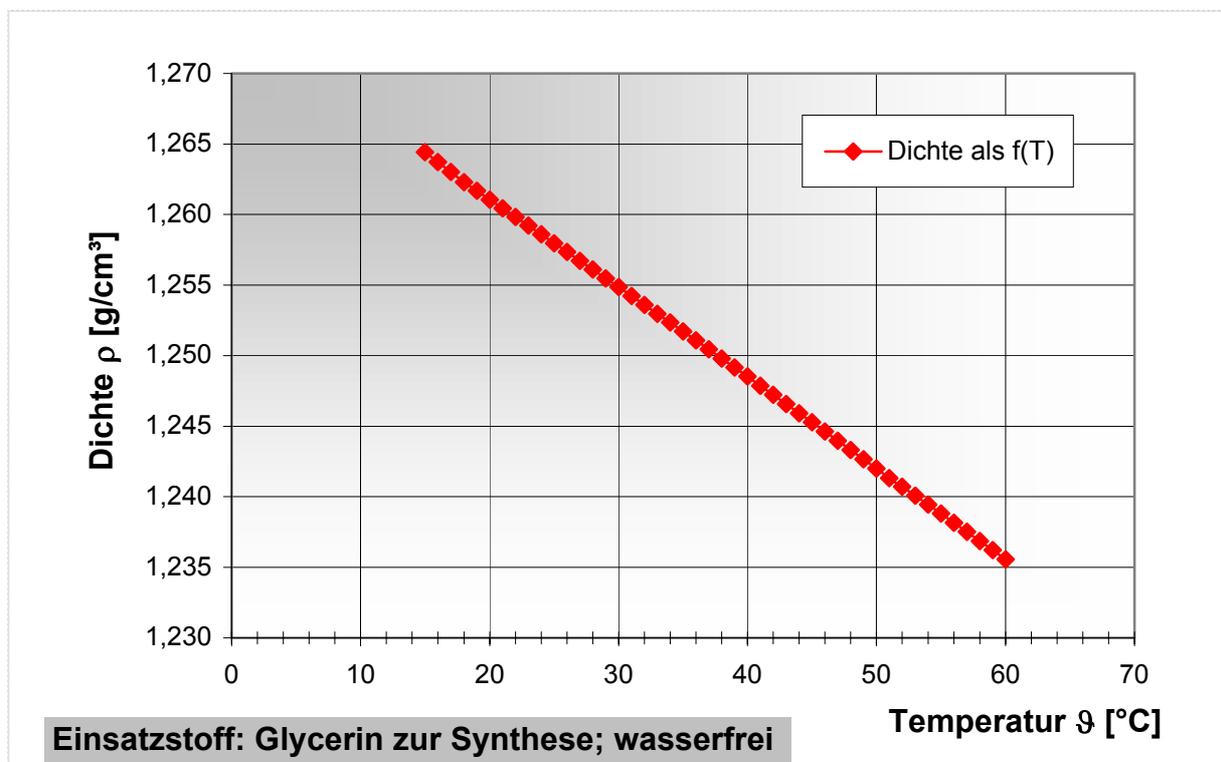
Zusätzlich musste die Dichte der Flüssigkeit zur Berechnung der kinematischen Viskosität, die in die Berechnungsgleichung zur Ermittlung der Ne-Zahl erforderlich ist, bestimmt werden. Der funktionale Zusammenhang $\rho = f(\vartheta)$ ist der Grafik IV.12 zu entnehmen.



Grafik IV.10: Fließkurven von Glycerin (wasserfrei) im Temperaturbereich von ca. 28 bis 52°C mittels Laborrheometer



Grafik IV.11: Dynamische Viskosität $\eta = f(\theta)$; Gegenüberstellung/ Vergleich von Literaturdaten / Min / mit eigenen Messdaten



Grafik IV.12: Glycerin; Dichte in Abhängigkeit von der Temperatur

V Mischversuche

Der Kenntnisstand auf dem Gebiet der Mischtechnik hat in den letzten Jahren bedeutend zugenommen. Trotz einer Vielzahl von Auslegungsdaten und ersten Simulationsrechnungen konnten auf dem Gebiet des Mischens von mechanischen Suspensionen im System AzV – Fluid – Dickstoff nur geringfügige Ergebnisse aus der Literatur gewonnen werden. Deswegen sollen im Rahmen dieser Arbeit Modellversuche durchgeführt werden.

V.1 Theoretische Grundlagen

V.1.1 Einflussfaktoren

Um das Mischverhalten von den hier eingesetzten speziellen Suspensionen näher erfassen zu können, sind die relevanten Größen, die den Mischprozess in einer Mischapparatur beeinflussen, zur Vereinfachung einer Unterteilung vier Gruppen zugeordnet worden [51]:

a) Maschineneinflussgrößen:	z.B. Bautyp, Werkzeug – Geometrie u.ä., Anordnung des Mischwerkzeuges u.ä.
b) Betriebseinflussgrößen:	z.B. Füllgrad, Drehfrequenz usw.
c) Prozesseinflussgrößen:	z.B. Temperatur der Mischung
d) Produkteinflussgrößen:	z.B. Einflüsse auf Grund der stofflichen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe, Viskosität, Abbindeverhalten, Löslichkeit usw.

Tab. V.1: Unterteilung verschiedener Einflussgrößen auf den Mischprozess nach [51]

Wie der Tabelle V.1 zu entnehmen ist, wird der Mischprozess je nach eingesetzten Stoffen durch charakteristische Begleiterscheinungen gekennzeichnet. Dazu zählt z.B. die Temperatur, die in der Behälterfüllung durch Energiedissipation bei Scherung durch das rotierende Mischwerkzeug erhöht wird.

Die Prozessgröße Temperatur steht aber auch in Wechselwirkung mit der Produkteinflussgröße Viskosität. Es ist z.B. bekannt, dass Dickstoffe mit höheren Temperaturen niedrigere Viskositätswerte aufweisen können. Dagegen kann aber bei bestimmten Dickstoffsuspensionen durch verschiedene stoffliche Einflussgrößen und daraus resultierende Abbindeprozesse die Viskosität ansteigen. Z. B. können bereits während des mechanischen Mischens die ablaufenden Abbindeprozesse durch höhere Temperaturen beschleunigt werden. Durch exotherme Reaktion und damit entsprechenden Phasenumwandlungen, gekoppelt mit der genannten Energiedissipation bei Scherung wird der Fließwiderstand zunehmen. Der Fließwiderstand ist somit abhängig von der Temperatur und der Zeit.

Die analytische Berechnung bzw. die Erfassung der hier z. T. komplexen Mischvorgänge kann nur gelingen, wenn man u.a. nach [51, 101, 105] Systemkennwerte mathematisch über Modelle definiert und diese für Einzelfälle misst. Zur Beschreibung des Mischverhaltens der hier untersuchten Dickstoffsuspensionen gehört damit das Erfassen mehrerer ausgewählter Charakteristiken bzw. Systemkennwerte, wie z.B.

- der Leistungs – Charakteristik und
- das Wärme- und Stoffaustauschverhalten.

V.1.2 Suspensionsstabilität

Eine Beurteilung der mit den relevanten Stäuben hergestellten Dickstoffe ist vorerst aus rheologischer Sicht sinnvoll. Mechanische Suspensionen sind sedimentationsstabil und können als Quasikontinuum aufgefasst werden. Diese Betrachtung kann jedoch nicht auf Suspensionen mit geringem Feststoffgehalt übertragen werden, da hier Sedimentationserscheinungen auftreten können.

Buhrke und Kecke zeigten bereits, dass das Sedimentationsverhalten von Zweiphasensystemen beurteilt werden kann, wenn als Kriterium eine modifizierte Re-Zahl $(Re)^*$ herangezogen wird [9].

Hierbei wird vom Sedimentationsverhalten des Einzelpartikels ausgegangen und Re^* mit der Re-Zahl des Feststoffpartikels Re_K gemäß Gleichung V-1 und dem Dichteverhältnis der Phasen entsprechend Gleichung V-2 gebildet:

$$Re_K = (v_s d_K) / \nu_{F, \text{scheinbar}} \quad (V-1)$$

und

$$Re^* = Re_K \cdot [(\rho_M - \rho_F) / \rho_F] \quad (V-2)$$

Es bedeuten:

Re_K	<i>Reynolds- Zahl des Feststoffpartikels,</i>
Re^*	<i>modifizierte Reynolds- Zahl,</i>
$\nu_{F, \text{scheinbar}}$	<i>scheinbare kinematische Viskosität des Fluids,</i>
v_s	<i>Sinkgeschwindigkeit,</i>
d_K	<i>Korn-, Partikeldurchmesser und</i>
ρ_M, ρ_F	<i>Feststoffdichte bzw. Dichte des Fluids.</i>

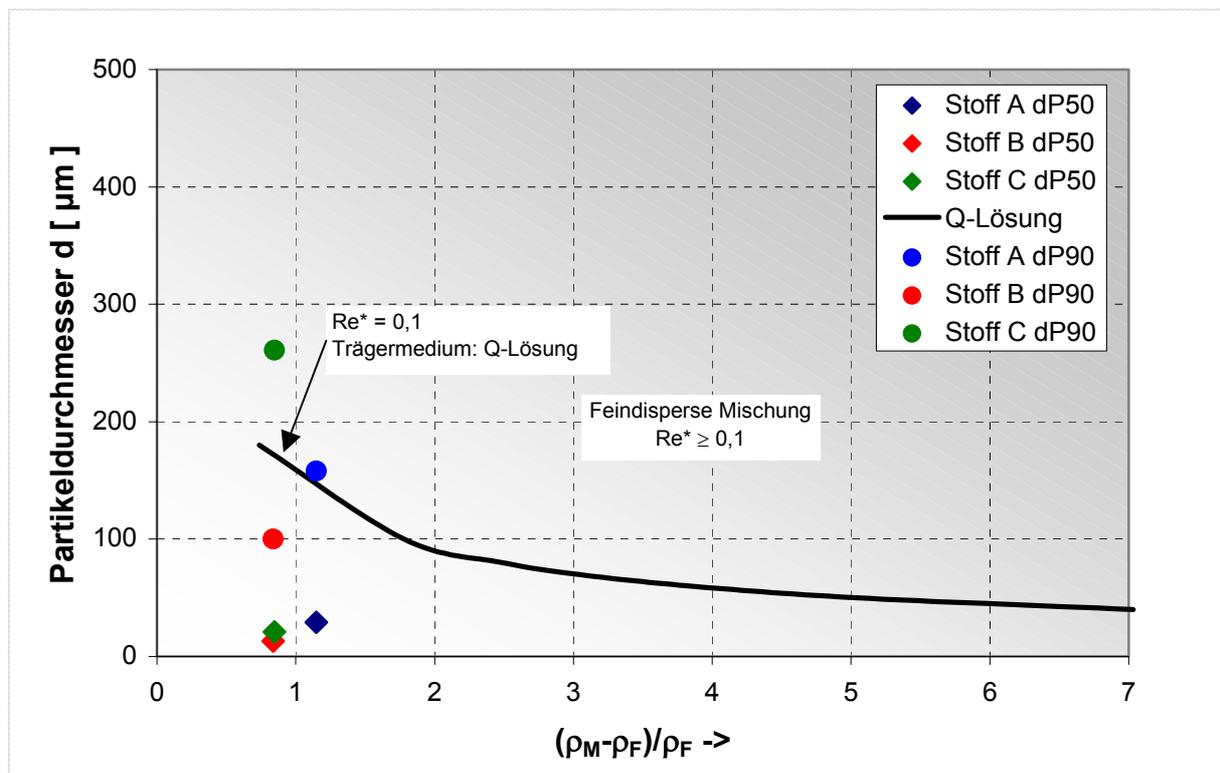
Mit Gleichung V-1 folgt für sehr kleine Partikel, d.h. für den Stokesschen Bereich $Re_K < 0,5$, die Gleichung V-3 für Re^* zu:

$$Re^* = 18 Fr_K = 1/18 Ar_K [(\rho_M - \rho_F) / \rho_F] \text{ bei } Re_K < 0,5 \quad (V-3)$$

Nach der Definition in der oben genannten Literatur sind kolloiddisperse Systeme und mechanische Suspensionen als sedimentationsstabile Systeme aufzufassen, wenn die so gebildete Re^* - Zahl einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Dagegen ist für feindisperse Mischungen eine Betrachtung als Quasikontinuum auf Grund der Entmischungstendenzen auszuschließen.

Als Grenze zwischen dem Verhalten einer feindispersen Mischung und der mechanischen Suspension mit vernachlässigbarer Sedimentation gilt ein Re^* - Wert von 0,1.

In der Grafik V.1 ist für alle untersuchten Stäube der Stoffe A – C ihre Zuordnung nach dem Kriterium der modifizierten Re - Zahl (Re^*) verdeutlicht. Die Grenzkurve $Re^* = 0,1$, die die Abgrenzung des Bereiches der mechanischen Suspension vom Bereich der feindispersen Mischung beschreibt, wird für die in den Mischversuchen eingesetzte $MgCl_2$ -Lösung als Dispersionsmittel angegeben.



Grafik V.1: Beurteilung der eingesetzten Stoffe hinsichtlich ihres Sedimentationsverhaltens gemäß [9, 45]

In die Grafik V.1 sind sowohl die Werte für d_{50} als auch für d_{90} eingetragen. Die Darstellung bestätigt, dass die hergestellten Suspensionen nicht generell, insbesondere nicht bei niedrigeren Konzentrationen sedimentationsstabil sind.

In der Regel ist bei den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Aschen bzw. Stäuben im System Dickstoff von einer mechanisch stabilen Suspension auszugehen. In der Praxis liegen die einzusetzenden Abfälle zur Verwertung (AzV) als ein Gemenge aus

allen jeweils relevanten Prozessstufen der Abgasreinigung bzw. der Verbrennung vor. Die feinstkörnigen Aschebestandteile bzw. Filterstäube dominieren hierbei.

V.1.3 Leistungsbedarf

Neben den verfahrenstechnischen und stoffspezifischen Kriterien, die zur Beurteilung bei den einzelnen Mischaufgaben herangezogen werden, steht bei jeder Mischaufgabe die Frage nach dem erforderlichen Energieaufwand bzw. der Leistung des Mischorgans. Nach [92] ist damit die Nettoleistung P gemeint, d.h. die vom Mischorgan in das Mischgut bzw. die Füllung eingebrachte Leistung.

Beim Hochrechnen aus Labor- und Technikumsversuchen auf die Betriebsgröße oder zum Vergleich von Ergebnissen aus Versuchen bei Einsatz unterschiedlicher Suspensionen bietet sich die Berechnung der spezifischen Leistung P/V und / oder P/M (Leistung bezogen auf das Füllvolumen bzw. Füllmenge) an.

Mit Hilfe der Dimensionsanalyse, die in [92, 105] ausführlich beschrieben wird, lässt sich eine Beziehung aufstellen, die zunächst den Leistungsbedarf für Newtonsche Fluide an der Mischerwelle zu berechnen erlaubt.

Man erhält mit der oben genannten Betrachtung die sogenannte Leistungscharakteristik:

$$Ne = f(Re, Fr). \quad (V-4)$$

In der Gleichung V-4 ist Ne die Newton- Zahl bzw. Leistungskennzahl, für die die Gleichung V-5 gilt:

$$Ne \equiv P / (\rho n^3 d^5). \quad (V-5)$$

Die Mischer- bzw. Rührer – Reynolds – Zahl erhält man mit der Gleichung V-6:

$$Re \equiv (n d^2 \rho) / \eta. \quad (V-6)$$

Mit der Gleichung V-7 wird die Fronde – Zahl Fr berechnet zu:

$$Fr \equiv (n^2 d) / g \quad (V-7)$$

Es bedeuten:

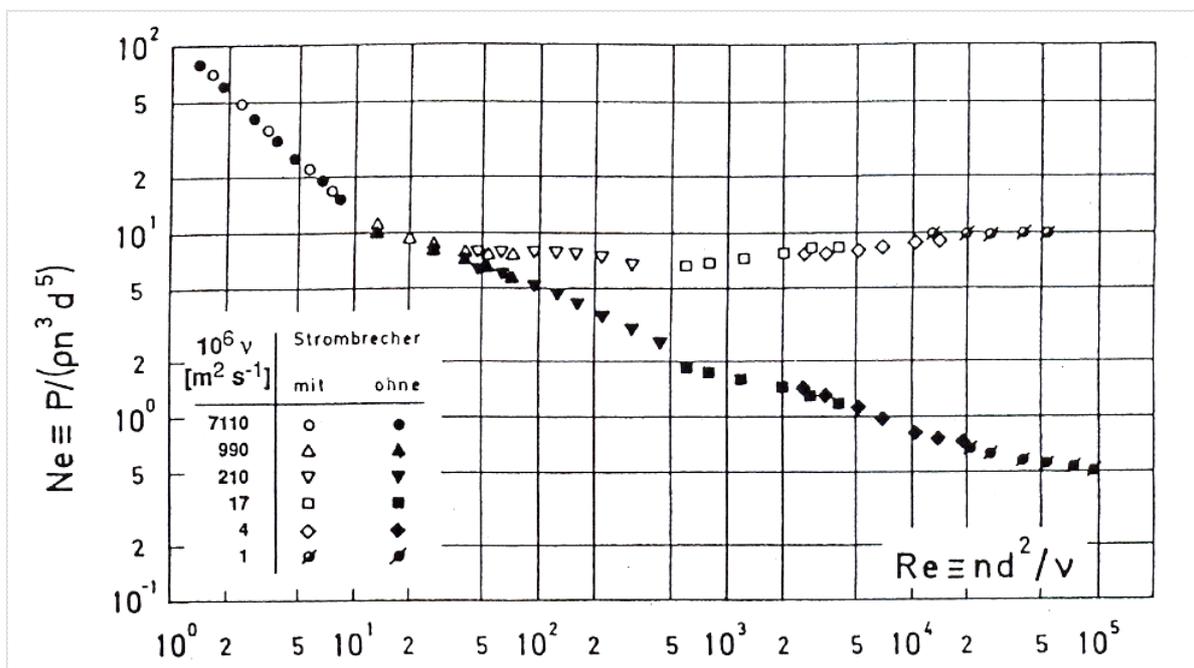
n	<i>Drehzahl des Mischwerkzeuges,</i>
η	<i>Dynamische Viskosität der Suspension,</i>
g	<i>Erdbeschleunigung und</i>
d	<i>Durchmesser des Mischwerkzeuges.</i>

Die in der Gleichung V-7 aufgestellte Beziehung zur Charakterisierung der Schwerebeschleunigung, die sogenannte Froude – Zahl gilt nur dann, wenn bei Mehrphasenströmungen deutliche Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Phasen vorliegen.

Das gilt insbesondere für die Mischaufgaben Begasen und Suspendieren. Da im Allgemeinen in Behältern mit Stromstörern sowie bei Reynolds – Zahlen $Re < 300$ keine Trombenbildung auftritt, liegt – solange kein Gaseintrag stattfindet – kein Einfluss der Froude – Zahl auf die Leistungskennzahl vor [51]. Unter den oben genannten Voraussetzungen vereinfacht sich die Gleichung V-4 zu der Gleichung V-8:

$$Ne = f(Re) \tag{V-8}$$

Der in der Gleichung V-8 dargestellte explizite Zusammenhang muss für jeden Mischertyp und jede Geometrie experimentell bestimmt werden. Der prinzipielle Kurvenverlauf in doppeltlogarithmischer Auftragung ist in Grafik V.2 angegeben.



Grafik V.2: Prinzipieller Verlauf der Leistungscharakteristik eines Mischers mit und ohne Stromstörer [92]

Es sind drei Verhaltensbereiche gegeben, die gemäß Literaturquellen wie folgt definiert werden:

Bereich I: Im Bereich kleiner Reynolds – Zahlen Re (i.d.R. $Re \leq 10$, nur bei stark randgängigen Rührern wie Anker- und Wendelrührer $Re \leq 100$) handelt es sich um zähe, weitgehend laminare Umströmung des Rührers. Der Leistungsbedarf wird somit durch die Zähigkeit des Mischgutes bestimmt. Bei doppeltlogarithmischer Auftragung ist die Leistungscharakteristik eine Gerade mit der Steigung -1 und es gilt:

$$Ne = K_1 / Re \tag{V-9}$$

bzw. mit den Gleichungen V-5 und V-6 ergibt sich für Gleichung V-9 die Gleichung Gleichung V-10:

$$P = K_1 \eta n^2 d^3. \quad (\text{V-10})$$

Nach [92] liegt die Konstante K_1 in Abhängigkeit vom Rührer- bzw. Mischertyp zwischen etwa 50 und 150. Die K_1 – Werte lassen sich aus den Kurvenverläufen der jeweils ermittelten Leistungscharakteristik gemäß Grafik V.3 als Ne – Werte bei $Re = 1$ ablesen.

Bereich II: Im Übergangsbereich zwischen laminarem und turbulentem Strömungsbereich treten bei anhaltendem Zähigkeitseinfluss Turbulenzen auf (zäh – turbulentes Mischen). Die Dichte ρ des Füllmediums beeinflusst den Leistungsbedarf daher ebenfalls. Da die Ne – Re – Kurve für die einzelnen Mischer sehr unterschiedlich verläuft, ist eine Darstellung mit einer einfachen Funktion nicht möglich. Zudem treten mit zunehmender Reynolds – Zahl die Zähigkeitskräfte immer weiter zurück.

Gelegentlich wird dieser Bereich durch eine Näherungsfunktion approximiert, womit sich eine Abhängigkeit gemäß Gleichung V-11 ergibt:

$$Ne = K_2 / Re^m \text{ mit } 0 < m < 1 \quad (\text{V-11})$$

bzw. mit den Gleichungen V-5 und V-6 ergibt sich für Gleichung V-11 die Gleichung V-12:

$$P = (K_2 \cdot \rho^{1-m}) \eta^m n^{3-m} d^{5-2m} \quad (\text{V-12})$$

Die Obergrenze dieses Bereichs, die für jeden Mischer sehr verschieden ist, liegt in der Ne – Re – Kurve ab dem Beginn des horizontalen Verlaufes.

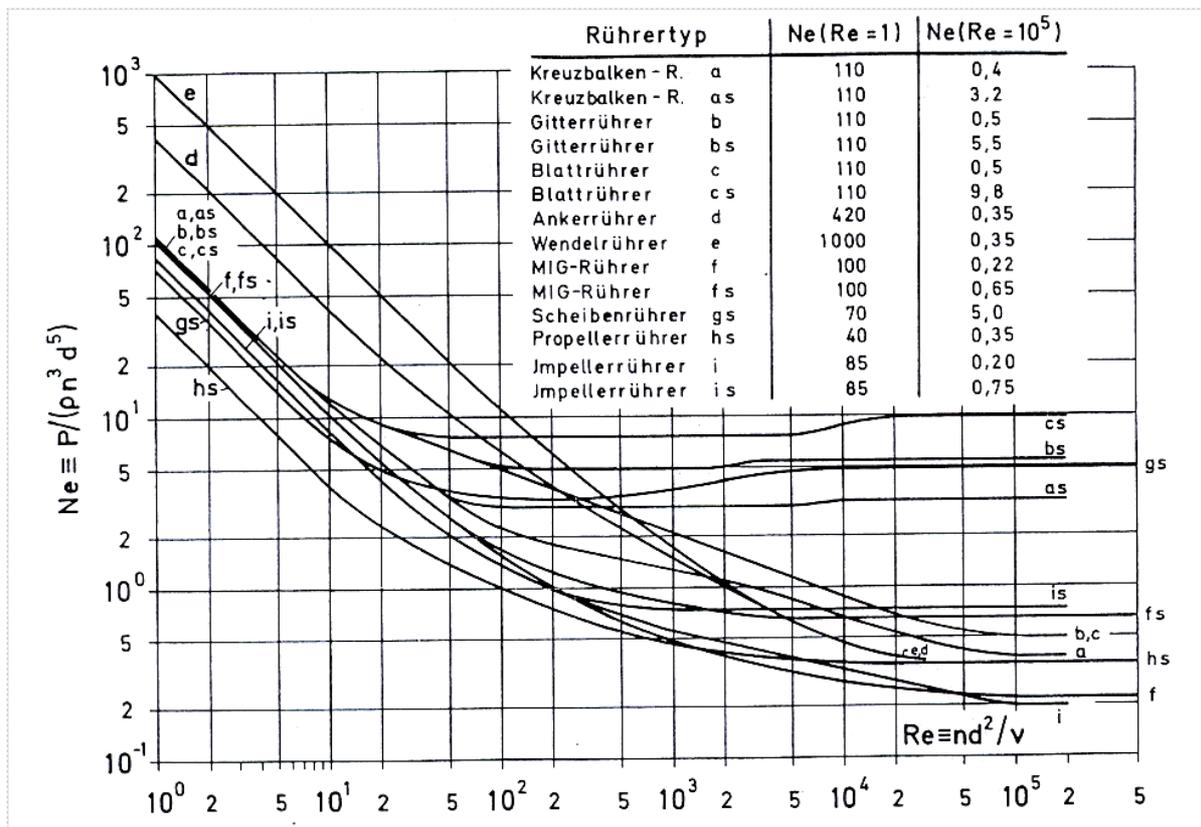
Bereich III: In diesem Bereich liegt eine vollturbulente Strömung vor ($Re > 10^4$). Es ist kein Zähigkeitseinfluss mehr vorhanden und die Newton – Zahl ist unabhängig von der Reynolds – Zahl eine Konstante und somit gilt:

$$Ne = K_3 = const. \quad (\text{V-13})$$

bzw.

$$P = K_3 \rho n^3 d^5 \quad (\text{V-14})$$

Beispielhaft zeigt die Grafik V.3 gemessene Leistungscharakteristiken bzw. $Ne=f(Re)$ – Abhängigkeiten für verschiedene Rührertypen.



Grafik V.3: Leistungscharakteristiken verschiedener Rührertypen [106]

Abhängigkeit bei Nicht – Newtonschen Fluiden

Die Abhängigkeit $Ne = f(Re)$ kann übernommen werden, wenn die nachfolgende Modifikation für die Reynolds – Zahl beachtet wird. Zu ermitteln ist die Fließkurve der plastisch fluiden Substanzen, die Fließgrenze τ_0 und die Bingham – Viskosität η_B .

Zur Berechnung der Kennzahl Re_B – Zahl plastisch - fluider Substanzen kann nach Liepe [60] gerechnet werden mit:

$$Re_B = (\rho n d^2) / \eta_B. \tag{V-15}$$

V.2 Experimentelle Untersuchungen

V.2.1 Versuchsprogramm

Das Erzeugen von Dickstoffen, die mit einem „Technikumsmischer“ der Fa. Thyssen – Henschel hergestellt werden, ist zentraler Versuchsgegenstand in diesem Versuchsprogramm, das schematisch in der Abbildung V.1 skizziert ist.

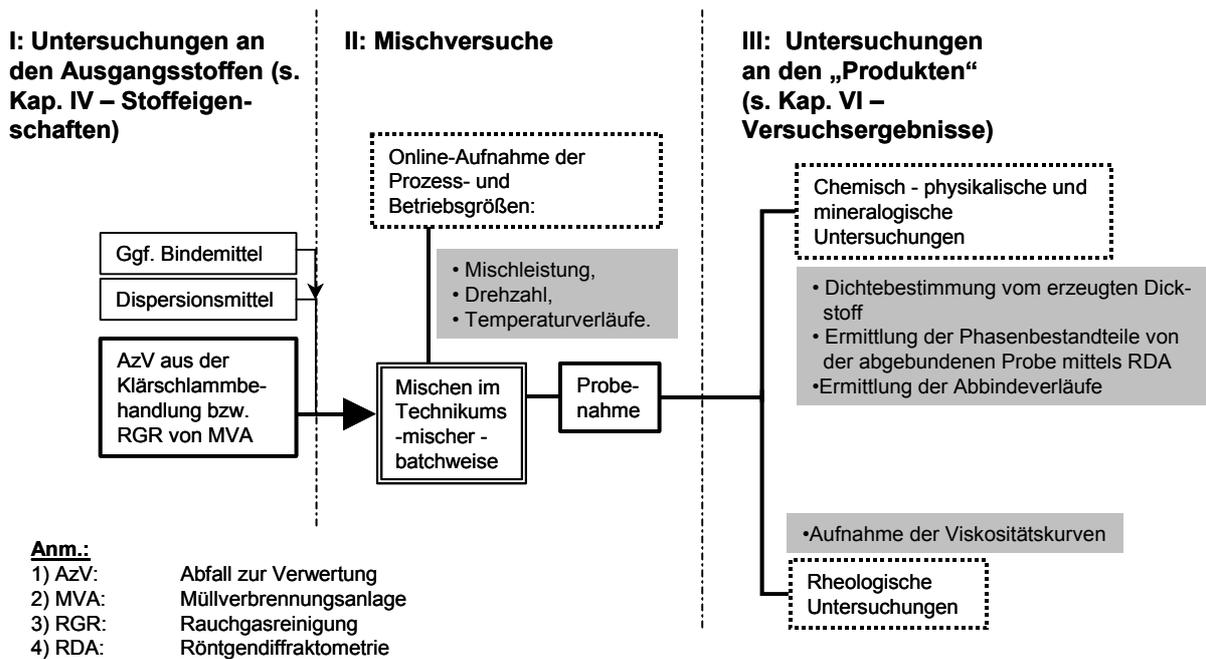


Abb. V.1: Schematische Darstellung des Versuchsprogramms

Da eine Vielzahl von verschiedenen Faktoren den Mischprozess beeinflussen, eignet sich die Klärschlammverbrennungsasche besonders gut als Einstiegskomponente in die Versuche. Durch die bereits in Kap. IV.1 analytisch nachgewiesenen inerten Stoffeigenschaften, können zunächst zusätzlich störende Einflüsse ausgeschlossen werden. Diese Phänomene sind z.B. durch chemische Reaktionen, die mit scheinbar rheopexen Eigenschaften des Versuchsmaterials gekoppelt sind, auslösbar.

Zur Versuchsauswertung werden die Betriebs- und Prozessgrößen während des Mischprozesses online erfasst.

Ergänzend erfolgen Versuche mit Rauchgasreinigungsprodukten, die neben inerten Phasenbestandteilen auch chemisch reaktive Komponenten beinhalten. Dadurch soll gezeigt werden, dass zusätzliche Phänomene durch chemische Reaktion während des Mischprozesses den Mischvorgang beeinflussen.

Eine spezielle systematische Beprobung des Mischers wird zusätzlich nach Abschluss des jeweiligen Mischprozesses durchgeführt, um erforderliche weitergehende Analysen von dem jeweils erzeugten Dickstoff (Produkte) durchführen zu können. Hierzu zählen:

- (a) Die Entnahme von Rückstellproben zur Ermittlung der Verfestigungseigenschaften,
- (b) die Bestimmung der mineralogischen Eigenschaften an den verfestigten Probenmaterialien und
- (c) die Messung rheologischer Eigenschaften der Dickstoffe.

V.2.2 Untersuchungsbedingungen

Die verschiedenen Versuchsreihen werden sowohl ohne wie auch mit der Zugabe eines kaustischen MgO – Bindemittels durchgeführt. Die Details zur Variation der einzelnen Parameter werden in den anschließenden Kapiteln behandelt. Dazu zählen die Änderung der Zusammensetzung der Dickstoffsuspensionen, Einstellung bzw. Änderung der Betriebsgrößen und die Untersuchungen an den entnommenen Proben.

Das Untersuchungsgebiet wird bezüglich des Mischverhaltens phänomenologisch beschrieben, und zwar getrennt bezüglich

- der Basismischung
Als Basismischung wird eine Suspension aus Klärschlammverbrennungsasche bzw. RGRP dispergiert in MgCl₂-reicher – Salzlösung („Q- Lösung“) bezeichnet.
- der Standardmischung
Als Standardmischung wird eine Dickstoffsuspension aus Klärschlammverbrennungsasche bzw. RGRP, dem Bindemittel MgO mit q = 10% und dem Dispersionsmittel „Q – Lösung“ verstanden.

Da durch unterschiedliche Anmisch- bzw. Anfahrbedingungen während der Untersuchungen des Mischvorganges mit dem Versuchsmaterial Fehlerquellen entstehen können, werden für die jeweiligen Analysen gemäß [45] nachfolgende Standard - Regime definiert. Auch aus Gründen der Reproduzierbarkeit sind einheitliche Versuchsbedingungen einzuhalten.

Standard-Regime

➤ **Standard - Anmischung:** Um einheitliche Versuchsbedingungen vorliegen zu haben, wird ein einheitlicher Anfah- bzw. Anmischvorgang festgelegt:

- 1) Bei Standard - Anmischungen erfolgt die Vorvermischung der beiden Feststoff- Komponenten (Klärschlammverbrennungsgasche bzw. RGRP jeweils mit MgO-Bindemittel) per Hand. Die Stäube werden im Mischbehälter des Technikums mischers vorgelegt und dann mit dem Dispersionsmittel versetzt,
- 2) grobe Anmischung per Hand und
- 3) konstante Mischzeit ($t_R = 1$ Minute; $u_{\text{Rührer}} = 3,3$ m/s) mit jeweils konstantem Dispersionsmittelvolumen ($V = 3,5$ l) und Temperierung auf 28 °C. Mit Beginn der Versuche erfolgt die sofortige Abschaltung des Thermostaten.

➤ **Standard - Mischvorgang:**

Für sämtliche Mischversuche werden die folgenden Vorgaben während der Versuche gewählt:

- konstante Anordnung bzw. Aufbau des Mischwerkzeuges mit der Reihenfolge Bodenräumer, Fluidisierflügel und Hornflügel,
- konstante Mischzeiten: $t = 10$ bzw. 20 Minuten und
- Beprobungszeiten nach 10 bzw. 20 Minuten Mischzeit.

Die Mischungen mit dem Labor-Mischer FML - 10 (Typenbezeichnung der Fa. Thyssen-Henschel) werden nachfolgend immer „Technikums“ - Mischung genannt. Deswegen lautet im Rahmen dieser Arbeit die Bezeichnung für den eingesetzten Mischer immer „**Technikums** – Mischer“.

Auf Grund der hohen Schüttdichten der eingesetzten Ausgangsstoffe wurde die Versuchsmenge begrenzt. Damit konnte ein schrittweises Befüllen - gekoppelt mit Verfälschungen bei den Messungen - vermieden werden. Zudem musste bei Einsatz von RGR – Produkten wegen spontan einsetzender exothermer Reaktionen auf den Standard – Anfahrvorgang verzichtet werden.

V.2.3 Versuchsdurchführung/ Versuchsstand

Wirkungsweise des Mischers

Durch das rotierende – in die Klasse der schnelllaufenden Mischer eingestufte – Mischwerkzeug des Technikums – Mischers wird eine turbulente Strömung erzeugt. Die dabei entstehenden Wirbel mischen die Komponenten örtlich. Gleichzeitig verschiebt die Umlaufströmung die gesamte Flüssigkeitsmenge im Behälter, wobei Mittel- und Randschichten die Plätze wechseln und damit örtlich entstandene Gemische ausgleichen.

Es kann am „Rührer“ – Umfang eine tangentielle, axiale oder radiale Strömung vorherrschen. Die Mischwirkung des eingesetzten Mischers beruht auf einer überwiegend radialen Strömung in der näheren Umgebung des Mischwerkzeuges. Die Wirkungsweise des Fluidmischers ist von der Drehzahl des Mischwerkzeuges abhängig. Die tangentielle Bewegung nimmt mit höherer Umfangsgeschwindigkeit zu.

Da das Mischwerkzeug bereits in unmittelbarer Bodennähe eingebaut ist, ergibt sich ein Kreislauf der Dickstoffmischung im Behälter. Der „Dickstoffkreislauf“ im Behälter ist der Abbildung V.3 (Anordnung des Mischwerkzeuges) zu entnehmen.

Aufbau des Versuchsstandes

Das Betriebsschema für den eingesetzten „Technikums-Mischer“ (Abb. V.2) zeigt den konstruktiven Aufbau mit den entsprechenden Mess- und Regelstellen. Die für die Mischversuche wichtigen Bauteile sind in der Abbildung entsprechend durchnummeriert und bezeichnet. Nachfolgend werden der Mischbehälter, der eingesetzte Motor sowie die Steuerung und Prozessdatenerfassung erläutert.

- **Mischbehälter (12):**

Der Behälter mit einem maximalen Fassungsvermögen von 10 l hat einen Doppelmantel, der je nach Anforderung zur Heizung oder Kühlung genutzt werden kann. Eine Isolierung um den Außenmantel des Mischbehälters mit einer Steinwolle-Lamellen-Matte dient der Minimierung von Wärmeverlusten. Die Isolierung wird nicht standardmäßig geliefert und wurde daher nach Absprache mit dem Hersteller zusätzlich montiert.

Die Isolierung besteht aus Steinwolle-Streifen (Lamellen), die auf reißfester, glasgitterverstärkter Aluminium-Folie senkrecht zur Auflagefläche geklebt sind. Die Wärmeleitfähigkeit λ beträgt bei einer Mitteltemperatur t_m von 50 °C 0,041 W/mK [30].

Ein Auslauf (10) mit Verschlusssteller (11), der unten seitlich am Mischbehälterboden angebracht ist, dient der Entleerung des Mischbehälters nach den jeweiligen Versuchen. Alle mit dem Mischgut in Berührung kommenden Teile sind aus korrosionsbeständigen Edelstahl (Werkstoff - Nr. 1.4541) hergestellt und innen poliert. Dies war zwingend erforderlich, da die eingesetzten Dickstoffe bekanntermaßen hohe Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der eingesetzten Werkstoffe stellen.

Als Mischwerkzeug (4, 5 und 6) wird die Standardausführung des Herstellers (Abb. V.3) eingesetzt. Die Werkzeuge sind aus Edelstahl, poliert und ausgewuchtet. Die Schneidkanten sind mit Stellite gegen Verschleiß aufgepanzert.

Insbesondere bei niedrigviskosen Suspensionen kam es in Verbindung mit höheren Drehzahlen des Mischwerkzeuges zu Anbackungen im oberen Bereich des Behälters und unterhalb des Deckels. Deswegen wurde zusätzlich ein Wand- und Deckelabstreifer (13) im Mischer montiert. Ein auf dem Deckel des Mischbehälters installierter Getriebemotor dient zum Antrieb des Abstreiferflügels.

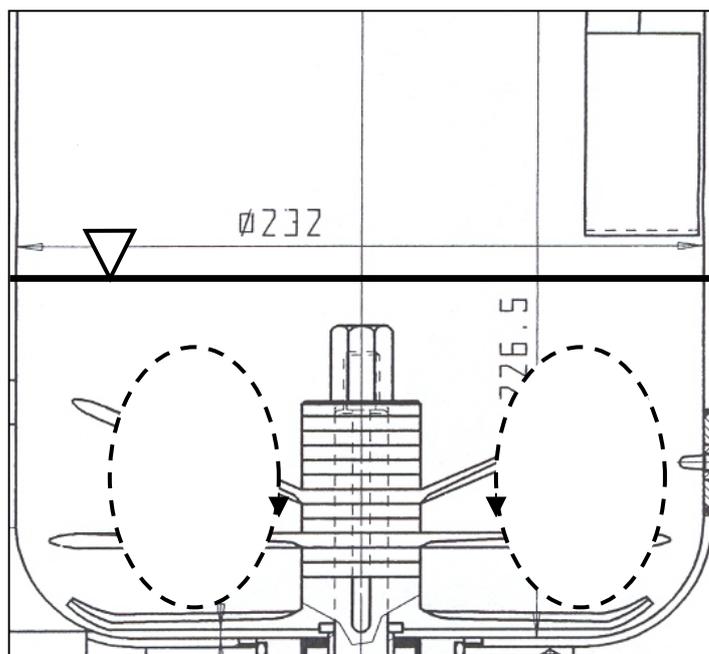


Abb. V.3: Anordnung des Mischwerkzeuges im Mischbehälter [94] mit eingetragem „Dickstoffkreislauf“

- **Temperierung/ Kühlung - Gerätetechnik**

Zur Temperierung des Mixers vor dem eigentlichen Versuchsbeginn wird ein Temperiergerät T-0100-D der Fa. Single Temperiertechnik eingesetzt. Das Gerät dient der Wärmeübertragung mittels flüssiger Medien. Als Medium wird Wasser mit entsprechendem Korrosionsschutz verwendet [87].

- **Motor:**

Der Technikums-Mischer ist mit einem Drehstrom - Asynchronmotor (DASM) der KEB Antriebstechnik GmbH [43] ausgestattet. Durch Frequenzumrichter FU ist die Drehzahl des Motors verstellbar. Somit ist eine stufenlose Einstellung der Werkzeugdrehzahl n von 100 bis max. 4200 U/min möglich.

- **Steuerung und Prozessdatenerfassung**

Mittels der Steuerung MINICON S210 [95] wird die erforderliche Fahrweise eingestellt und der Mixer betrieben. Zur Protokollierung des Mischprozesses steht in der Steuerung ein entsprechender Speicherbereich zur Verfügung.

Folgende Daten werden kontinuierlich (alle 5 Sekunden) erfasst und während des Mischprozesses (online) auf den PC übertragen und aufgezeichnet:

Zeit t in sec, Mischertemperatur T in °C, Drehzahl n in U/min, Motorspannung U in V, Strom I in A und die Leistung in kW.

Die Berechnung der aufgenommenen Wirkleistung wird erfasst nach:

$$P = UI \sqrt{3} \cos \varphi \quad (\text{V-16})$$

mit $\cos \varphi = 0,8$ (Leistungsfaktor des Motors).

Abbildung V.4 zeigt den Aufbau im Labor während der Mischversuche.



Abb. V.4: Versuchsstand für Mischversuche

V.2.4 Versuchsparameter

Bei den Versuchen mit der Basismischung und der Klärschlammverbrennungasche als Feststoffkomponente wird immer eine Feststoffvolumenkonzentration von $c_R=0,3$ eingestellt. Die Änderung der in den Dickstoff eingetragenen Mischleistung erfolgt über die Variation der Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges in den Stufen 3,3; 5,5 und 11 m/s.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit der Basismischung werden die Messungen mit der Standardmischung bei einer konstanten Umfangsgeschwindigkeit von $u = 5,5$ m/s durchgeführt. Variiert wurde hier die Feststoffvolumenkonzentration c_R in den Schritten 0,26, 0,3 und 0,32.

Ergänzende Versuche mit den Rauchgasreinigungsprodukten RGRP B und C in der Basis- und Standardmischung ($q = 0,1$) mit einer Feststoffvolumenkonzentration von $c_R = 0,2$ bzw. $0,3$ schließen die Mischversuche ($u=5,5$ m/s) im Rahmen dieser Arbeit ab.

Nach einer Mischzeit von 10 Minuten wird jeweils der erste Mischabschnitt zum Zweck der Probenahme beendet. Nach kurzer Unterbrechung (ca. 5 Min.) folgt der zweite Mischabschnitt. Die Proben dienen der Ermittlung der Viskositätskurven und der Messung der Dichte des Dickstoffes. Zwei Rückstellproben werden für die Röntgendiffraktometrie (RDA) und der Ermittlung des Abbindeverlaufes genutzt.

Mit den Versuchsdaten der Onlinemessungen von den Mischversuchen werden folgende Auswertungen vorgenommen:

- Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit; Parameter: durchschnittlich wirksame Mischleistung (absolut und spezifisch) sowie
- Wirksame Mischleistung in Abhängigkeit von der Mischzeit für die oben genannten Mischversuche.

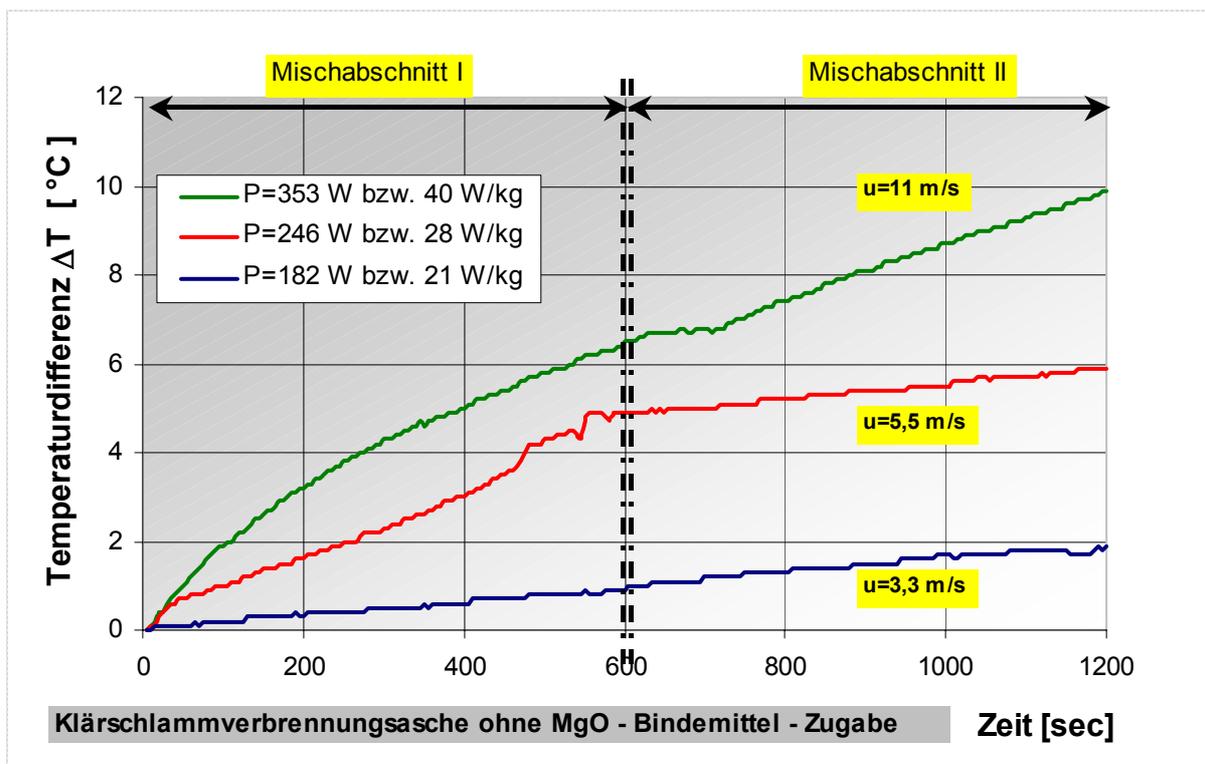
VI Versuchsergebnisse

VI.1 Mischversuche

VI.1.1 Klärschlammverbrennungsasche – Basismischung

Bei der Klärschlammverbrennungsasche dominieren die inerten Phasenbestandteile, somit ist keine exotherme Reaktion zu erwarten.

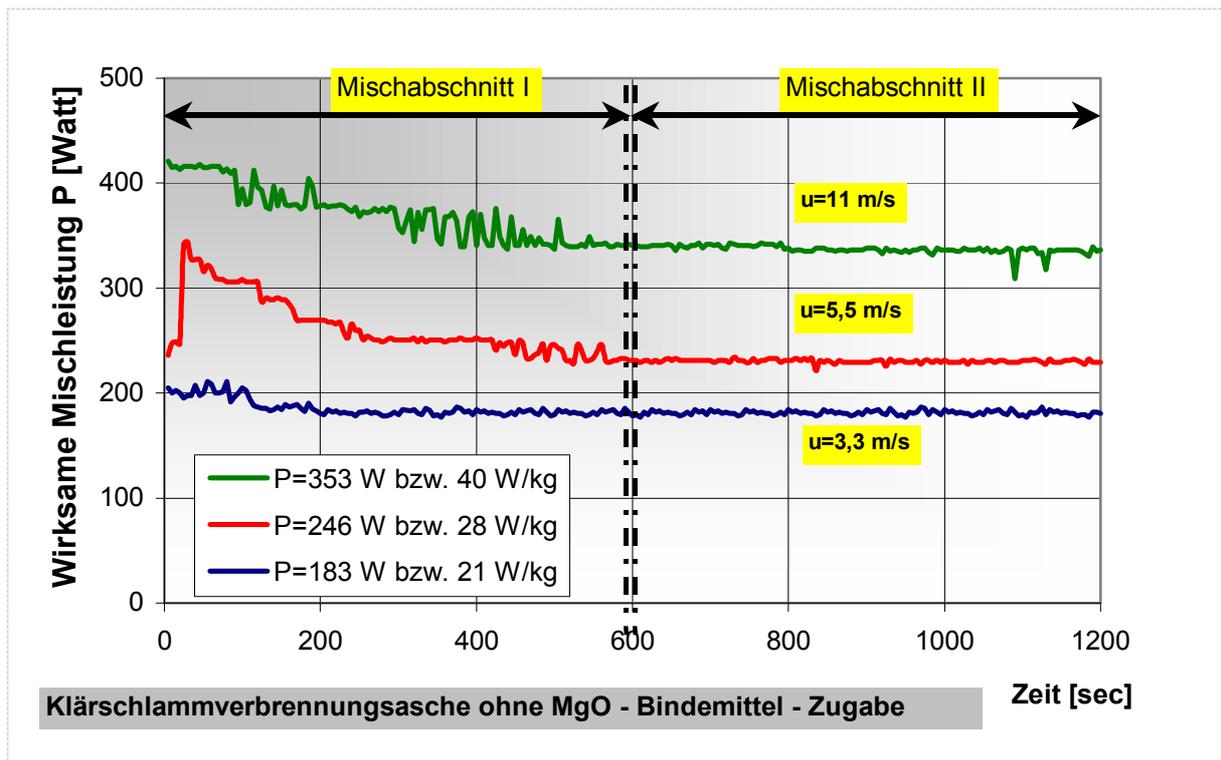
Nachzuweisen war, ob die im Kap. IV.1 (Chemische Analyse / Stoffauswahl) getroffenen Aussagen für den Stoff A verifiziert werden können. Andererseits dienen die Temperaturmessungen und die Messung der rheologischen Werte sowie die Leistungsberechnungen dazu, das Mischverhalten eines Inertstoffes über das Erfassen relevanter Systemkenngrößen und Charakteristiken zu beschreiben.



Grafik VI.1: Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit; Parameter: durchschnittlich wirksame Mischleistung (Starttemperatur 28°C)

Die wirksame Mischleistung führt zu einer Temperaturerhöhung des Mischgutes.

Die in der Grafik VI.1 dargestellten Temperaturverläufe zeigen, dass der Temperaturanstieg mit zunehmender Mischzeit abnimmt. Ursache hierfür ist, dass zu Beginn der Messungen der Temperaturunterschied zwischen Umgebung und Temperatur im Mischer gering ist und durch den geringen Temperaturgradienten die Wärmeverluste über die Behältermaterialien geringfügig sind. Mit zunehmender Temperatur im Mischer steigt der Wärmetransport zwangsläufig an.



Grafik VI.2 Wirksame Mischleistung in Abhängigkeit von der Mischzeit; Parameter: Umfangsgeschwindigkeit u des Mischwerkzeuges

Grafik VI.2 zeigt den Verlauf der wirksamen Mischleistung bei jeweils unterschiedlicher Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges.

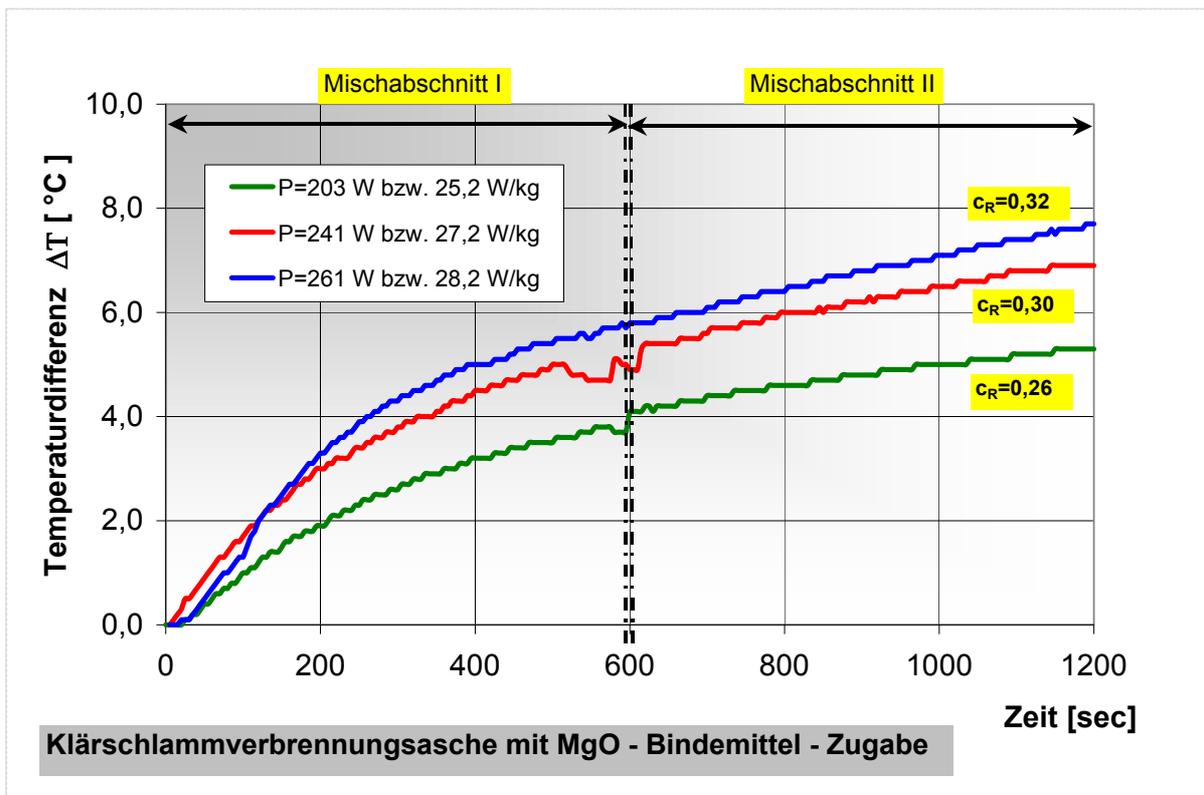
Generell können während des Mischprozesses inerter Materialien drei Mischphasen definiert werden:

- 1) Direkt nach dem Start findet für die Dauer von ca. 1 Minute eine erste Durchmischung des Dickstoffes statt. In dieser Einarbeitungsphase der Materialien kann jeweils ein kurzzeitiger Anstieg der wirksamen Mischleistung festgestellt werden.
- 2) Dann kommt es im Zeitraum von etwa 10 Minuten zu einem Abfall der wirksamen Mischleistung. Dieser Effekt ist durch Desagglomeration insbesondere Thixotropie des Dickstoffes bedingt.
- 3) Im zweiten Mischabschnitt ist die Mischleistung weitestgehend konstant. Ein ggf. weiterer geringer Leistungsabfall bei hoher Leistung ist mit der erhöhten Temperatur des Dickstoffes verbunden. Durch die Temperaturzunahme nimmt die Viskosität der jeweiligen Dickstoff – Suspension nachweislich ab.

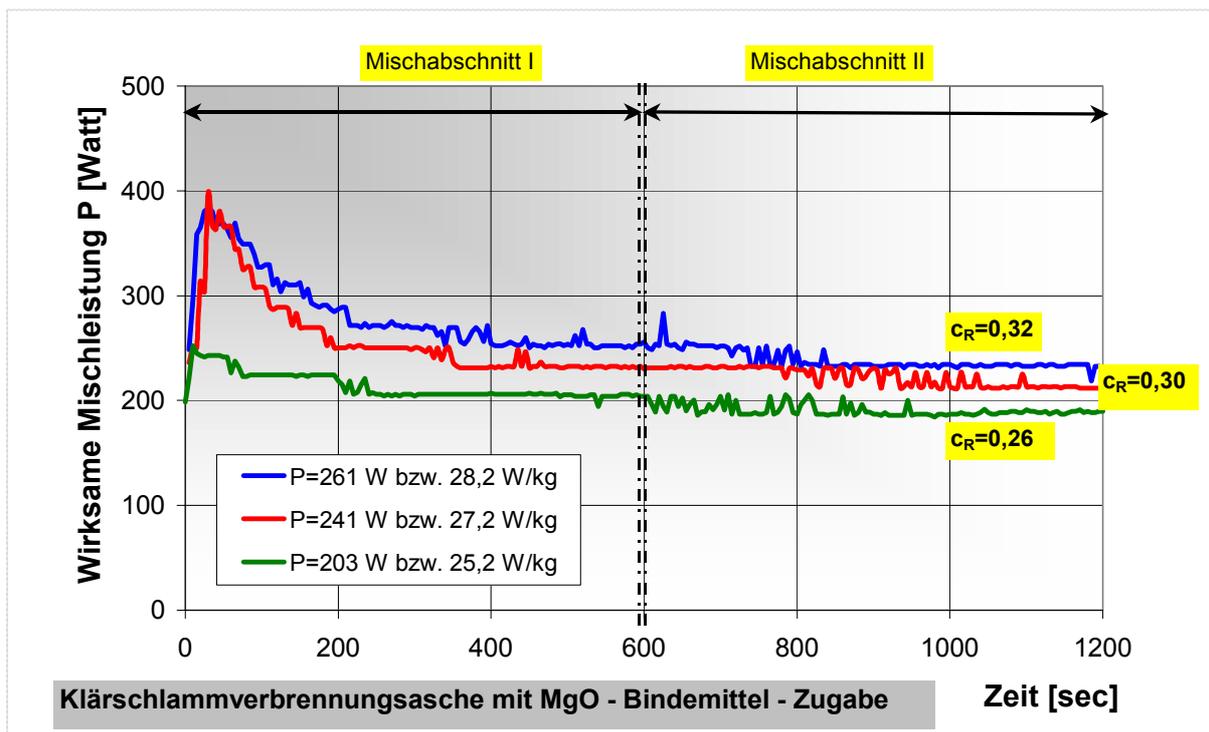
Auf die Wirkungen einzelner Parameter, die das Fließverhalten von Dickstoffen beeinflussen – insbesondere physikalische Einflussgrößen - wird in den Kapiteln VI.2 (Fließverhalten der Suspensionen) und Kap. VII.1 (Fließverhalten – Abhängigkeiten) näher eingegangen.

VI.1.2 Klärschlammverbrennungsasche - Standardmischung

Tendenziell stimmen Temperatur- und Leistungskurven der Standardmischung mit den Verläufen der Basismischung überein. Dementsprechend können vorhergehende Aussagen auch für die Dickstoffsuspension mit MgO- Bindemittel gelten.



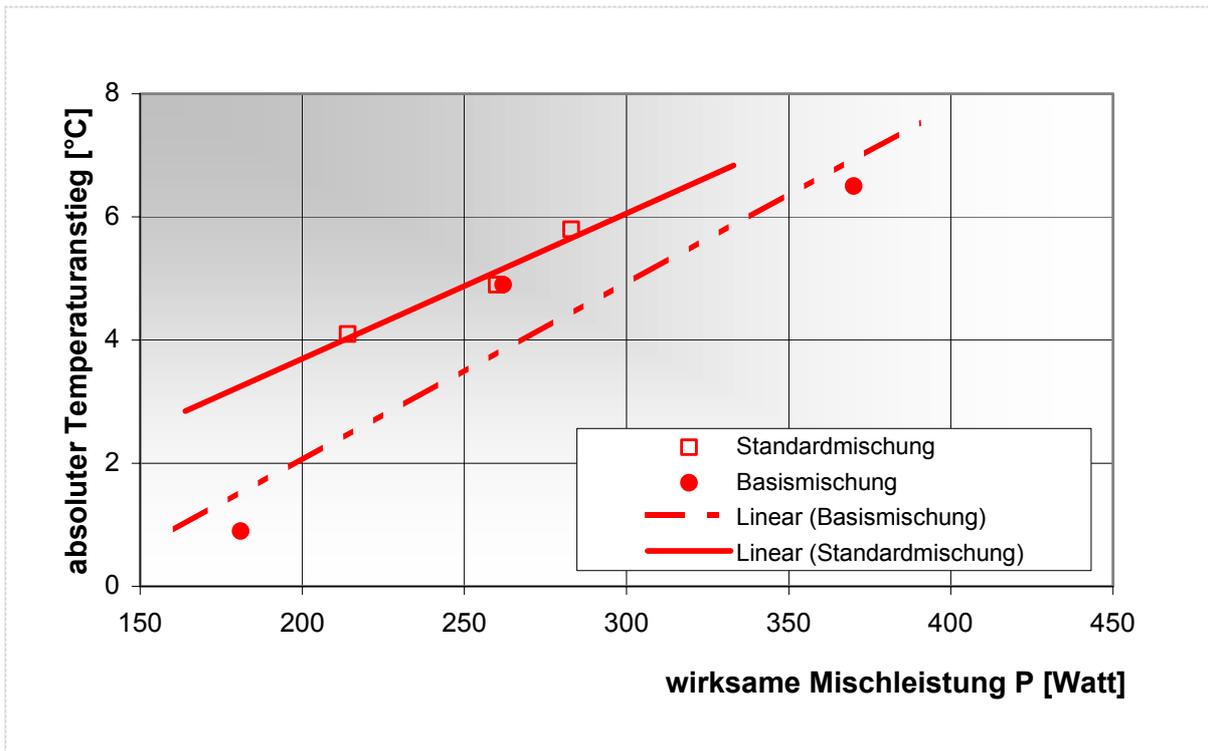
Grafik VI.3: Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit und der durchschnittlich wirksamen Mischleistung; Starttemperatur: 28 °C; $u=5,5$ m/s



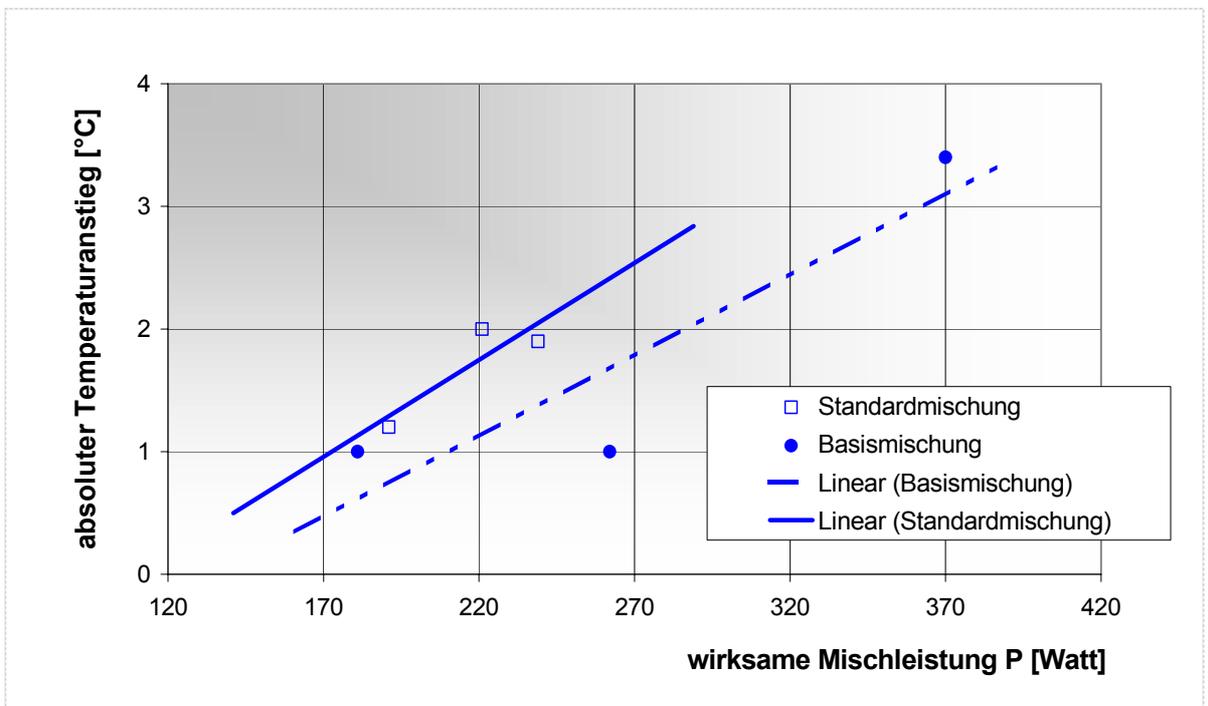
Grafik VI.4: Mischleistungen über die Zeit; Parameter: $c_R = 0,26$ bis $0,32$; $u = 5,5$ m/s

Interpretation der Ergebnisse

In den Grafiken VI.5a und b sind die Temperaturerhöhungen in Abhängigkeit der jeweils durchschnittlich wirksamen Mischleistung dargestellt. Die Auftragungen erfolgten jeweils getrennt bezüglich der Basis- und der Standardmischung sowie gesondert nach den beiden Mischabschnitten I und II. Die Auftragungen zeigen, dass die Temperaturzunahmen für die Standardmischung geringfügig oberhalb der Temperaturerhöhungen in der Basismischung liegen. Offensichtlich sind somit im Betrachtungszeitraum noch keine wesentlichen Reaktionen eingetreten. Die Standardmischung ist lediglich durch den anteiligen MgO- Gehalt, bei gleichen Feststoff- Flüssigkeitsanteilen, gekennzeichnet. Ursache für die gering höhere Temperatur bei gleicher angesetzter Mischleistung kann somit lediglich die geänderte spezifische Wärmekapazität des Gemisches sein.



Grafik VI.5a: Zusammenhang absoluter Temperaturanstieg in Abhängigkeit von der wirksamen Mischleistung - Mischabschnitt I



Grafik VI.5b: Zusammenhang absoluter Temperaturanstieg in Abhängigkeit von der wirksamen Mischleistung - Mischabschnitt II

VI.1.3 Rauchgasreinigungsprodukte

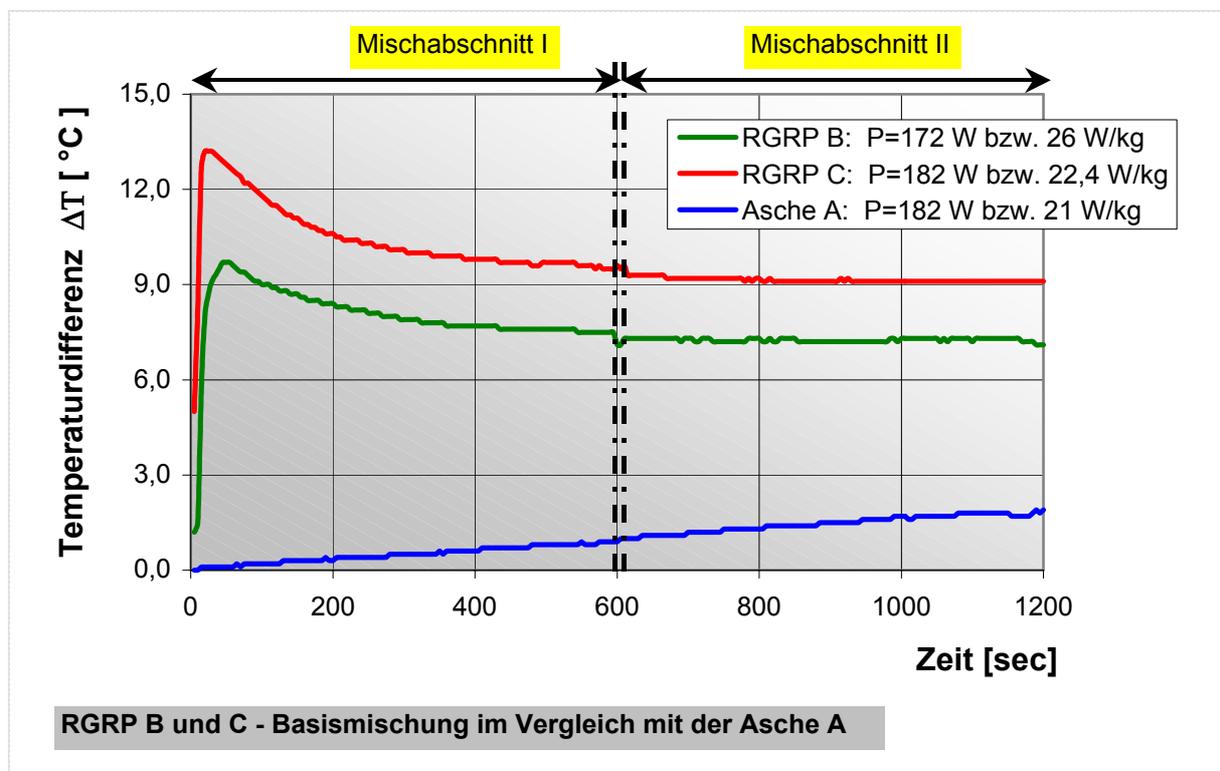
Analog zu den Versuchen mit einer Klärschlammverbrennungsasche sind die zwei Rauchgasreinigungsprodukte – Stoffe B und C – für ergänzende Untersuchungen im Technikums – Mischer eingesetzt worden. Die im Kapitel IV.3. (Reaktionskalorimetrie) getroffene Aussage, dass es sich hierbei um Stoffe handelt, die sich auf Grund ihrer reaktiven Komponenten exotherm in den Dickstoffmischungen verhalten werden, soll durch praktische Untersuchungen bestätigt und näherungsweise abgeschätzt werden.

Zum Vergleich der Temperaturverläufe sind in den Grafiken VI.6 und VI.7 die Ergebnisse der Mischversuche mit den Rauchgasreinigungsprodukten dem Ergebnis mit der Klärschlammverbrennungsasche gegenübergestellt.

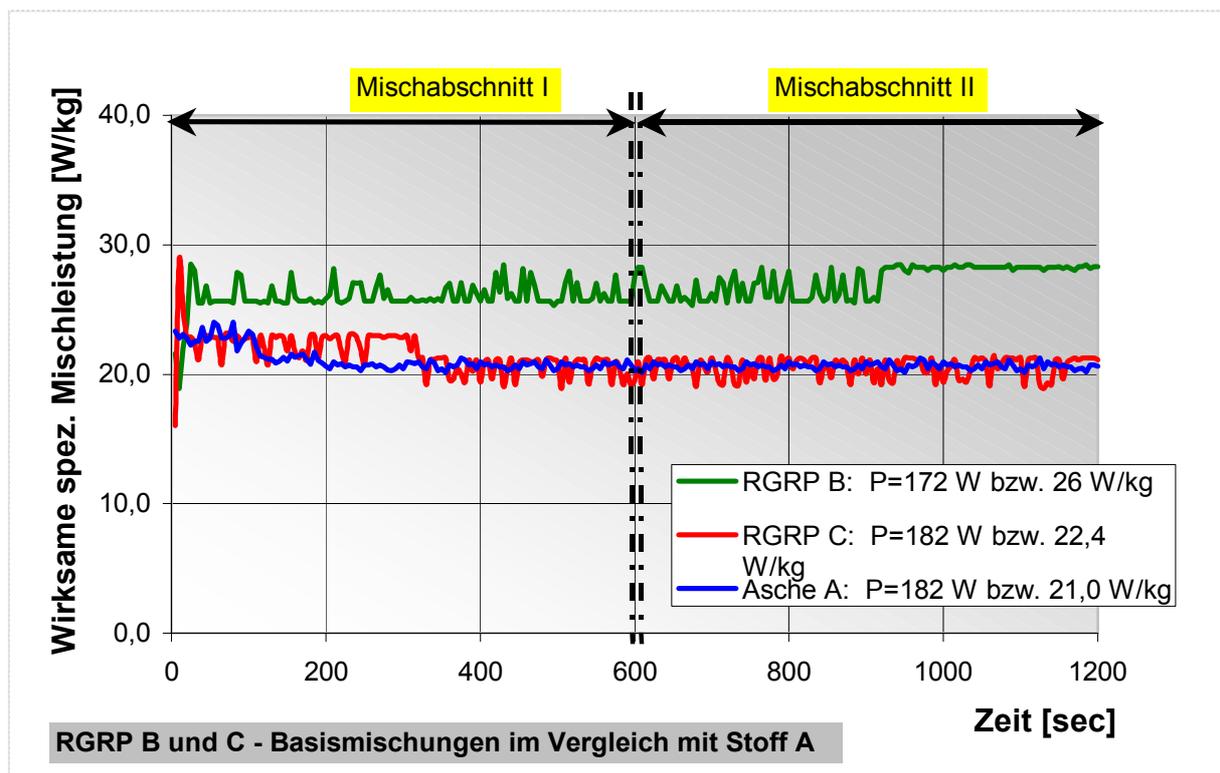
Basismischung

Deutlich ist ein größerer Temperaturanstieg bei den Rauchgasreinigungsprodukten (RGRP) im Antriebs- Leistungsbereich von 20 W/kg zu verzeichnen.

Charakteristisch für die Temperaturverläufe bei Einsatz der RGRP ist, dass die Temperaturen sofort mit Beginn des Mischprozesses stark ansteigen. Bei dem Stoff C tritt eine spontane Erhöhung der Temperatur schon vor Versuchsstart ein, sobald das Dispersionsmittel im Mischbehälter zu dem Feststoff zugegeben wird.



Grafik VI.6: Temperaturverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit; Starttemperatur: 28°C



Grafik VI.7: Spezifische Leistungsverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit für verschiedene Basismischungen

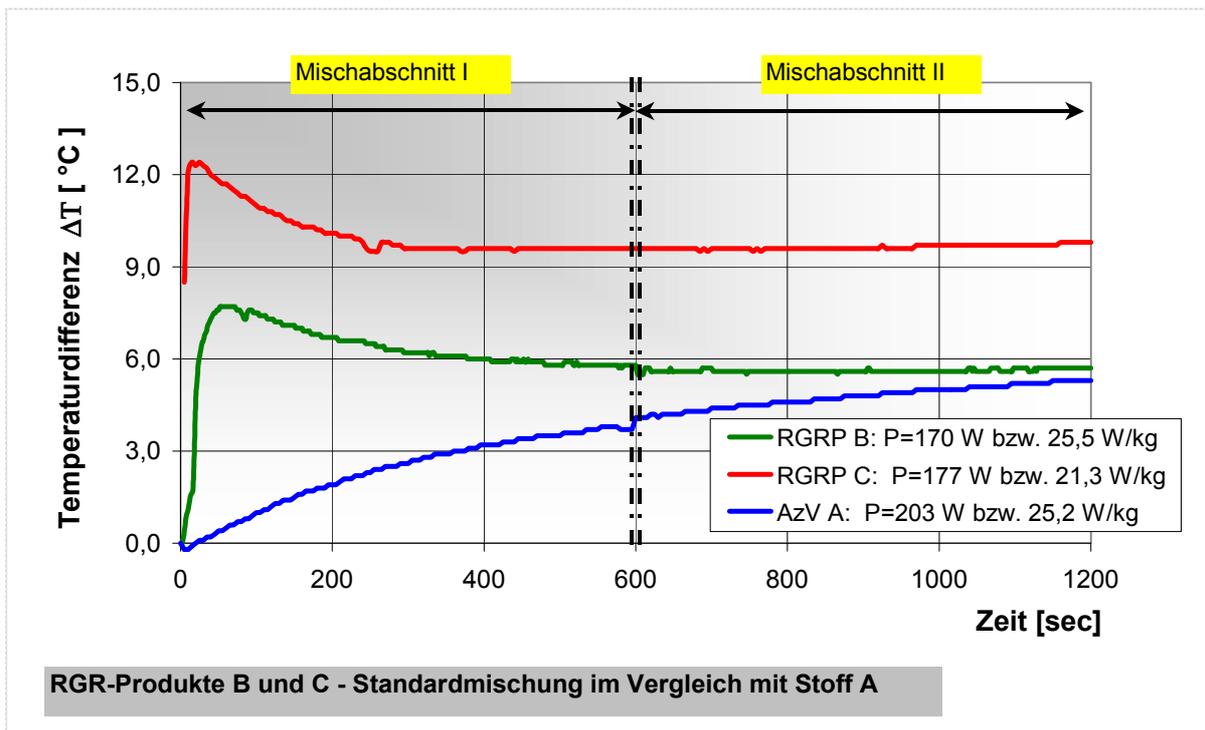
In der Grafik VI.7 sind die ermittelten spezifischen Mischleistungen in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Während der Anfahrvorgänge für die einzelnen Basismischungen treten keine signifikanten Leistungsanstiege auf. Die Mischleistung bleibt während der gesamten Mischzeit annähernd konstant.

Standardmischung

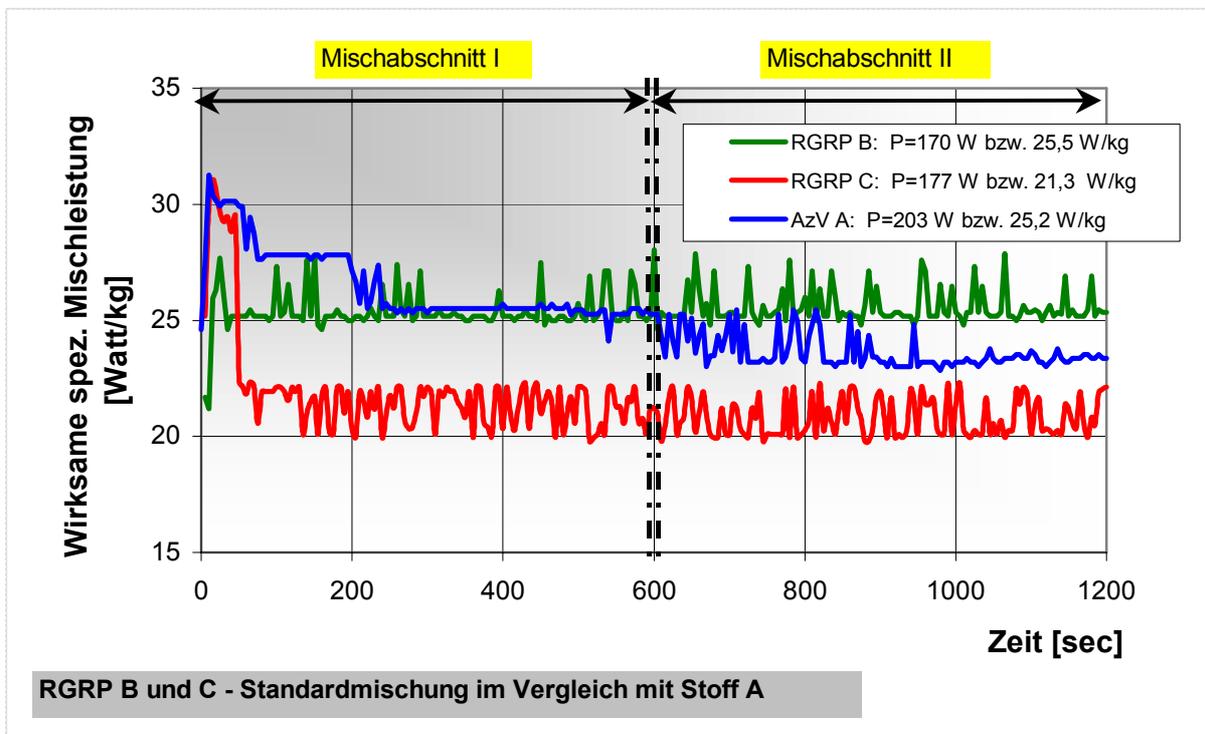
Die Gemischrezepturen der Standardmischungen sind unter der Bedingung ausgewählt worden, dass die erzeugten Dickstoff – Suspensionen innerhalb eines Zeitraumes von ≈ 20 Stunden abbinden.

Vorversuche mit verschiedenen Feststoffvolumenkonzentrationen für das RGRP der Anlage B zeigten bereits, dass dieser Stoff bereits ab Feststoffvolumenkonzentrationen von $c_R > 0,2$ das Kriterium eines Abbindeverhaltens im Zeitraum von 20 Stunden nicht erfüllt und sich erheblich schneller verfestigt. Zusätzlich traten bei Konzentrationen $c_R > 0,24$ bereits Probleme beim Homogenisieren im Labormaßstab durch erhöhten Fließwiderstand auf.

Die Grafiken VI.8 und 9 zeigen, dass bei den Versuchen mit den Standardmischungen näherungsweise die gleichen Leistungs- und Temperaturverläufe auftraten wie bei den Untersuchungen mit den Basismischungen.



Grafik VI.8: Temperaturverläufe der Standardmischungen in Abhängigkeit von der Mischzeit; Starttemperatur: 28°C



Grafik VI.9: Spezifische Leistungsverläufe in Abhängigkeit von der Mischzeit für verschiedene Standardmischungen

Interpretation der Ergebnisse

Die Temperaturverläufe mit den Rauchgasreinigungsprodukten ergeben sich aus:

- Temperaturerhöhung durch Energiedissipation und
- Temperaturerhöhung bzw. Temperatursenkung durch chemische Reaktionen.

Der dissipative Anteil ist bereits durch die Mischversuche mit dem inerten Stoff Klärschlammverbrennungsasche bestimmt worden. Somit sind für die RGR – Produkte die Temperaturerhöhungen bzw. Temperatursenkungen im Solid – Fluid –System Dickstoff durch exo- bzw. endotherme Prozesse berechenbar.

Die Ursache für die starke Wärmeentwicklung zu Beginn des Homogenisierens der Dickstoffsuspensionen mit den RGR – Produkten der Anlagen B und C ist in der chemisch – physikalischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe begründet.

Der Anteil an dem sehr reaktiven CaO des RGRP der Anlage B (s. Kap. IV.1 – chemische Analyse) wird in Kontakt mit dem Dispersionsmittel gemäß Gl. IV.1 zu Portlandit unter Freisetzung von Wärme reagieren.

Theoretisch müsste sich die freigesetzte Wärme bei den erreichten Temperaturmaxima weitestgehend konstant halten. Die gemessenen geringen Temperaturabnahmen im weiteren Verlauf des Mischprozesses lassen sich möglicherweise folgendermaßen begründen:

Ursache können hierfür die endothermen Lösevorgänge der Mineralphasen „Calciumhydroxidchlorid“ bzw. Halit (NaCl) sein, bei denen den Systemen Lösungswärme entzogen wird. Diese Effekte werden zu einem leichten Abkühlen der Mischungstemperatur führen.

Weiterhin setzen in den betreffenden Suspensionen erste Umlösungen ein. Damit ist eine Änderung der Ionenbeladung mit ggf. weitreichenden Auswirkungen auf die Partikelwechselwirkung und somit des Fließverhaltens (s. Kap. VII.1: Fließverhalten – Abhängigkeiten) zu erwarten [45].

Der Stoff C reagiert in den beiden Dickstoffsuspensionen unter höherer Wärmetönung als der Stoff B. Ursächlich für die stärkere exotherme Reaktion ist möglicherweise die Phase an K_2ZnCl_4 , die in wässrigem Milieu unter spontaner und z.T. sehr starker Wärmeentwicklung reagiert. Unterstützt wird diese exotherme Reaktion dadurch, dass die reaktiven Komponenten Freikalk CaO und Bassanit ebenfalls im RGRP der Anlage C enthalten sind. Eine Abschätzung der Reaktivität der jeweiligen Komponente wird in Kap. VII – Versuchsauswertung vorgenommen.



Abb. VI.1: Beispielhafte Aufnahme einer Dickstoff – Mischung während einer Probenahme

VI.2 Fließverhalten der Suspensionen

Im Rahmen der Dickstofftechnologie sind an die großtechnische Anwendung des Dickstoffverfahrens (d.h.: Umsetzung des Verfahrens in die betriebliche Praxis) einige Randbedingungen geknüpft [88, 89]. Deswegen werden neben den Betriebs- und Prozessgrößen während des mechanischen Mischens auch relevante Randbedingungen erfasst.

Zu den zusätzlichen Vorgaben zählen u.a.:

- (a) Die Verfestigung der Suspension im Versatzhohlraum unter Einhaltung einer vorgegebenen Mindestfestigkeit ohne Abgabe von Flüssigkeit aus dem Versatzkörper sowie
- (b) Aufrechterhaltung der Pumpbarkeit während der hydraulischen Förderung.

Für den Punkt (a) ist daher die Ermittlung der Abbindeverläufe (s. Kap. VI.3) erforderlich. Auf die zusätzliche Bestimmung der Mindestfestigkeit mittels einaxialem Druckversuch wurde verzichtet.

Suspensionen können rheologisch beschrieben werden, indem die relevanten Fließparameter messtechnisch ermittelt bzw. berechnet werden. Damit der Druckverlust der Rohrströmung prognostiziert werden kann, sind für den Punkt (b) die Fließkurven der jeweiligen Dickstoffsuspensionen zu bestimmen.

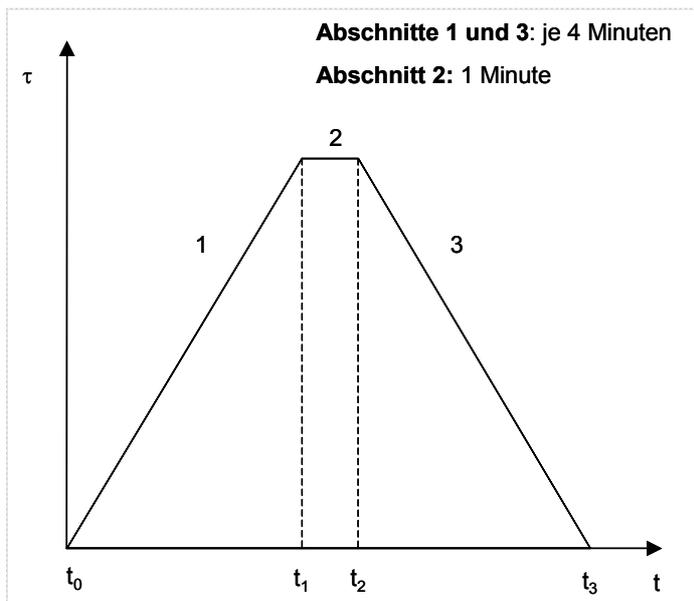
Fließ- und Viskositätskurven

Durch die Messung der Fließ- und Viskositätskurven soll untersucht werden, inwieweit eine Änderung der Fließeigenschaften bzw. der Viskosität bei den untersuchten Suspensionen mit der Mischzeit eintritt.

- **Standard - Regime Scherratenprofil**

Die rheologische Charakterisierung der in den Technikumsversuchen erzeugten Dickstoffe wird mit einem drehzahlgesteuerten Rotationsviskosimeter [72] vorgenommen.

Bei den rheologischen Untersuchungen wird aus Gründen der Vergleichbarkeit ein einheitliches Regime der Scherbeanspruchung (Scherrampe) vorgegeben und zur rheologischen Beurteilung der abwärtige Ast der Fließkurve zu Grunde gelegt. Zusätzlich werden die sich beim Mischen im Technikumsmaßstab einstellenden Temperaturen ermittelt und die Proben entsprechend am Rheometer temperiert.



Die eingestellten Parameter sind dem Scherprofil (Abb. VI.2) und der beispielhaften Wiedergabe einer zugehörigen Antwortkurve – Rheogramm (Abb. VI.3) zu entnehmen.

Die rheologischen Eigenschaften der untersuchten Basis- und Standardmischungen werden unmittelbar nach Beendigung des jeweiligen Mischvorganges im Technikum – Mischer unter Beachtung der jeweils vorgegebenen Regime durchgeführt.

Abb. VI.2 Zeitverlauf des Vorgabeprofiles der Scherrampe

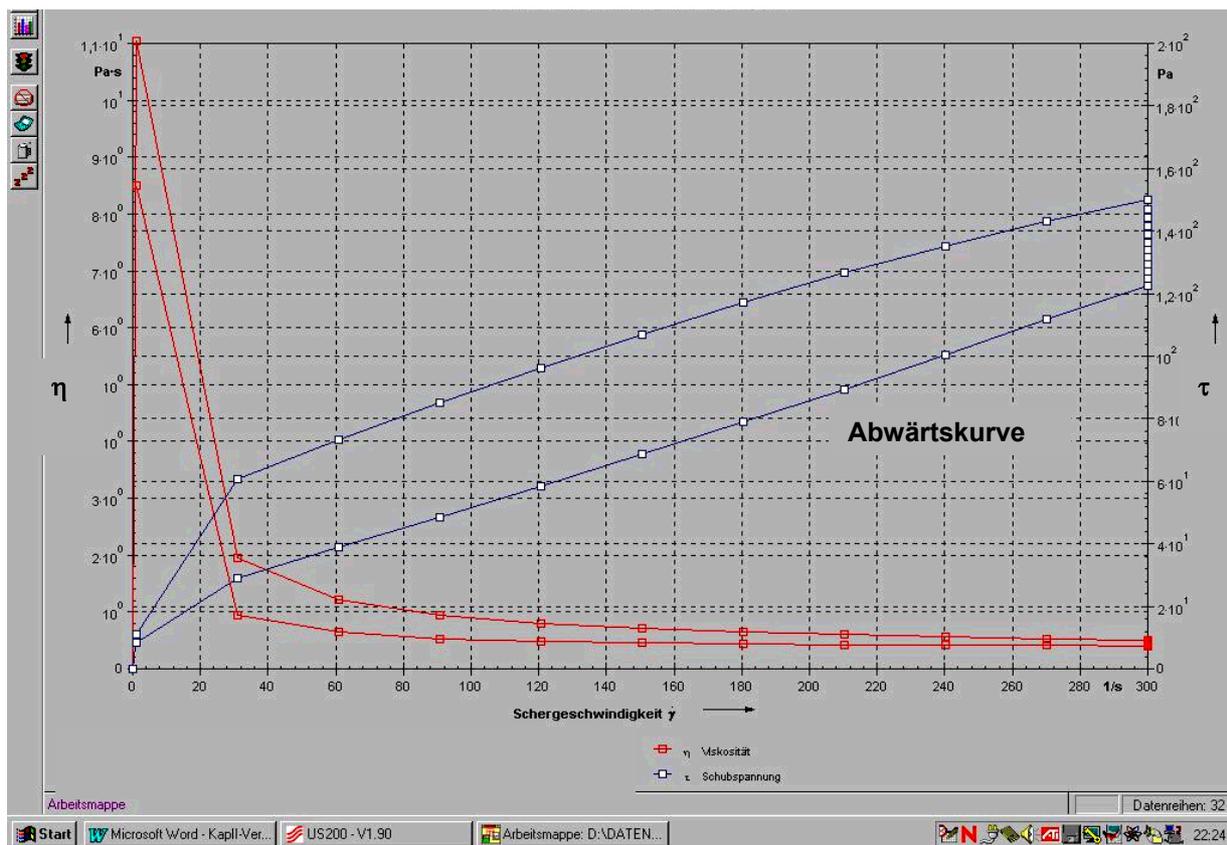


Abb. VI.3 beispielhafte Wiedergabe einer zugehörigen Antwortkurve [72]

Versuchsergebnisse

Als Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen sind nachfolgend die im Rahmen der Mischversuche ermittelten Fließkurven wiedergegeben, da diese sich zu einer Interpretation, ob eine Thixotropie bzw. Rheopexie vorliegt, eignen.

Um die jeweiligen Versuche direkt miteinander vergleichen zu können, sind nochmals alle abwärtsigen Äste der Fließkurven eines jeweiligen Mischversuches gesondert gegenübergestellt worden. Der abwärtsige Ast der Fließkurve, der ansonsten zur weiteren rheologischen Bewertung der untersuchten Dickstoffe herangezogen wird, entspricht dem Bingham'schen Modell mit Fließgrenze τ_0 , die den einzelnen Diagrammen entnommen werden kann.

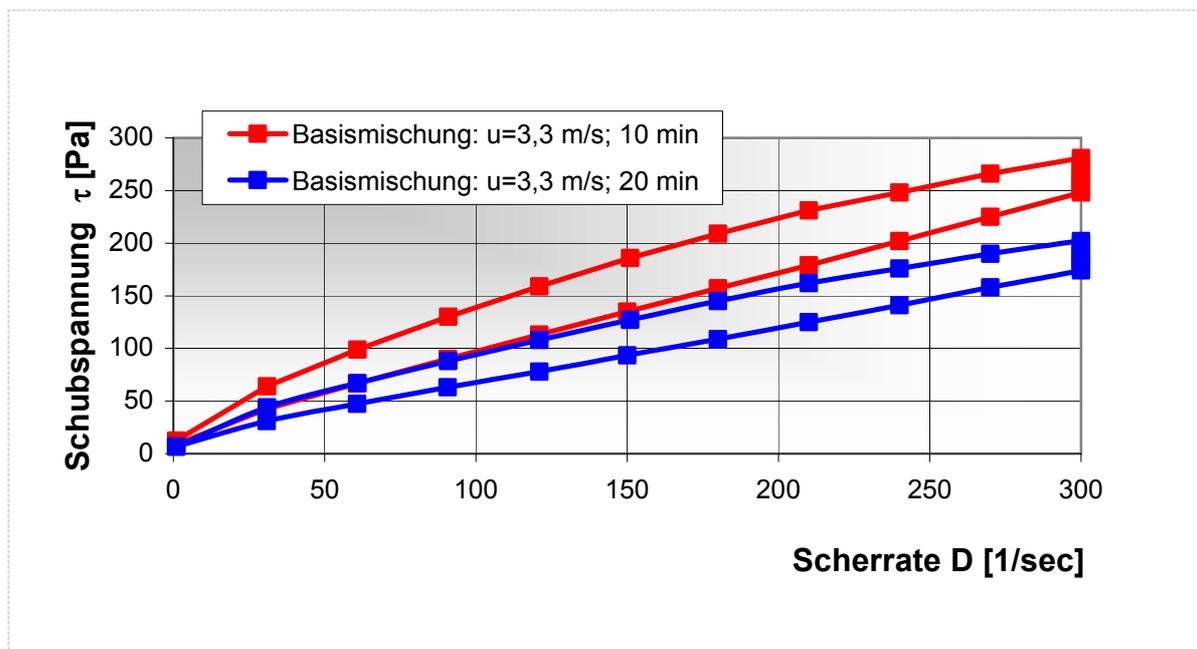
Klärschlammverbrennungsgasche – Stoff A

Basismischung

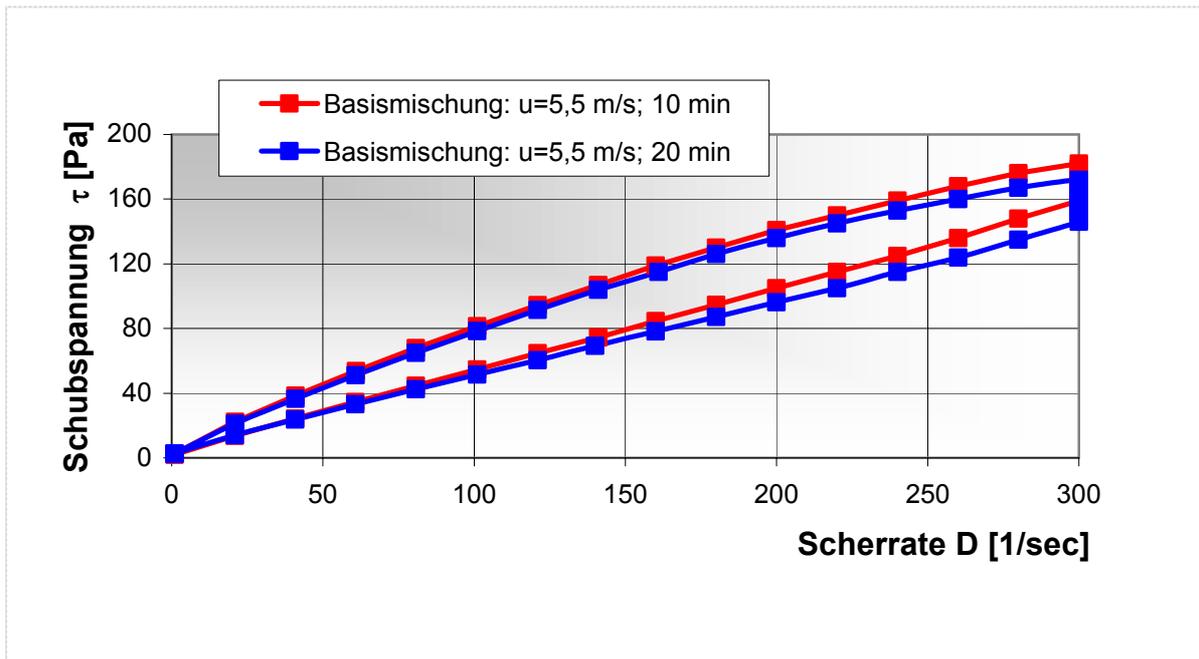
Es ist bereits bekannt, dass bei den mechanischen Suspensionen die rheologischen Eigenschaften der Dickstoffe von den Partikel - Partikel und Partikel – Elektrolyt – Wechselwirkungen dominiert werden.

Dadurch sind das Auftreten einer Fließgrenze wie auch eine ausgeprägte Thixotropie bedingt. Durch die hohe Elektrolytkonzentration kann es zu einer schnellen Strukturierung kommen. Unter der Wirkung einer hohen Schergeschwindigkeit wird die Gerüststruktur und zusätzlich agglomerierte Partikel in kleinere Aggregate zerlegt. Dadurch wird die Suspension niederviskos.

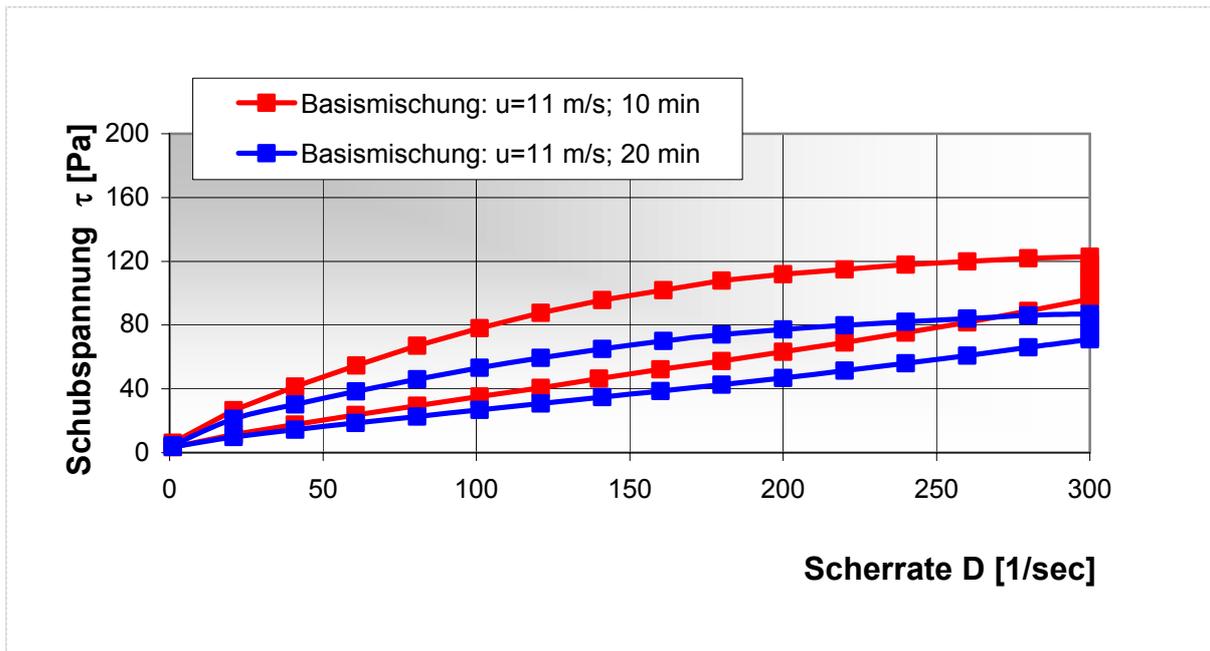
In den Grafiken VI.10 bis VI.12 sind die Fließkurven für die Basismischung mit dem Stoff A wiedergegeben.



Grafik VI.10: Fließkurven Stoff A (Basismischung); Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges $u = 3,3 \text{ m/s}$; $c_R = 0,3$; $q = 0$.



Grafik VI.11: Fließkurven Stoff A (Basismischung); Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges $u = 5,5 \text{ m/s}$, $c_R = 0,3$; $q = 0$.



Grafik VI.12: Fließkurven Stoff A (Basismischung); Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges $u = 3,3 \text{ m/s}$, $c_R = 0,3$; $q = 0$.

Die Fließkurven der Basismischungen zeigen ein für Dickstoffsysteme charakteristisches Nicht – Newtonsches Fließverhalten.

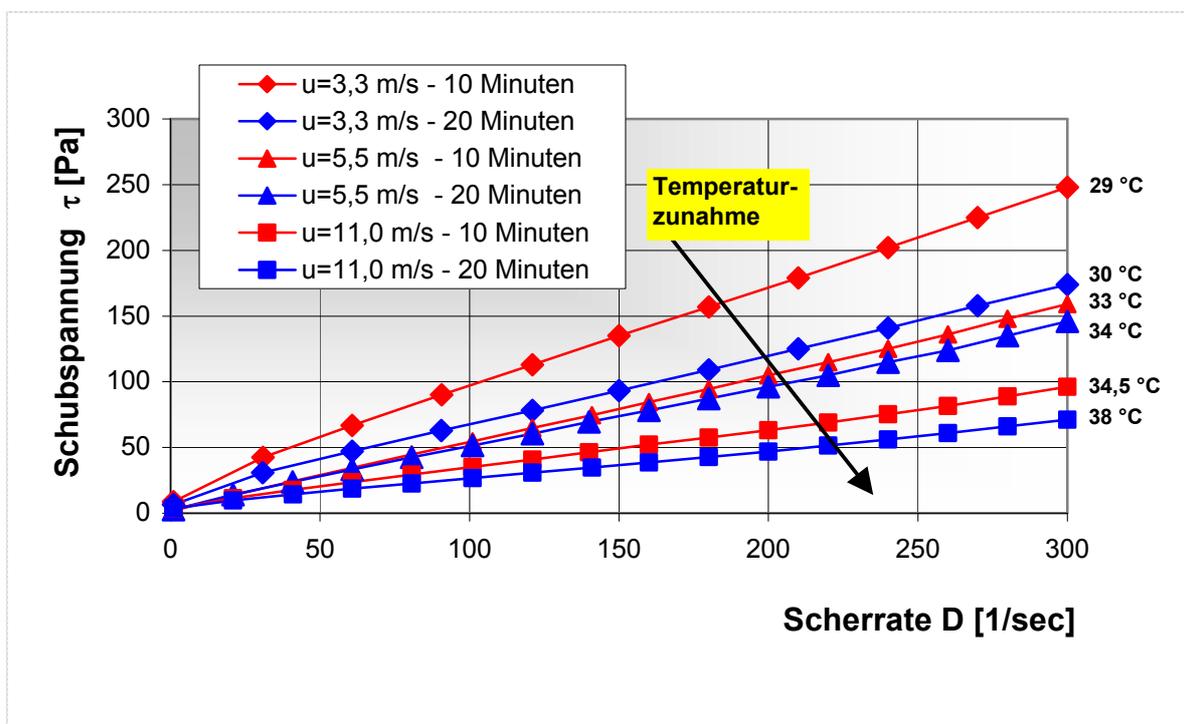
Ein Vergleich der Hystereseflächen der Fließkurven nach Beendigung der Mischabschnitte I und II zeigt den Zeiteinfluss auf das viskose Verhalten der Suspensionen. Mit zunehmender Mischzeit nimmt bei fast durchgehender Scherung (Unterbrechung der Scherung durch die Probenahme zwischen dem ersten und zweiten Mischabschnitt) die Viskosität ab. Die Viskositätsabnahme ist mit einem fortschreitenden Strukturabbau gekoppelt.

Die fast deckungsgleichen Hystereseflächen in der Grafik VII.11 sind auf die Messunsicherheiten (Probenahme und rheologische Messung) zurückzuführen.

Flüssigkeiten weisen im allgemeinen mit höherer Temperatur niedrigere Viskositätswerte auf.

In der Grafik VI.13 sind die Abwärtskurven der rheologischen Untersuchungen der Suspensionen mit dem Inertstoff Klärschlammverbrennungasche (ohne MgO-Bindemittelzugabe) gegenübergestellt. Zur Verdeutlichung des Temperatureinflusses beinhaltet die Grafik neben der Umfangsgeschwindigkeit des jeweiligen Versuches die ermittelten Temperaturen.

Demnach nimmt mit steigender Temperatur die Viskosität der Suspensionen mit dem inertesten Stoff der Anlage A ab.



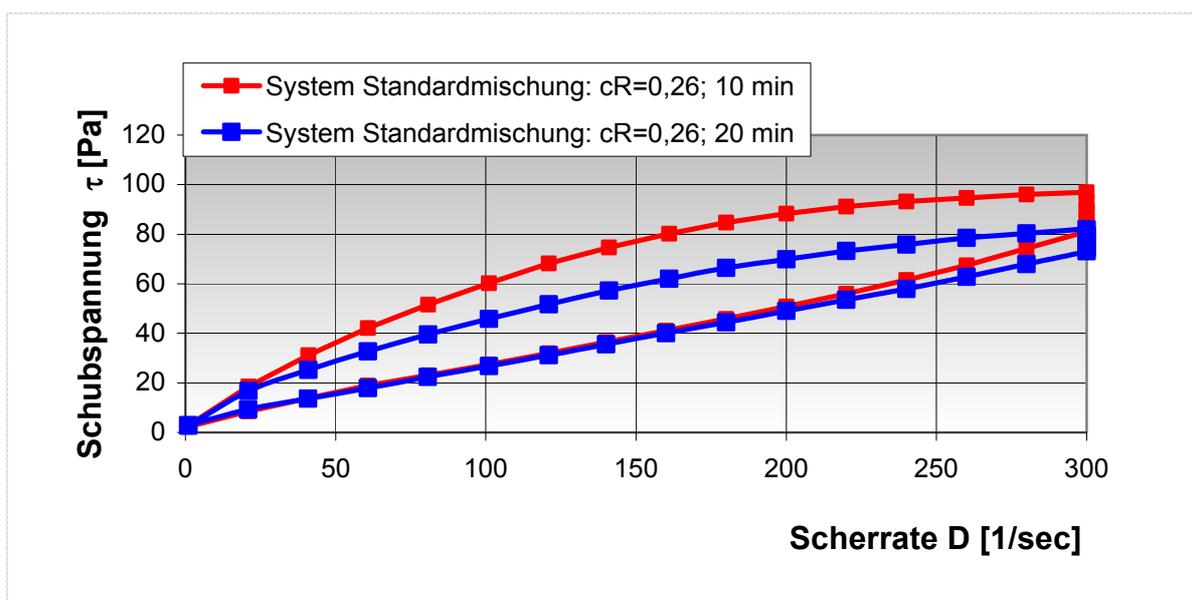
Grafik VI.13: Gegenüberstellung der Abwärtskurven Stoff A – Basismischung

Standardmischung

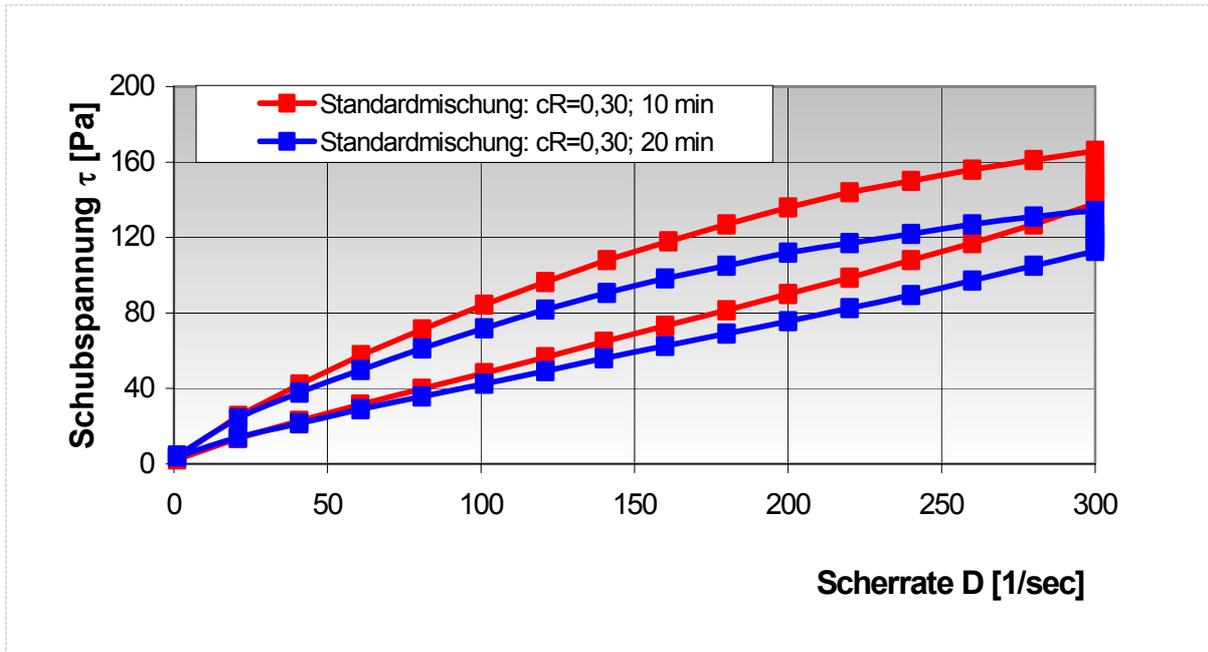
In den Grafiken VI.14 bis VI.16 sind die Fließkurven für die Standardmischungen wiedergegeben. Die Aussagen für die Basismischungen sind auch auf die Standardmischungen übertragbar. Sofern die für die Sorelzementbildung unabdingbaren Reaktionen noch nicht einsetzen, erfolgt ein Strukturabbau durch Scherung.

Weiterhin werden die Fließkurven der Basismischungen mit den Fließkurven der Standardmischungen bei gleicher Feststoffvolumenkonzentration ($c_R = 0,3$) verglichen (s. Grafiken VI.11 und VI.15). Es ist eine geringe Abnahme des Fließwiderstandes für Suspensionen mit MgO- Bindemittel feststellbar. Generell gilt, dass mit der Feinkörnigkeit der Partikel die Wirkungen auf das Fließverhalten zunehmen. Dieser Effekt wird in Kap. VII.1 „Fließverhalten – Abhängigkeiten“ (S. 85) näher erläutert.

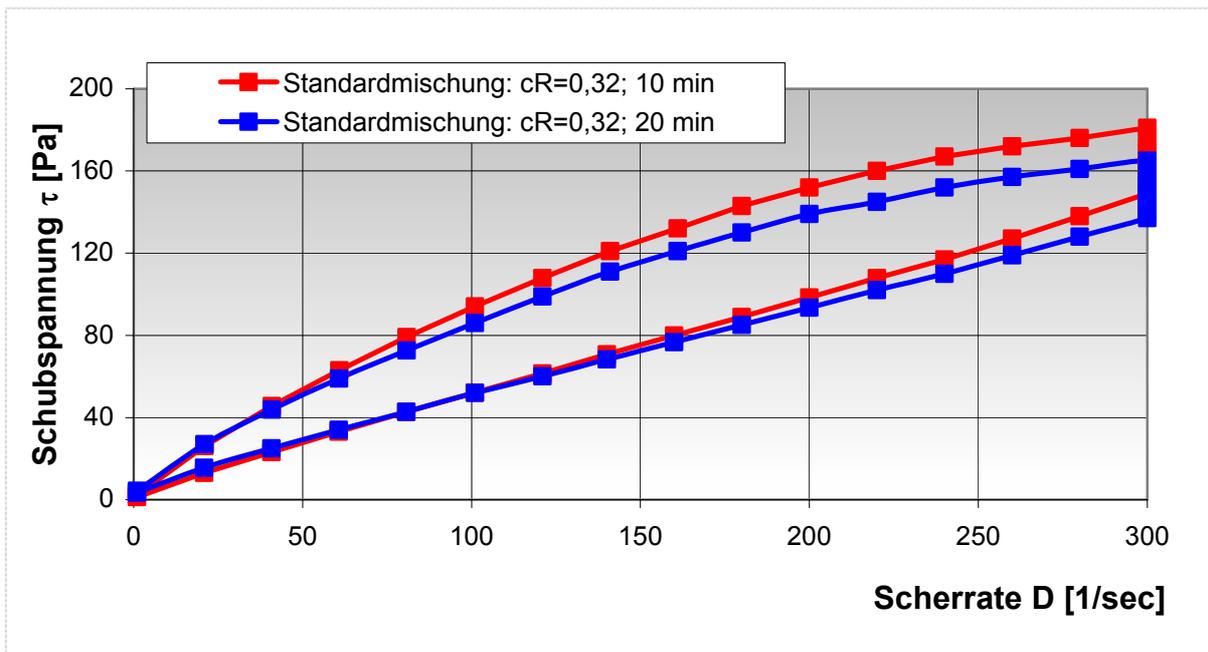
In der Grafik VI.17 sind die Abwärtskurven der Versuche mit den Standardmischungen im Konzentrationsbereich von $c_R = 0,26$ bis $0,32$ zusammenfassend dargestellt. Mit steigender Feststoffvolumenkonzentration kann zwangsläufig eine Erhöhung des viskosen Widerstandes festgestellt werden.



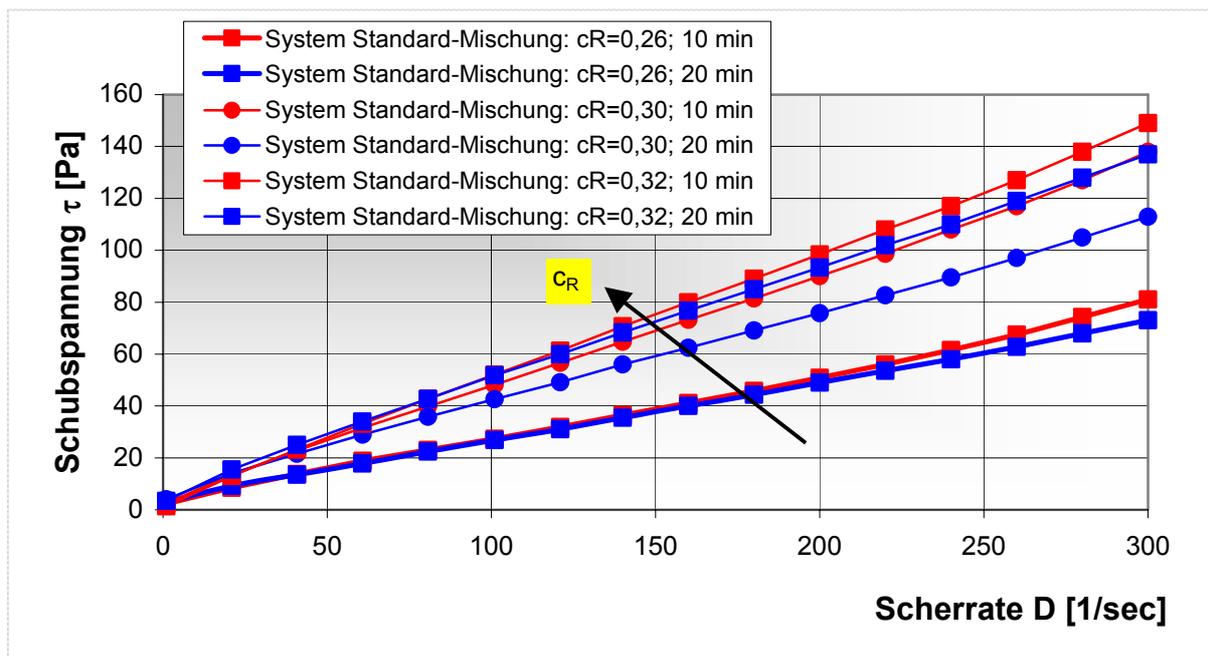
Grafik VI.14: Fließkurven Stoff A (Standardmischung): $c_R = 0,26$; $q = 0,1$.



Grafik VI.15: Fließkurven Stoff A (Standardmischung): $c_R = 0,30$; $q = 0,1$.



Grafik VI.16: Fließkurven Stoff A (Standardmischung): $c_R = 0,32$; $q = 0,1$.

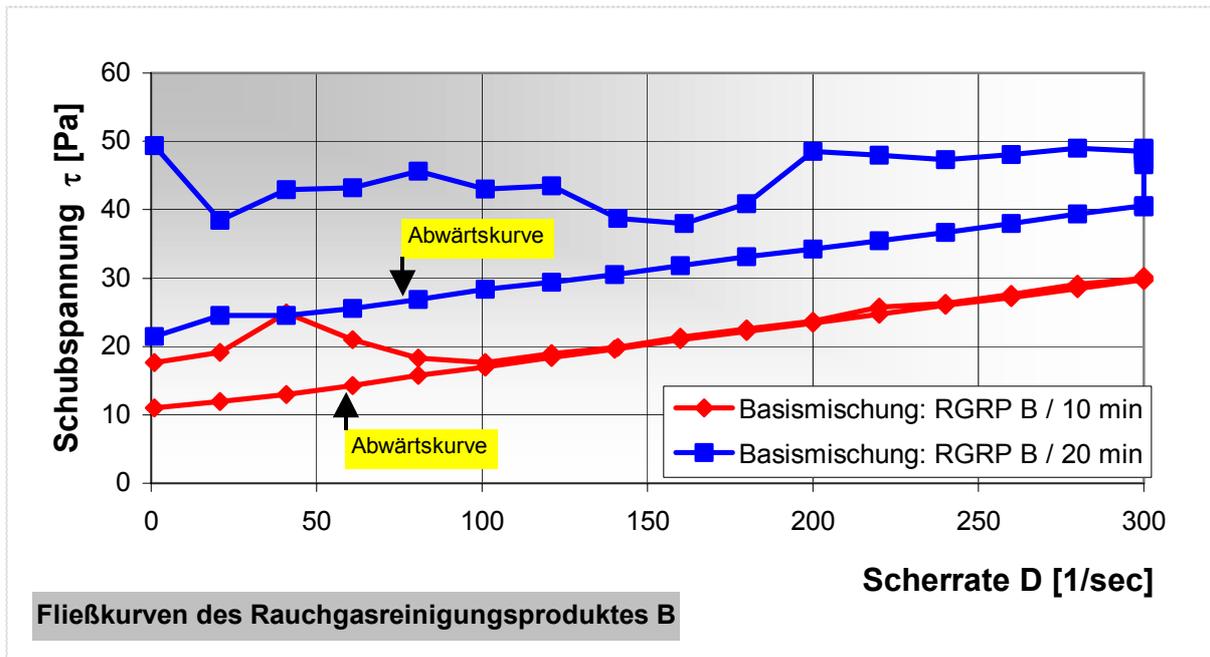


Grafik VI.17: Gegenüberstellung der Abwärtskurven Stoff A (Standardmischung)

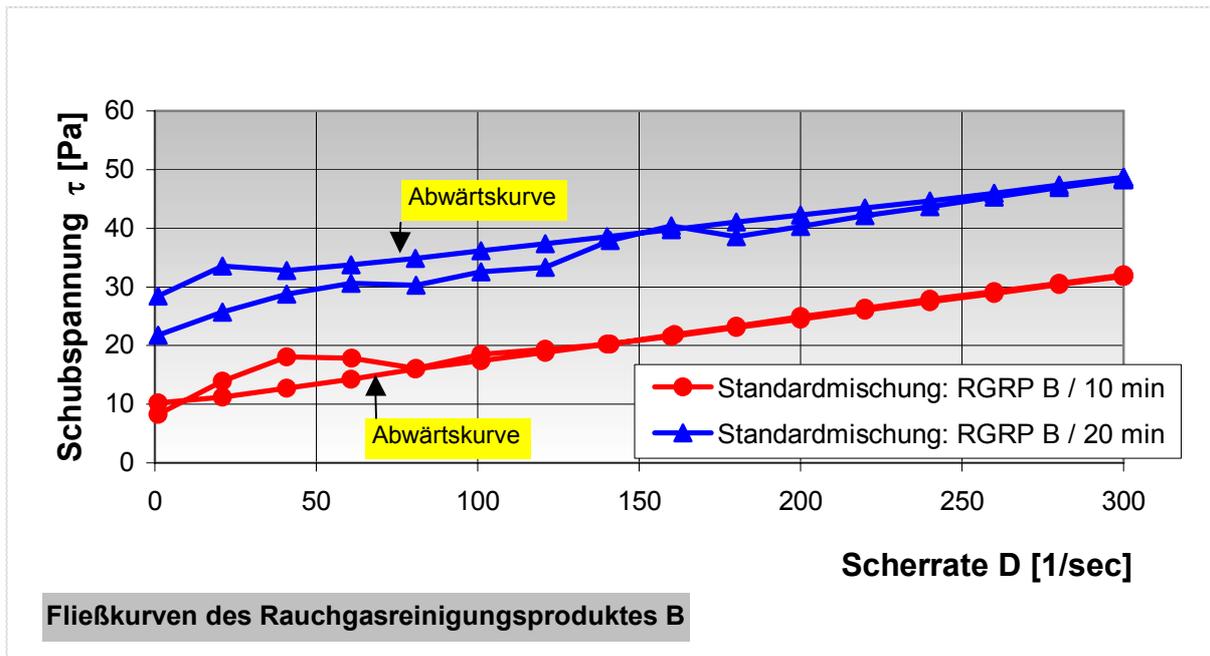
- RGRP der Anlage B

Die in den Grafiken VI.18 und 19 dargestellten Fließkurven zeigen, dass unabhängig von der Bindemittelzugabe der Fließwiderstand der Suspension mit der Zeit zunimmt. Mit Ausnahme der Fließkurve der Basismischung nach 20 Minuten Mischzeit ist keine Thixotropie bzw. Rheopexie nachweisbar.

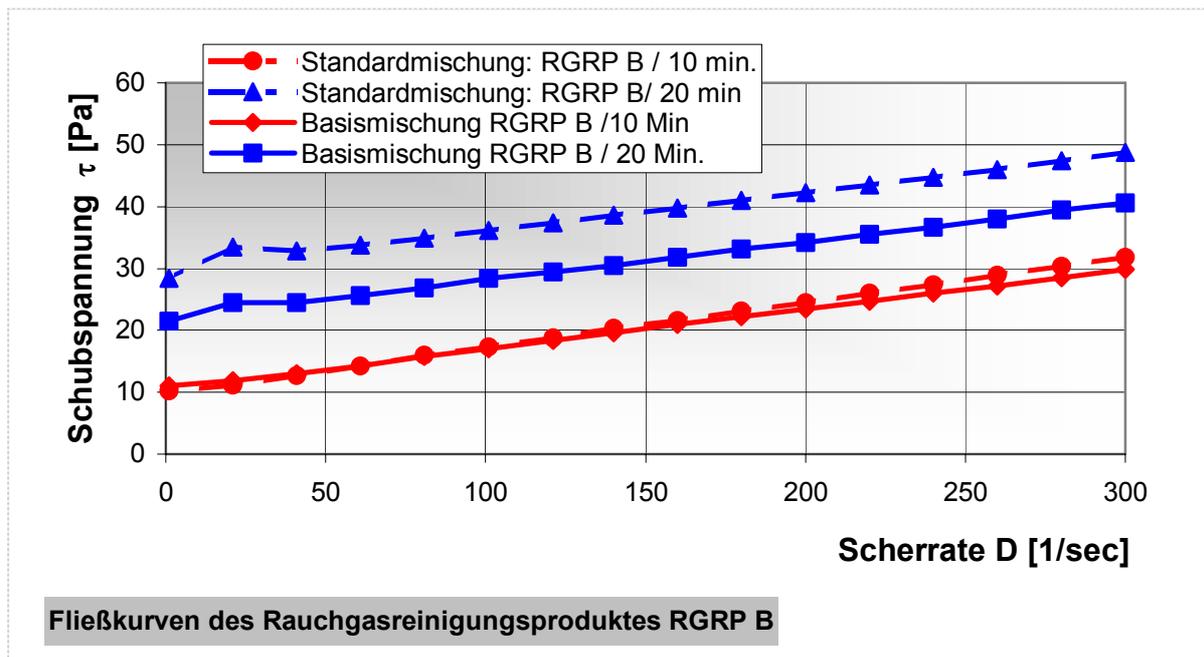
Durch eine Gegenüberstellung der abwärtigen Äste der Fließkurven für den Stoff B lässt sich nachweisen, dass innerhalb des ersten Mischabschnittes die Bindemittelzugabe keinen Anstieg des Fließwiderstandes verursacht (Grafik VI.20). Erst nach einer Verweilzeit von 20 Minuten im Mischer steigt der Fließwiderstand mit MgO – Bindemittel – Zugabe an.



Grafik VI.18: Fließkurven Stoff B - Basismischung



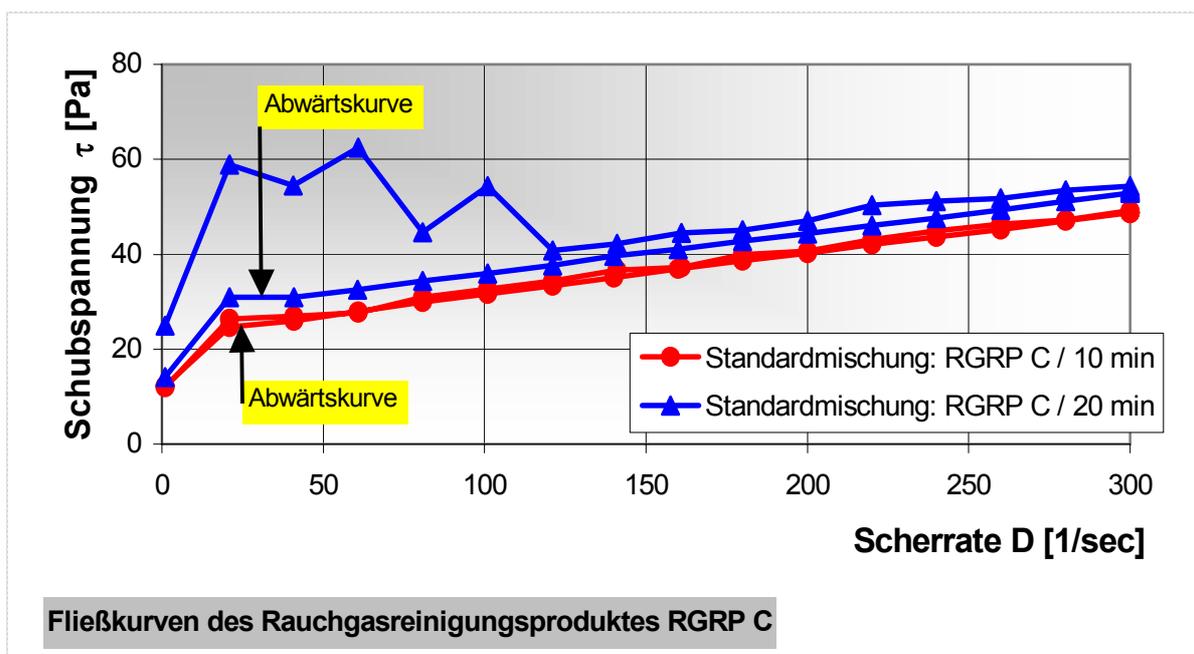
Grafik VI.19: Fließkurven Stoff B – Standardmischung



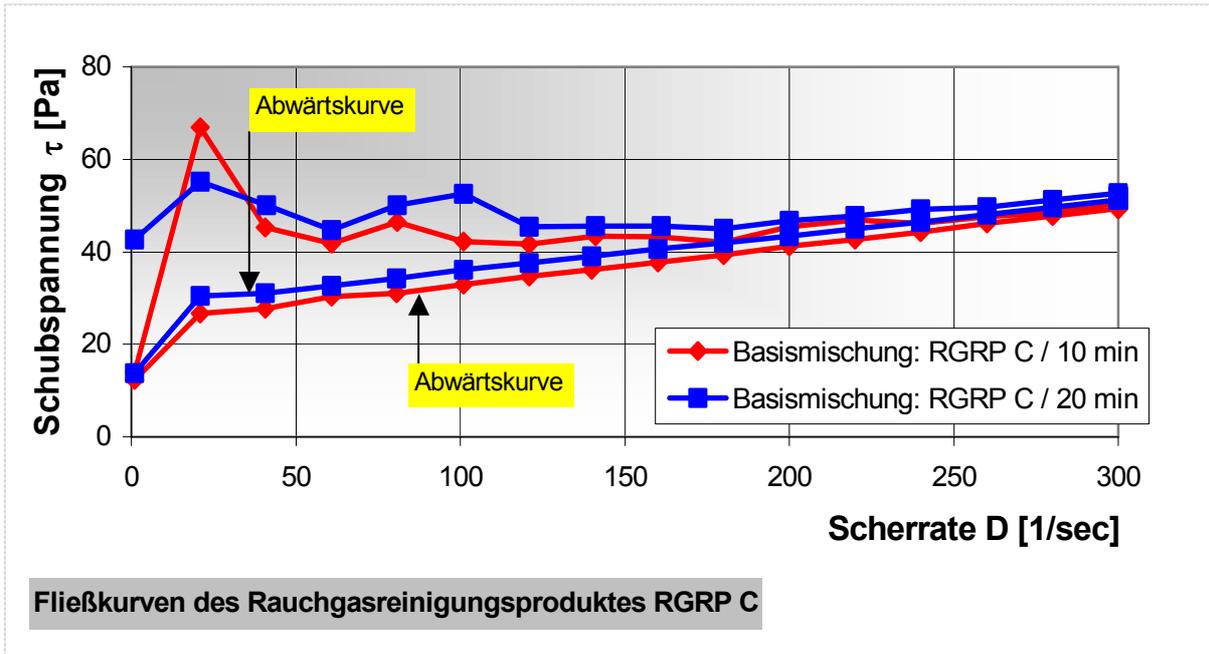
Grafik VI.20: Gegenüberstellung der Abwärtskurven Stoff B

- RGRP der Anlage C

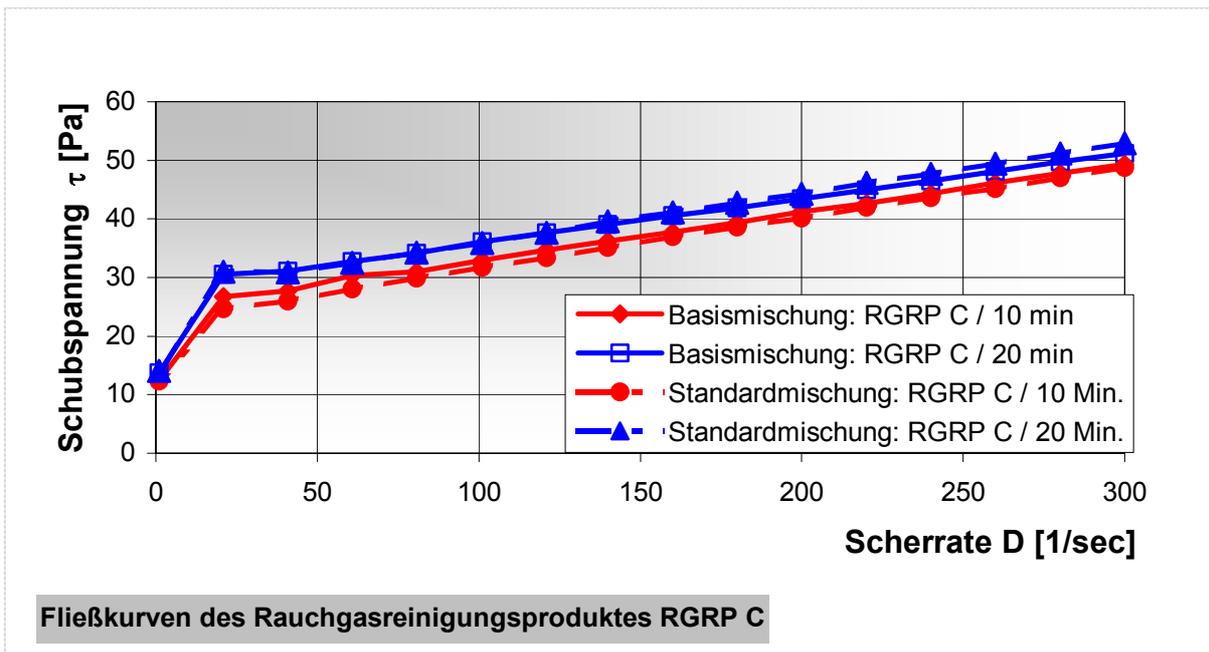
Fast durchgängig weisen die Fließkurven des Stoffes C einen unregelmäßigen Verlauf der Aufwärtskurve auf. Diese Erscheinung wird möglicherweise durch Agglomerate und Partikel, die breiter als die Spaltweite von 1 mm des zylindrischen Messsystems sind, verursacht. Mit zunehmender Scherrate lässt dieser Effekt nach.



Grafik VI.21: Fließkurven RGRP C (Basismischung)



Grafik VI.22: Fließkurven RGRP C (Standardmischung)



Grafik VI.23: Gegenüberstellung der Abwärtskurven vom Stoff C

Für den Stoff C können somit keine thixotropen bzw. rheopexen Materialeigenschaften in einem Zeitraum von 20 Minuten nachgewiesen werden (Grafiken 21 und 22).

Die Bewertung der Fließkurven (Grafik VI.23) ergibt, dass der eingesetzte kaustische MgO – Binder sich innerhalb der betrachteten Mischzeiten von max. 20 Minuten quasi inert verhält. Weiterhin zeigt sich, dass die signifikante Temperaturerhöhung – z.T. ausgelöst durch die Phase K_2ZnCl_4 – nicht zu einer Beschleunigung reaktiver Prozesse, die mit einer Zunahme des Fließwiderstandes gekoppelt sind, führt.

Somit kann für Dickstoffsuspensionen mit dem RGRP der Anlage C folgende Aussage getroffen werden: Innerhalb einer bestimmten Zeitspanne ($t < t_{\text{Totzeit}}^{1)}$) unterscheidet sich das Fließverhalten einer Dickstoffsuspension mit MgO-Binder (Standardmischung) nur geringfügig von der Basismischung bei gleichem Feststoffgehalt.

VI.3 Verfestigung der Dickstoffmischungen

VI.3.1 Verfestigung

Für eine Beschreibung des Verfestigungsverhaltens ist die Kenntnis über den Beginn sowie den Abschluss der Verfestigung notwendig. Durch die Ermittlung der jeweiligen Abbindeverläufe kann sowohl der Verfestigungsbeginn als auch das Verfestigungsende bestimmt werden. Mit dem Einsatz eines automatisch arbeitenden Vicat – Gerätes, wird über eine Gesamtdauer von 24 Stunden die fortschreitende Verfestigung alle 15 bzw. 30 Minuten bestimmt.

Dabei wird der zeitliche Verfestigungsverlauf über die Messung der Eindringtiefe einer belasteten Nadel des Vicart - Gerätes in eine 40 mm starke Dickstoff-Probe gemessen.

Zunächst durchdringt die Nadel die Probe vollständig. Durch die ablaufende Verfestigung des Gemisches kann die Nadel nur noch teilweise eindringen. Mit vollständiger Verfestigung geht die Eindringtiefe gegen Null.

Gemäß Literatur [45] werden bei der Auswertung der Messungen folgende Konventionen übernommen:

Definition t_5 : Die Zeitspanne, die vom Einfüllen des Dickstoffes ($t=0$) bis zu dem Zeitpunkt vergeht, in dem der Abstand zwischen Nadel und Glasplatte 5 mm beträgt, wird als Verfestigungsbeginn t_5 bezeichnet.

Definition t_{35} : Beträgt der Abstand 35 mm, dann ist das Verfestigungsende erreicht.

¹⁾ Zeitraum, indem (noch) keine signifikanten Änderungen (z.B.: stofflich, rheologisch) in der Suspension eingetreten sind.

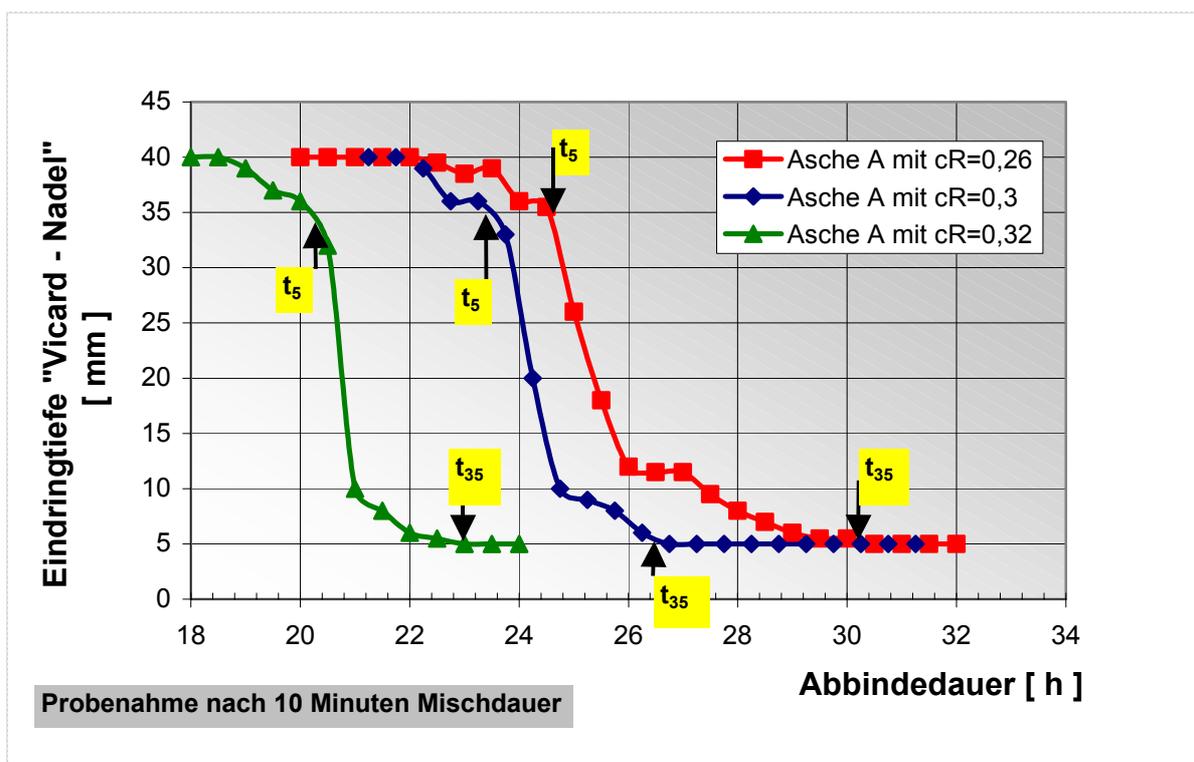
Das oben genannte Verfahren ist eigentlich ein Prüfverfahren für Zement. Da die relevanten Dickstoffe, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden sind, die Zeit der vollständigen Aushärtung (t_{40}) nicht erreichen, wird auf die Angabe von t_{40} verzichtet. Eine Probe wird somit bei t_{35} als verfestigt bezeichnet.

• Versuchsergebnisse

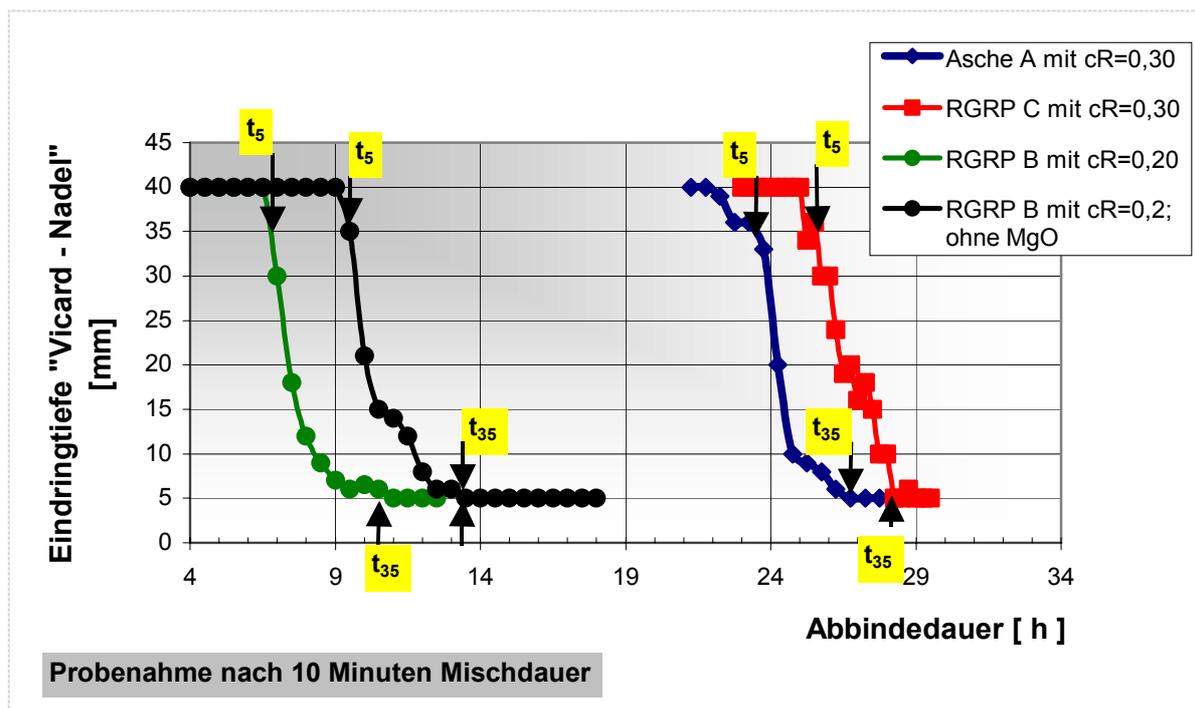
Die Untersuchung der Verfestigung ergab, dass sich das Material A – Klärschlammverbrennungsasche – ohne MgO-Bindemittel nicht verfestigt.

Die gleiche Aussage gilt auch für das RGRP der Anlage C. Beide Materialien verfestigen nicht, steifen aber in einem Zeitraum von 6 Tagen genügend an, um die Proben mittels der Röntgendiffraktometrie untersuchen zu können.

Nachfolgend sind die Versuchsergebnisse angegeben.



Grafik VI.24: Ermittlung der Abbindeverläufe der Klärschlammverbrennungsasche Stoff A mit MgO - Bindemittel ($q=0,1$)



Grafik VI.25: Ermittlung der Abbindeverläufe der AzV A, B und C mit MgO-Bindemittel ($q=0,1$)

Wie der Grafik VI.24 zu entnehmen ist, verfestigt der Inert-Stoff A bei Zugabe von MgO innerhalb eines Zeitraumes von 21 bis max 31 Stunden. Durch die Erhöhung der Feststoff- volumenkonzentration nimmt die Abbindedauer ab.

Für das RGRP der Anlage C wird erst mit MgO-Bindemittelzugabe eine Verfestigung erzielt. Im Gegensatz dazu bindet das RGRP der Anlage B mit und ohne MgO – Bindemittel ab.

VI.3.2 Phasenumwandlung bei der Verfestigung

Zur Einschätzung der Phasenumwandlungen bei der Verfestigung wurde die Röntgenbeugungsanalyse eingesetzt. Gegenstand dieser Untersuchungen ist die Phasentwicklung in Dickstoffmischungen, die mit dem Technikumsmischer erzeugt worden sind. Die Rückstellproben wurden in einem Klimaschrank zur Simulation von an nähernden Grubendigungen bei einer rel. Luftfeuchte von 20% und einer Temperatur von 28°C konditioniert und nach 6 Tagen Standzeit röntgendiffraktometrisch untersucht. Dabei sollten die Phasentwicklungen der Proben der Basis- und Standardmischungen miteinander verglichen werden.

Laut [45] ist aus Untersuchungen bereits bekannt, dass bei einer Anzahl von Rauchgasreinigungsprodukten und anderen Aschen der Einsatz von MgO zur Erreichung der geforderten Mindestfestigkeit erforderlich ist. Zur Gewährleistung der Verfestigung wird deswegen im Dickstoffverfahren kaustisches MgO – Bindemittel

eingesetzt, aus dem mit Salzlösungen zweiwertiger Metalle wie MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 und ZnCl_2 eine bildsame Masse entsteht, die steinartig erhärtet.

Beim Erhärten des Magnesiamörtels bildet sich nach [81] zunächst eine gallertartige Masse, aus der sich mit fortschreitender Reaktion nadelförmige Kristalle ausscheiden. Als Endprodukt sind im erhärteten Magnesiamörtel neben MgO , Mg(OH)_2 und noch freiem MgCl_2 folgende Neubildungen festgestellt worden:

- a) $\text{MgCl}_2 \cdot 5 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$,
- b) $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{Mg(OH)}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und
- c) $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2$.

Durch die filzartige Verwachsung der oben genannten Kristalle liefern diese den wesentlichen Beitrag zur Verfestigung. Diese genannten Verbindungen liegen immer in Mischungen vor. Daneben wird nach [81] ein Vorliegen weiterer, ähnlich zusammengesetzter Verbindungen nicht ausgeschlossen.

Die oben genannten Mechanismen bei der Entstehung der Sorelbildung sind auch auf Dickstoffsuspensionen mit Einsatz von MgO – Bindemittel und MgCl_2 – Lösung übertragbar. Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass das MgO , das hauptsächlich die Bildung der Sorelphasen bewirkt, durch Phasen wie CaO und/ oder Ca(OH)_2 ersetzt werden können.

Das Abbindeverhalten der untersuchten Dickstoffe wird neben der Sorelbildung, die in der Standardmischung bewusst durch MgO – Zugabe herbeigeführt wird, durch eine Vielzahl komplexer chemischer Reaktionsabläufe gesteuert. Zu den weiteren Trägern der Abbindung, die durch Sekundärphasenneubildung entstehen, zählen daher u.a. die Phase Gips und die chloridische Phase Carnallit. Dabei werden die Sekundärphasenneubildungen von Faktoren wie z.B.

- Rheologisch determiniertes Feststoff : MgCl_2 – Lösung Verhältnis,
- Chemisch – physikalische Eigenschaften der einzelnen Komponenten der Ausgangsstoffe
- sowie den spezifischen granulometrischen Eigenschaften der Ausgangsstoffe

beeinflusst.

Versuchsergebnisse

Zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung der ausgesuchten Dickstoffe wurde den Probekörpern ausreichend Material entnommen und ggf. mittels Mörser auf eine Korngröße $< 100 \mu\text{m}$ aufgemahlen und anschließend in eine Kokille eingestrichen.

Die Ergebnisse der RDA - Analysen sind in den Tabellen VI.1 und 2 zusammengefasst.

Auf Grund der röntgendiffraktometrischen Phasenidentifizierung lassen sich jeweils mehrere Sekundärphasen identifizieren, die sich in vier Kategorien einteilen lassen:

a) Sorelphasen:

Es liegen Sorelphasen in verschiedenen Hydratstufen der Typen

- I. $\text{Mg}_2 [(\text{OH})_3 \mid \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,
- II. $\text{Mg}_3 [(\text{OH})_5 \mid \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und
- III. $\text{Mg}_3 [(\text{OH})_4 \mid \text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vor,

deren Bildung sich analog dem bereits beschriebenen Verlauf im Sorelzement vollzieht.

b) Chloride: Hier können Phasen wie Halit, NaCl und Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nachgewiesen werden.

c) Alumosilikate: $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$

d) Calciumsulfate: Anhydrit CaSO_4 und Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Bildung der in den Tabellen z.T. ausgewiesenen Phase Brushit - $\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ - ist auf Grund der mineralogischen Zusammensetzung der Ausgangsstoffe unwahrscheinlich, da keine Phosphate nachgewiesen werden konnten (s. Tab. IV.2 und IV.3.) Ursache für die Identifizierung von Brushit ist, dass das Kristallgitter analog dem von Gips aufgebaut ist [28] und somit die für Gips und Brushit charakteristischen Reflexe bei den dazugehörigen Wellenlängen identisch sind. Die Überlagerung der Peaks von Brushit und Gips sind in der Abbildung VI.3 dargestellt.

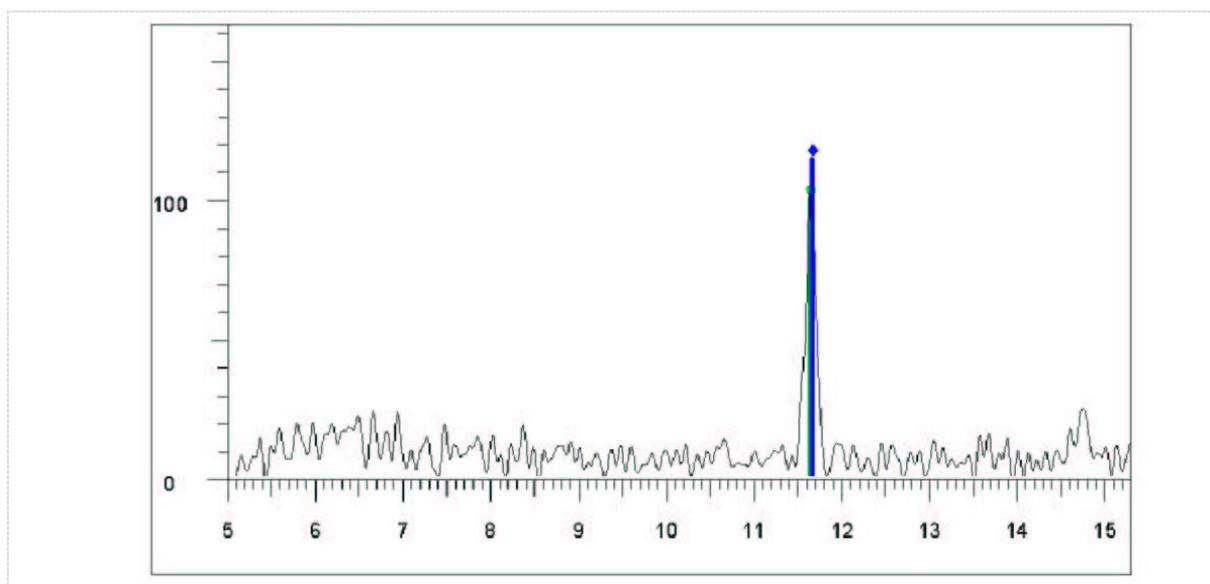


Abb. VI.4: Überlagerung der Peaks von Brushit und Gips bei der röntgendiffraktometrischen Untersuchung

Die Auswertung der Ergebnisse der identifizierten Phasen ergibt, dass bei allen Mischungen, die durch MgO – Zugabe die erforderliche Endfestigkeit erreichen, die Sorelphasen in den unter a) angegebenen Hydratstufen vorliegen. Dagegen binden die Basismischungen mit den Materialien A und C nicht ab, da die erforderliche Sorelbildung nachweislich nicht stattgefunden hat. Unter den Konditionierungsbedingungen ist lediglich ein Ansteifen der Proben nachzuweisen, das durch die Effekte Trocknung und Sekundärphasenneubildung Gips bewirkt wird.

Dagegen verfügt das RGRP der Anlage B auf Grund seiner Ausgangszusammensetzung über genügend Potential, unter den gegebenen Versuchsbedingungen in der Basismischung selbstverfestigend zu wirken. Neben den im Ausgangsstoff identifizierten Phasen Freikalk und Portlandit Ca(OH)_2 werden durch das Lösen von „Ca[OH | Cl]“ weiteres Ca(OH)_2 freigesetzt. Diese Komponenten können das eigentlich für die Verfestigung erforderliche Magnesiumoxid ausreichend substituieren. Die notwendige Endfestigkeit konnte – wie mit dem Vicard – Nadel – Gerät nachgewiesen - nach ca. 13,5 Stunden erreicht werden (s. Grafik VI.25). Zusätzlich wird durch die Neubildung der kristallinen Phase Cordierit der Verfestigungsprozess unterstützt.

Im Rahmen dieser analytischen Untersuchungen sind die Sorelphasen die primären Träger der Abbindung. Bei den betrachteten Dickstoffsuspensionen, die nicht in dem geforderten Maße ausreichend verfestigen, sind Sorelphasen der verschiedenen Hydratstufen mittels RDA nicht nachgewiesen worden.

Komponente	Klärschlammverbrennungsgasche A	RGRP B	RGRP C
Feststoffvolumenkonzentration c_R :	0,3	0,20	0,30
MgO – Bindemittelanteil:	0	0	0
Abbindedauer [Stunden]:	Bindet nicht ab.	13,5	Bindet nicht ab.
Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$		-	 +
Halit NaCl		 +	 ++
Anhydrit CaSO_4	 +	-	 (+)
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	 (++)	 (++)	 (++)
Brushit $\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	 (++)	 (++)	 (++)
$\text{Mg}_2[(\text{OH})_3 \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		-	-
$\text{Mg}_3[(\text{OH})_5 \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$		 +	-
$\text{Mg}_3[(\text{OH})_4 \text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$		-	-
Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$		 (+)	-
α - Quarz SiO_2	 +	-	-
Calcit CaCO_3		 +	-
Legende:	 ++	Phase deutlich vorhanden	
	 (++)	Phase wahrscheinlich deutlich vorhanden	
	 +	Phase vorhanden als Nebenbestandteil oder als Spur	
	 (+)	Phase wahrscheinlich als Phase oder als Spur vorhanden	

Tab. VI.1: Ergebnis der Phasenanalyse der Dickstoffe nach 6 Tagen Standzeit ohne MgO - Binder, qualitativ

Komponente	Klärschlamm- verbrennungs- asche A	RGRP B	RGRP C
Feststoffvolumen- konzentration c_R :	0,30	0,20	0,30
MgO – Bindemittelanteil:	0,1	0,1	0,1
Abbindedauer [Stunden]:	26,5	10,5	28
Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	 ++	 +	 +
Halit NaCl	 +	 +	 ++
Anhydrit CaSO_4	 (+)	-	 +
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	 (+)	 (++)	 (++)
Brushit $\text{CaH}[\text{PO}_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	 (+)	 (++)	 (++)
$\text{Mg}_2[(\text{OH})_3 \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	 (+)	-	 +
$\text{Mg}_3[(\text{OH})_5 \text{Cl}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	-	 (+)	-
$\text{Mg}_3[(\text{OH})_4 \text{Cl}_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	-	-	 (+)
Cordierit $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$	-	 (+)	-
α - Quarz SiO_2	 (+)	-	-
Calcit CaCO_3	-	 (+)	-

Tab. VI.2: Ergebnis der Phasenanalyse der verfestigten Dickstoffe mit MgO – Bindemittel, qualitativ

VII Versuchsauswertung

Die Auswertung der verschiedenen Versuchsergebnisse wird zunächst getrennt nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- a) Verhalten des Dickstoffsystems (Fließverhalten und Verfestigung),
- b) Mischprozess - Leistungscharakteristik,
- c) Mischprozess - Maßstabsübertragung und
- d) Mischprozess - Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungs-transport.

Bei allen hier untersuchten Stoffen handelt es sich um Mischungen von Stäuben unterschiedlicher Anfallorte der jeweiligen Rauchgasreinigung. Diese Mischungen sind deshalb in ihrer Zusammensetzung je nach Anfall am Entstehungsort definiert [89]. Damit handelt es sich bei den untersuchten Stoffen bewusst um Proben von Chargen, wie diese beim Entsorger anfallen. Somit soll bei den Betrachtungen der Bezug zur derzeit bestehenden Praxis in der Dickstofftechnologie am Beispiel der oben genannten Anlage (u.a. [44, 45] gewährleistet sein.

VII.1 Verhalten des Dickstoffsystems (Fließverhalten und Verfestigung)

Die behandelten Dispersionen mit einer Klärschlammverbrennungsgasche sowie RGR- Produkten als disperse Phase und dem Dispersionsmittel $MgCl_2$ -Lösung liegen im Bereich des Quasi – Kontinuums (mechanische Suspension). Entmischungsercheinungen bzw. Ungleichverteilungen der dispersen Phase liegen nicht vor.

Das Fließverhalten der untersuchten Suspensionen wird durch hydrodynamische Effekte – wie der Strömungsstörung verbunden mit erhöhter Energiedissipation - beeinflusst. Zu den weiteren Einflussfaktoren zählen aber auch stoffliche Effekte (z.B. elektrokinetische Wechselwirkungen).

Nachfolgend sollen die Auswirkungen der einzelnen Einflussparameter wie

- Physikalische Einflussgrößen,
- Stoffbedingte Abhängigkeiten sowie
- Systembedingte Einflüsse

getrennt voneinander betrachtet und der jeweilige Einfluss auf das Fließverhalten bewertet werden.

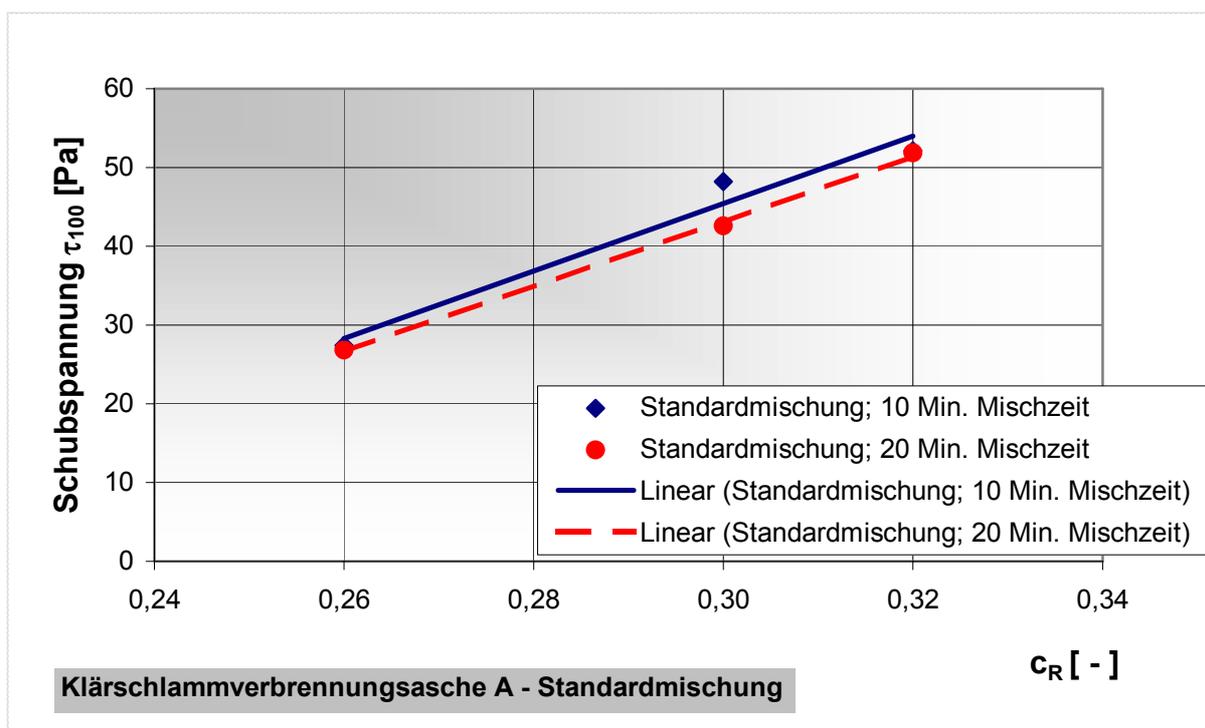
Die Konzentration des Stoffes der Anlage A ist im Bereich einer Feststoffvolumenkonzentration von $c_R = 0,26$ bis $0,32$ variiert worden. Damit kann gewährleistet werden, dass die untere Grenze, bei der die geforderte Suspensionsstabilität wie auch die geforderte Verfestigung im Versatzhohlraum noch eingehalten werden kann, nicht unterschritten ist. Die obere Grenze ist bei den Versuchen durch die erforderliche Mischbarkeit im Mischprozess gegeben.

VII.1.1 Physikalische Einflussgrößen

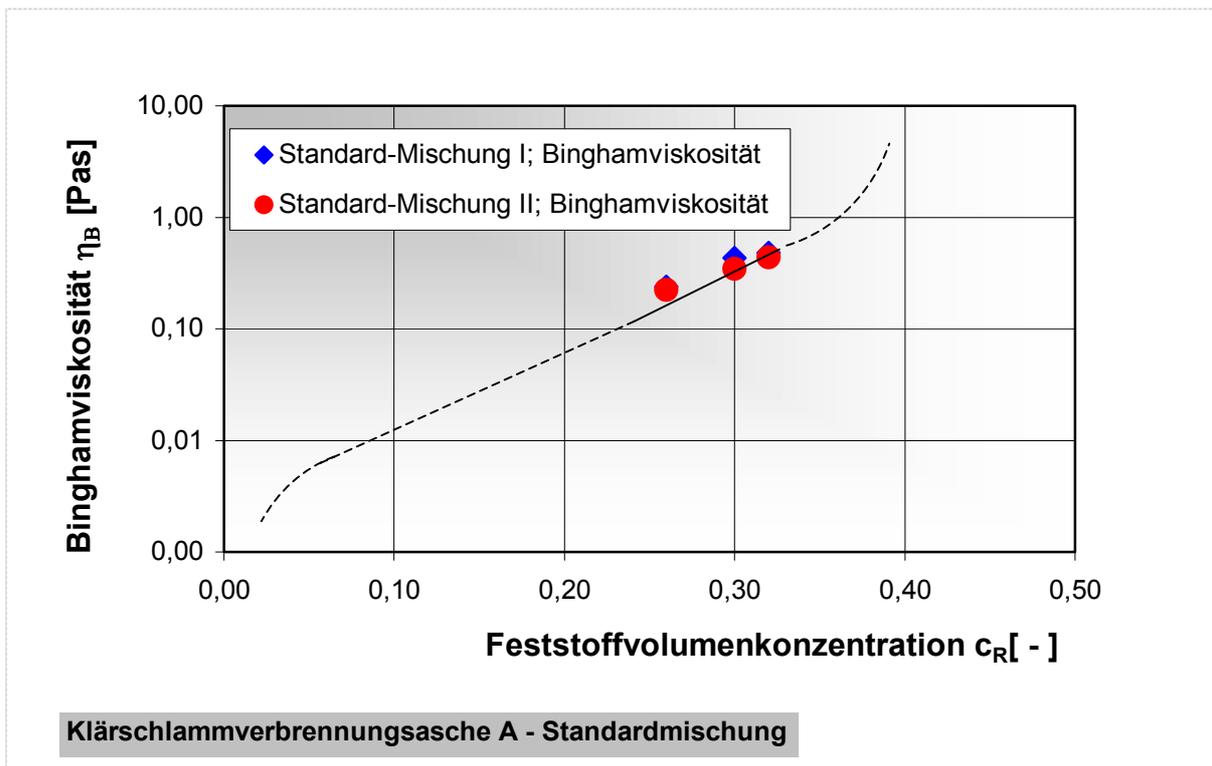
Das Fließverhalten der Dickstoff - Suspensionen wird durch die Konzentration, Korngröße und Kornspektrum bestimmt.

Konzentration

Es ist bekannt, dass mit zunehmender Konzentration zwangsläufig die Strömungsstörung zunimmt. Weiterhin ist der Untersuchungsbereich von Dickstoff – Suspensionen im Feststoffgehalt eingeschränkt. Die Variation des Feststoffanteils mit gegen Null gehenden Konzentrationen ist nicht möglich, da dann Sedimentation eintritt. Durch interpartikuläre Wechselwirkungskräfte ist erst ab einer bestimmten Feststoffbeladung eine zunehmende Sedimentationsstabilität gegeben. Mit steigendem Feststoffvolumengehalt an disperser Phase wird die Viskosität im Vergleich zum hier eingesetzten Dispersionsmittel $MgCl_2$ – Lösung zunehmen.



Grafik VII.1: Schubspannung τ_{100} in Abhängigkeit der Feststoffvolumenkonzentration c_R



Grafik VII.2: Binghamparameter η_B in Abhängigkeit des Feststoffanteils c_R für die Anlage A (Standardmischung) mit angenommenem Verlauf (gestrichelt)

Bezüglich der untersuchten Aschesuspensionen lässt sich die Binghamviskosität η_B im vorgegebenen Untersuchungsbereich bezüglich des Feststoffgehaltes in halb-logarithmischer Darstellung durch die Gleichung VII-1 approximieren.

Es gilt:

$$\ln \eta_B = \ln \eta_0 + b \cdot c_R. \quad (\text{VII-1})$$

Dabei ist η_0 die Viskosität des hier eingesetzten Dispersionsmittels MgCl_2 – Lösung (s. Kap.IV.4: Rheologische Eigenschaften). Der Faktor b drückt den Anstieg der Geraden aus und wird von den noch näher zu erläuternden Einflussparametern chemische Zusammensetzung der Aschen bzw. RGRP sowie von der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung beeinflusst.

Zur Veranschaulichung des dargelegten Sachverhaltes sind in den Grafiken VII.1 bzw. VII.2 die τ_{100} – Werte sowie der Binghamparameter η_B in Abhängigkeit des Feststoffanteils c_R jeweils für die Anlage A (Standardmischung) dargestellt. Die relevanten Parameter wurden sowohl nach 10 bzw. 20 Minuten Mischzeit ermittelt. Demnach ist die Gleichung VII.1 auch für den Inertstoff der Anlage A gültig.

Gemäß der Gleichung VII-2 nimmt mit steigendem Feststoffanteil die Fließgrenze τ_0 zu. Es gilt:

$$\ln \tau_0 = a + d c_R. \quad (\text{VII-2})$$

Die beiden Parameter c_R und τ_0 stellen die jeweiligen spezifischen Eigenschaften der Dickstoffsuspension dar.

Abweichungen bei der Annäherung durch die Gleichungen VII-1 und VII-2 ergeben sich in halblogarithmischer Darstellung in den Bereichen der minimalen sowie der maximalen Feststoffbeladung.

Bei den eigenen Untersuchungen konnte u.a. die im Anlagenbetrieb gewonnene Aussage, dass mit steigendem Feststoffanteil die Fließgrenze τ_0 wächst, nicht bestätigt werden. Diese Tatsache ist auf die Messunsicherheiten des eingesetzten Rotationsviskosimeters zurückzuführen.

Oberflächenabstandsmodell

Für bestimmte Stoffsysteme konnte bereits der Nachweis erbracht werden, dass die ausschließliche Konzentrationsabhängigkeit nicht gegeben ist. Demnach bietet sich für inerte Stoffe (z.B. Kesselaschen) eine Systematisierung über den Partikelabstand h im Rahmen des Oberflächenabstandsmodells an. Da für den Stoff der Anlage A bereits der Nachweis der Reaktionsträgheit mehrfach erbracht worden ist (s. Kap. IV.1: Chemische Analysen sowie Kap. IV.3: Wärmeentwicklung) könnte diese Überlegung auch auf die Klärschlammverbrennungsgasche der Anlage A übertragen werden. Die theoretischen Grundlagen und das für die Berechnung erforderliche Gleichungssystem ist im Formelverzeichnis dem Verzeichnis der Gleichungssysteme zu entnehmen. Dieser Aspekt, der im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt worden ist, könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung

In [75] konnte nachgewiesen werden, dass für das System Kalkstein dispergiert in quasi inertem Silikonöl 5000 eine Unabhängigkeit des Fließverhaltens von der mittleren Partikelgröße vorliegt. Diese Erscheinung gilt aber nur im Bereich von Scherraten zwischen > 100 bis 1000 $1/s$. Bei niedrigeren Schwergeschwindigkeiten zeigten sich Abweichungen im Fließverhalten. Dabei war der Nachweis möglich, dass mit abnehmender Partikelgröße der viskose Widerstand ansteigt.

Für ausgewählte Dickstoffsuspensionen ergaben Versuche in [45] ebenfalls einen Anstieg des viskosen Widerstandes mit abnehmender Partikelgröße. Diese Abhängigkeit konnte am Beispiel zweier Aschesuspensionen nahezu identischer Zusammensetzung und gleicher Verteilungsbreite erbracht werden.

Es wurde festgestellt, dass bei der Aschesuspension mit der kleineren Partikelgröße sowohl der Fließwiderstand als auch die Fließparameter Binghamviskosität η_B und

Fließgrenze τ_0 stärker angehoben werden als bei der Asche mit der größeren mittleren Partikelgröße d_{50} .

Die bei den eigenen Untersuchungen eingesetzten Stoffe der Anlagen A bis C sind von der mittleren Partikelgröße d_{50} mit den in der oben genannten Literatur untersuchten Aschen bzw. RGR – Produkten vergleichbar. Deshalb ist der oben beschriebene Effekt bei der weiteren Bewertung der Ergebnisse zu berücksichtigen, da im Fall des hydraulischen Rohrleitungstransportes Scherraten von ca. 100 1/s auftreten.

Partikelform

In [75] konnte bereits gezeigt werden, dass die Partikelform zur Absenkung bzw. Erhöhung des Fließwiderstandes von Suspensionen beiträgt. Dabei ergaben Untersuchungen von Kalksteinsuspensionen bei gleichem Volumenanteil Feststoff, dass kugelförmige Partikel einen signifikant geringeren Fließwiderstand aufweisen als Partikel, die in scharfkantiger kubischer Form aufgebaut sind.

Weiterhin kann auch die Partikelform zu Orientierungseffekten der Feststoffphase im Scherfeld sowie zur Änderung der Kollisionszahl der Partikel beitragen. Bei länglicher Partikelform wird durch die Ausrichtung der Partikel im Scherfeld eine deutliche Abnahme der Viskosität bei hoher Scherdeformation auftreten. Daneben wird mit der Zerstörung von Agglomeraten eine Verminderung des Fließwiderstandes verbunden sein.

Der Nachweis für die vorab erläuterten Effekte ist bereits in Kap. VI für die Klärschlammverbrennungsasche der Anlage A (Basis- und Standardmischung) erbracht worden.

VII.1.2 Stoffbedingte Abhängigkeiten

Zur Beurteilung der Reaktivität der in den Stäuben enthaltenen Phasen, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung von Wärmetönungen und Verfestigungsprozessen in Dickstoffmischungen, wurde auf die Tabelle VII.1 zurückgegriffen. Diese Aufstellung ist um die Gruppen bzw. Stoffe mit quasi sofortiger chemischer Reaktion (wirksam beim Mischprozess) bzw. Phasen mit sehr reaktionsträgen Eigenschaften im wässrigen Medium (unwirksam bei den Stoffwandelprozessen im Solid- Fluid- System – Dickstoff) ergänzt worden. Damit ist auch eine Einordnung der Komponenten hinsichtlich stark exothermer Reaktionen bzw. quasi inerten Eigenschaften im wässrigen Medium möglich.

Auf Grund früherer Untersuchungen ist auch bekannt, dass bereits bei dem Mischprozess, dem Rohrleitungstransport sowie dem sich anschließenden Abbindeprozess im Versatzhohlraum sehr komplexe Umlöse- und Umsetzungsprozesse ablaufen können. Dabei werden das Bindemittel sowie Komponenten der RGRP mit der flüssigen Komponente - in diesem Fall der $MgCl_2$ – Lösung des Dickstoffes unter Bildung von auskristallisierenden mehr oder weniger schwer löslichen Phasen reagieren.

Es sind prinzipiell drei Reaktionswege definierbar:

1) Es reagieren Inhaltsstoffe des Feststoffes (Asche, RGRP oder Bindemittel) mit einem gelösten Salz. Dabei können entsprechend der Vorgänge bei der Sorelzementbildung folgende Reaktionen ablaufen:

$MgO + MgCl_2 + \text{Wasser}$ zu Sorelzement der Form $MgCl_2 \cdot 5Mg(OH)_2 \cdot 8H_2O$ bzw. $MgCl_2 \cdot 3Mg(OH)_2 \cdot 8 H_2O$.

2) Es wird durch eine Feststoffkomponente Wasser ähnlich wie bei der Hydratation von Zementen aufgenommen. Beispiel: $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$ (Bassanit) + Wasser zu Gips.

3) Eine Feststoffkomponente wird in der Flüssigkeit aufgelöst und verdrängt dabei andere Komponenten aus dem Fluid. Beispiel: Sinjarit ($CaCl_2 \cdot 2H_2O + MgCl_2$ – Lösung zu Carnallit + NaCl + KCl).

Phasen bzw. Stoffe mit quasi sofortiger chemischer Reaktion (exotherm) und wirksam beim Mischprozess	Freikalk	CaO
	o.B.	K ₂ ZnCl ₄
Phasen mit hoher hydraulischer Aktivität (wirksam bei der Frühhärtung und z.T. beim Mischprozess)	Bassanit	CaSO ₄ x 0,5 H ₂ O
	Mayenit	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃
	Tricalciumaluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆
Phasen mit hoher bis mittlerer Löslichkeit im wässrigen Medium (wirksam bei den Stoffwandelprozessen im Solid-Fluid-System- Dickstoff)	Portlandit	Ca(OH) ₂
	Halit	NaCl
	o. B.	K ₂ ZnCl ₄
	Sinjarit	CaCl ₂ • 2 H ₂ O
	“Calciumhydroxidchlorid”	Ca [(OH) Cl]
	o.B.	CaCl ₂ • Ca(OH) ₂ • H ₂ O
Phasen mit mittlerer hydraulischer Aktivität (wirksam bei der Späterhärtung)	Sylvin	KCl
	Anhydrit	CaSO ₄
Phasen mit quasi inerten Eigenschaften im wässrigen Medium (unwirksam bei den Stoffwandelprozessen im Solid-Fluid-System- Dickstoff)	Dicalciumsilikat; Silikatische Glasphase (bei alkalischer Anregung)	Ca ₂ SiO ₄
	Korund	Al ₂ O ₃
	α - Quarz	SiO ₂
	Calcit	CaCO ₃
	Hydroxylapatit	Ca ₅ [OH (PO ₄) ₃]
	Gehlenit	Ca ₂ Al[AlSiO ₇]
	o.b.	Fe ₂ O ₃
	o.b.	Metalloxide

Tab. VII.1: Gegenüberstellung in Stäuben enthaltener Phasen – Bewertung gemäß [45]

Nachfolgend werden die Wirkungen einzelner Phasen, die bei den eingesetzten Stoffen identifiziert worden sind (s. Kap. IV.1: Chemische Analyse) entsprechend ihrer Herkunftsbereiche abgeschätzt. Auf Grund der oben beschriebenen komplexen und z.T. simultan ablaufenden Reaktionsmechanismen sind diese Betrachtungen nur als eine erste Näherung anzusehen.

- Klärschlammverbrennungsgasche

Der Stoff der Anlage A besteht, wie in Kap. IV bereits erläutert, zu ca. 92 Massen-% aus inerten Phasenbestandteilen, die sich quasi unwirksam bei den Stoffwandelprozessen im System Dickstoff verhalten. Insbesondere konnte von den unwirksamen Phasenbestandteilen die Komponente α - Quarz mit 16 Massen-% analytisch nachgewiesen werden. Eine Beeinflussung des Fließverhaltens durch diese silikatische Glasphase ist nicht zu erwarten. Die für die Verfestigung unabdingbaren Reaktionen, die der Sorelzementbildung entsprechen, werden erst durch die Zugabe von MgO – Bindemittel ausgelöst.

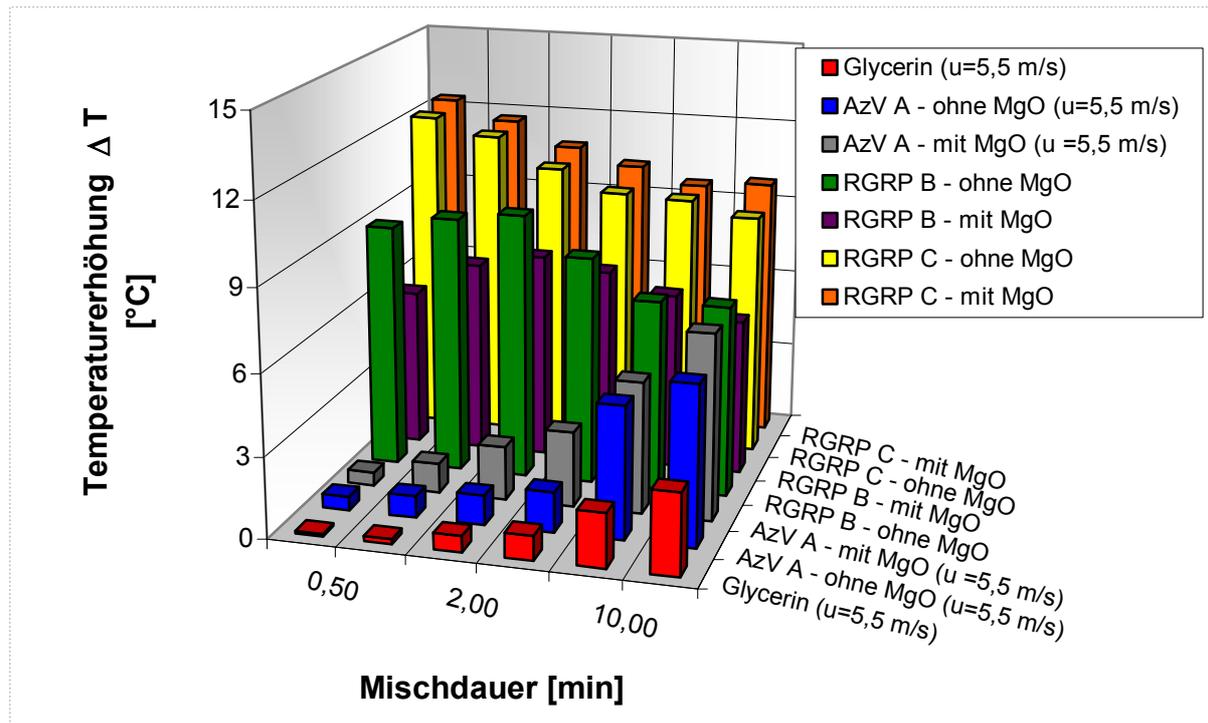
Im Kap. VI – Versuchsergebnisse konnte gezeigt werden, dass ohne MgO – Bindemittel eine Verfestigung mit dem Stoff der Anlage A im Solid – Fluid – System Dickstoff nicht stattfinden kann, da die Sekundärphasenneubildung ausbleibt. Dagegen konnte für die verfestigten Standardmischungen mittels RDA der Nachweis einer Sorelphasenbildung in der Hydratstufe vom Typ $Mg_2[(OH)_3 | Cl] \cdot 4 H_2O$ erbracht werden.

Neben dem Mechanismus der Sorelzementbildung (Weg 1) läuft der oben beschriebene Reaktionsweg 3 ab, der mit zur Verfestigung in der Standardmischung beiträgt. Dabei ist die Bildung von Carnallit ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) durch die Abscheidung aus der $MgCl_2$ – Lösung, die durch Wasserentzug bedingt wird, zu erklären. Der Sorelzementbildung ist aber die dominierende Rolle bei der ablaufenden Verfestigung zuzuordnen.

- Rauchgasreinigungsprodukte (RGRP)

Mit zunehmenden Gehalten an leichtlöslichen Ca – Verbindungen (Hydroxide, Chloride), Zinkverbindungen (K_2ZnCl_4) und an hydratisierbaren Calciumsulfatverbindungen (Bassanit, Anhydrit) nimmt die Reaktivität einer RGRP - Mischung zu. Dabei sind die Auswirkungen im Misch- und Fließverhalten bei unterschiedlichem Anteil einer Phase im Gemisch deutlich.

Für die RGR – Produkte der Anlagen B und C wurde bereits in Kap. VI der Nachweis erbracht, dass es im Mischprozess zu einer deutlichen Anhebung der Temperatur im Dickstoff kommt. Diese stark exothermen Reaktionen können bereits innerhalb der ersten 5 Minuten während des mechanischen Mischens im Batch – Versuch abgelaufen sein [38]. Zur Veranschaulichung des beschriebenen Sachverhaltes sind in der Grafik VII.3 die Temperaturentwicklungen in Abhängigkeit von der Mischzeit für die untersuchten Suspensionen wiedergegeben.



Grafik VII.3: Temperaturentwicklung in Abhängigkeit von der Mischzeit; Gegenüberstellung von Glycerin mit den Stoffen A bis C

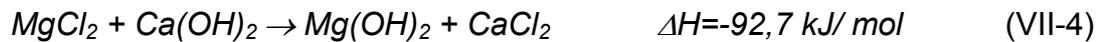
Im Gegensatz zu dem Temperaturverlauf des Stoffes B zeigt der Stoff der Anlage C im Dispersionsmittel $MgCl_2$ -Lösung ein sofortiges, sprunghaftes Ansteigen der Temperatur. Die beiden Maxima für die Suspensionen Basis- bzw. Standardmischung, die sich nur geringfügig im Temperaturniveau voneinander unterscheiden, werden bereits nach 30 Sekunden erreicht. Der Stoff C beinhaltet als reaktive Komponenten $CaO/Ca(OH)_2$, K_2ZnCl_4 sowie Bassanit $CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$.

Um den Einfluss einzelner dominierender Einzelkomponenten der Stoffe der Anlagen B und C auf die Wärmeentwicklung in Dickstoff – Mischungen abschätzen zu können, werden die bereits genannten Phasen hinsichtlich ihres reaktiven Potentials im System Dickstoff betrachtet.

Freikalk/ Portlandit

Der Stoff der Anlage B enthält mit ca. 21 Massenprozent fast annähernd den doppelten Gehalt an $CaO/Ca(OH)_2$ wie der Stoff der Anlage C.

In Kap. IV ist bereits erläutert worden, dass der Freikalk CaO spontan im wässrigen Milieu unter Bildung von Wärme (exotherm) reagiert. Des weiteren wirkt das vorhandene bzw. neu gebildete Portlandit ($Ca(OH)_2$) in Kontakt mit der $MgCl_2$ -Lösung, indem die Reaktion spontan einsetzt und die Temperatur sofort deutlich ansteigt. Zudem wird durch das Lösen von „ $Ca[OH | Cl]$ “ weiteres Portlandit freigesetzt. Mit den in der Dispersionsphase gelösten Salzen $MgSO_4$ und $MgCl_2$ sind folgende spontan ablaufende exotherme Reaktionen (vereinfachte Darstellungsweise) an Hand der Reaktionsenthalpien denkbar [45]:



Mit den oben getroffenen Aussagen sind die grafisch dargestellten Temperaturverläufe für die Suspensionen „Basismischung“ und „Standardmischung“, die ihr jeweiliges Maximum nach einer Minute Mischzeit aufweisen, nachvollziehbar. Der etwas niedrigere Verlauf der Temperaturkurve für die Suspension mit MgO-Bindemittel ergibt sich möglicherweise daher, dass durch das kaustische MgO-Bindemittel mit $q = 10\%$ die Anteile an den beiden reaktiven Komponenten reduziert worden sind.

Neben der Entwicklung exothermer Reaktionen konnte bereits der extreme Einfluss auf das Fließverhalten von Ca(OH)_2 -Verbindungen nachgewiesen werden. Die Anhebung des Fließwiderstandes (s. Kap. VI.2: Fließverhalten der Suspensionen) wird dabei auf die einsetzende Primärgelbildung, die mit einem kurzzeitigen Ansteifen der Aschesuspension gekoppelt ist, zurückgeführt. Die in den Gleichungen VII-3 und VII-4 dargestellten Reaktionen sind mit einer Umbildung von Partikeln verbunden, bei denen nadelartige Strukturen gebildet werden. Dieser Effekt verringert die Bewegungsfreiheit der dispergierten Phase und ebenso des Dispersionsmittels.

Da der Stoff C mit 12 Massenprozent deutlich weniger an $\text{CaO} / \text{Ca(OH)}_2$ als der Stoff B aufweist, müssten die beiden weiteren reaktiven Komponenten Bassanit und K_2ZnCl_4 den spontanen Temperaturanstieg auslösen.

Bassanit

Der Bassanit kann zu den Phasen eingeordnet werden, die eine hohe hydraulische Aktivität bereits während der Früherhärtung in Dickstoffsuspensionen aufweisen. Dieser Mechanismus hat bereits deutlichen Einfluss auf das Verfestigungsverhalten. Die rheologischen Untersuchungen ergaben jedoch, dass in einem Zeitraum von kleiner zwei Stunden (Betrachtung ab Anmischung) noch keine signifikanten Auswirkungen auf das Fließ- und Transportverhalten feststellbar waren.

Der mit 24 Massen-% deutlich in der Probe C nachgewiesene Bassanit wird mit dem Wasser in der Lösung zu Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) gemäß Gleichung VII.5 reagieren:



In der verfestigten Probe konnte der Gips mittels RDA identifiziert werden. Durch den Wasserverbrauch des Bassanits ist auch ein Auskristallisieren anderer Kristallphasen möglich. Dazu zählt der Carnallit, der bereits in der verfestigten Dickstoff-Probe als neu gebildete Sekundärphase ermittelt werden konnte.

Um das reaktive Potential der Komponente Bassanit während des Mischprozesses abschätzen zu können, wird die Reaktionsenthalpie bei der Bildung von Gips aus Bassanit und Wasser aus den Standardbildungsenthalpien berechnet. Allgemein gilt:

$$\Delta H = \sum \Delta H_f^\circ(\text{Produkte}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{Edukte}). \quad (\text{VII-6})$$

Mit den Standardbildungsenthalpien aus [11] ergibt sich somit eine Reaktionsenthalpie von $-8,195 \text{ kcal / mol}$ bzw. $-34,3 \text{ kJ / mol}$.

K₂ZnCl₄

Des Weiteren kommt es bei dem Kontakt des Stoffes C mit dem Dispersionsmittel Q – Lösung unter alkalischer Anregung zum Auflösen der kristallwasserarmen Komponente Kaliumtetrachlorozinkat, die mit ca. 10 Massenprozent im Stoff C enthalten ist. Diese Reaktion ist qualitativ mit dem exothermen Löseprozess von ZnCl₂ in Wasser vergleichbar. In der Literatur [56] wird eine Lösungsenthalpie von -65 kJ/mol bei 18 °C angegeben.

Zudem ist durch die exotherm ablaufende Auflösung des K₂ZnCl₄ mit der Verdrängung des Carnallites KMgCl₃ • 6 H₂O aus der MgCl₂- Lösung (Reaktionsweg 3) zu rechnen.

Der Nachweis dieser Phase in der abgebundenen Dickstoff – Probe konnte erbracht werden (s. Tabelle VI.2).

Die Vermutung, dass sich die Komponente K₂ZnCl₄ an der Bildung eines zinkanalogen Sorelzementes beteiligt, konnte durch die Phasenidentifizierung nicht bestätigt werden. Die mit der Röntgendiffraktometrie nachgewiesenen Sorelphasen liegen in den Hydratstufen Mg₂[(OH)₃ | Cl] • 4 H₂O und Mg₃[(OH)₄ | Cl₂] • 2 H₂O vor.

Bezüglich der das Fließverhalten in der angegebenen Reihenfolge bestimmenden Phasen Bassanit und K₂ZnCl₄ gilt, dass diese Phasen im Misch- und Transportzeitraum keine wesentlichen Änderungen bewirken.

Wärmemengen - Mischprozess

Mit der Gleichung IV-4 (s. Kap. IV – Herangezogene Stoffe) ist generell die Berechnung der bei den Versuchen mit den Stoffen der Anlagen A bis C entstehenden Wärmemengen möglich. Hierzu ist aber die Kenntnis der spezifischen Wärmekapazität c_p erforderlich.

Bislang waren aus der Literatur für die speziellen Dickstoffsuspensionen keine Daten für die spezifische Wärmekapazität c_p [kJ/kg K] bekannt. Deswegen erfolgte in Kap. IV – Herangezogene Stoffe – die näherungsweise Bestimmung des c_p – Wertes der Klärschlammverbrennungsasche. Eine Ermittlung der c_p – Werte für die beiden Rauchgasreinigungsprodukte B und C war unter den gegebenen Versuchsbedingungen experimentell nicht möglich. Um die entstehenden Wärmen aller untersuchten Suspensionen in erster Näherung berechnen zu können, ist daher nachfolgend die spezifische Wärmekapazität c_p der Klärschlammverbrennungsasche A in alle Berechnungen einbezogen worden. Die Ergebnisse der maximalen Wärmen, die sich

auf den Mischprozess nach 0,5 bzw. einer Minute Mischdauer beziehen, sind in der Tabelle VII.2 gegenübergestellt.

Anlage	m _{Gesamt}	c _R	q	T _{Start}	T _{ende,1}	T _{ende,2}	c _p	Q ₁	Q _{spez,1}	Q ₂	Q _{spez,2}
	[kg]	-	-	[°C]	[°C]	[°C]	[kJ/kgK]	[kJ]	[kJ/kg]	[kJ]	[kJ/kg]
A	8,778	0,3	0	28	28,5	29,1	0,63	2,8	0,3	6,1	0,7
A	8,845	0,3	0,1	28	28,5	30	0,63	2,8	0,3	11,1	1,3
B	6,607	0,2	0	28	36,9	37,6	0,63	37,0	5,6	40,0	6,0
B	6,69	0,2	0,1	28	34,6	35,7	0,63	27,8	4,2	32,5	4,9
C	8,12	0,3	0	28	41,2	39,5	0,63	67,5	8,3	58,8	7,2
C	8,25	0,3	0,1	28	40,1	38,8	0,63	62,9	7,6	56,1	6,8

Tab. VII.2: Gegenüberstellung der Wärmemengen in Dickstoffmischungen - nach 0,5 (Index 1) bzw. 1 Minute (Index 2) Mischzeit

Zusätzlich beinhaltet die Tabelle VII.3 beispielhaft die Temperaturen bzw. berechneten Wärmen zweier Dickstoffmischungen während des Betriebes der Dickstoffanlage in Unterbreizbach. Ein Vergleich der ermittelten Daten aus den Kalorimeterversuchen (s. Tab. IV.7), den „Technikumsversuchen“ und beim Betrieb der Großanlage ergibt eine gute Reproduzierbarkeit der Mess- und Rechenwerte. Die etwas höhere spezifische Wärme für den Stoff der Anlage C resultiert aus der höheren Feststoffvolumenkonzentration c_R.

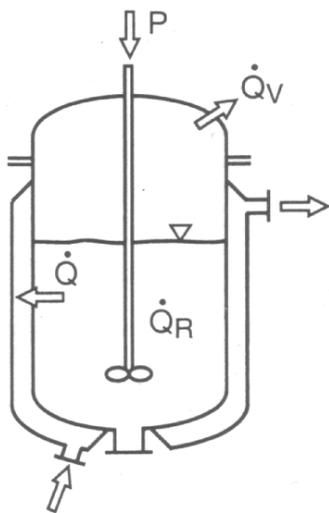
Anlage	c _R	q	T _{Start}	T _{Ende}	ΔT	c _p	Q	Q _{spez.}
	-	-	[°C]	[°C]	[°C]	[kJ/kgK]	[kJ]	[kJ/kg]
A	0,28	0,1	30	32	2	0,63	n.e.	1,3
C	0,34	0,1	30	45	15	0,63	n.e.	9,4

Tab. VII.3: Wärmemengen in Dickstoffmischungen – Großanlage (n.e.: nicht ermittelt)

Mit einer genaueren Kenntnis der beim Mischprozess entstehenden Wärmen durch chemische Reaktion und/ oder Dissipation bietet sich zur Beherrschung des Phänomens der Wärmetönungen die Kühlung des Mischprozesses an.

Durch die Kühlung exotherm verlaufender Reaktionen könnte die für den Mischvorgang „optimale“ Temperatur eingestellt werden. In diesem Falle ergeben sich für den Batch – Ansatz die in Abbildung VII.1 dargestellten Wärmeströme [41]. Unter der Voraussetzung idealer Vermischung kann die Energiebilanz hierfür wie folgt formuliert werden:

$$(M_I c_{p,I} + M_B c_{p,B}) \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_R - \dot{Q} - \dot{Q}_V + P \quad (\text{VII-7})$$



Es bedeuten:

- M_I Masse des Reaktionsgemisches,
 $c_{p,I}$ Spezifische Wärmekapazität des Reaktionsgemisches,
 M_B Masse Behälter,
 $c_{p,B}$ Spezifische Wärmekapazität Behälter,
 P Rührleistung,
 \dot{Q}_V Verlustwärmestrom,
 \dot{Q} Wärmestrom über Behälterwand abgeführt sowie
 \dot{Q}_R Freiwerdende Reaktionswärme.

Abb. VII.1: Wärmeströme im Rührkessel [41]

Die linke Seite der obigen Gleichung beinhaltet die zeitliche Änderung der Temperatur des Reaktionsgemisches (Index I) und des Mischbehälters (Index B); diese ergibt sich aus der Addition der freiwerdenden Reaktionswärme (Index R) und der Rührleistung P vermindert um den über die Behälterwand abgeführten Wärmestrom (Index V).

Sofern es sich bei den Überlegungen um eine kontinuierlich durchgeführte exotherme Reaktion handelt, sind die mit dem ein- und austretenden Massenstrom verbundenen Wärmeströme zu berücksichtigen. Für den Fall, dass die zulaufende Flüssigkeit eine geringere Temperatur als die ablaufende Flüssigkeit ($T_{l,ein} < T_{l,ab}$) hat, wird mit dem Durchsatz der Wärmestrom $\dot{M}_I c_{p,I} (T_{l,ab} - T_{l,ein})$ abgeführt. Somit lautet gemäß Gleichung VII-8 die Wärmebilanz für den kontinuierlichen Betrieb:

$$(M_I c_{p,I} + M_B c_{p,B}) \frac{dT}{dt} = \dot{Q}_R - \dot{Q} - \dot{Q}_V - \dot{M}_I c_{p,I} (T_{l,ab} - T_{l,ein}) + P \quad (\text{VII-8})$$

mit

- \dot{M}_I Massenstrom des Reaktionsgemisches.
 $T_{l,ab}$ Temperatur im ablaufenden Reaktionsgemisch sowie
 $T_{l,ein}$ Temperatur im zulaufenden Reaktionsgemisch.

Befindet sich der Durchlaufmischer während des kontinuierlichen Betriebes im stationären Zustand ($dT/dt = 0$), dann reduziert sich Gleichung VII-8 auf

$$0 = \dot{Q}_R - \dot{Q} - \dot{Q}_V - \dot{M}_l c_{p,l} \cdot (T_{l,ab} - T_{l,ein}) + P \quad (\text{VII-9})$$

Bei isolierten Mischern ist zudem der Verlustwärmestrom klein gegenüber nicht isolierten Apparaten. In diesem Fall kann der Verlustwärmestrom vernachlässigt werden. Es ergibt sich die Gleichung VII-10 aus Gleichung VII-9 zu

$$0 = \dot{Q}_R - \dot{Q} - \dot{M}_l c_{p,l} \cdot (T_{l,ab} - T_{l,ein}) + P \quad \text{bzw.}$$

$$\dot{Q} = \dot{Q}_R - \dot{Q} - \dot{M}_l c_{p,l} \cdot (T_{l,ab} - T_{l,ein}) + P \quad (\text{VII-10})$$

Mit der Gleichung VII-10 ist somit der Wert der über die Behälterwand abzuführen- den Wärme ermittelbar. Ob der Wärmestrom tatsächlich abgeführt werden kann, ist abhängig von verschiedenen Faktoren (z.B. dem Wärmedurchgangskoeffizienten und der Wärmeaustauschfläche. Die Berechnungsgleichungen und relevante Gebrauchsformeln zur Berechnung des Wärmetransportes und des Wärmeüberganges im Mischer sind u.a. [41] zu entnehmen.

Der Aspekt des Beherrschens von exo- und endothermen Prozessen während des Mischprozesses durch Heizen bzw. Kühlen könnte ggf. Gegenstand weiterer Überlegungen bzw. Untersuchungen sein. Durch niedrigere Temperaturen während des Mischprozesses ist eine Senkung der Fließwiderstände und der Verfestigungszeiten von Dickstoffmischungen, bei denen stark exotherme Reaktionen auftreten, möglich. Havarien beim Anlagenbetrieb könnten vermieden werden.

VII.1.3 Systembedingte Abhängigkeiten

- **Bindemittel**

Für das Dickstoffverfahren sind der Mischprozess, die hydraulische Förderung sowie die sich anschließende Verfestigung der Gemische aus Aschen oder RGR – Produkten Voraussetzung. Deswegen muss bei Suspensionen, bei der die Selbstverfestigung nicht zu erwarten ist, z.B. MgO als Bindemittel zugesetzt werden.

Die Sorel- bzw. Magnesia zementbildung setzt mit einem ausgeprägten Anstieg der Viskosität erst nach einer gewissen „Totzeit“ ein, die von der MgO – Konzentration, der MgCl₂ – Konzentration des Dispersionsmittels und von der eingetragenen Scherarbeit abhängig ist. Als Zeitraum werden 120 Minuten, innerhalb derer ein Anwachsen des Fließwiderstandes durch das MgO – Bindemittel weitestgehend auszu-schließen ist, genannt.

So tritt erst mit einsetzender Reaktion eine extreme Viskositäts­erhöhung auf, so dass der Transportvorgang vorher abgeschlossen sein muss. In dem oben genannten Zeitraum ist ein gravierender Einfluss lediglich durch die zusätzliche Wirkung der Rauchgas­reinigung­produkte zu erwarten. Dagegen kann beim Einsatz der Klärschlamm­verbrennungs­asche ein zusätzlicher Einfluss ausgeschlossen werden, da der Stoff A hauptsächlich inerte stoffliche Eigenschaften aufweist.

Gemäß Literatur ist zur Verdeutlichung des Bindereinflusses auf das Fließverhalten der Quotient, der gemäß Gleichung VII-11 aus

$$\tau_{100} - \text{Standardmischung} / \tau_{100} - \text{Basismischung} \quad (\text{VII-11})$$

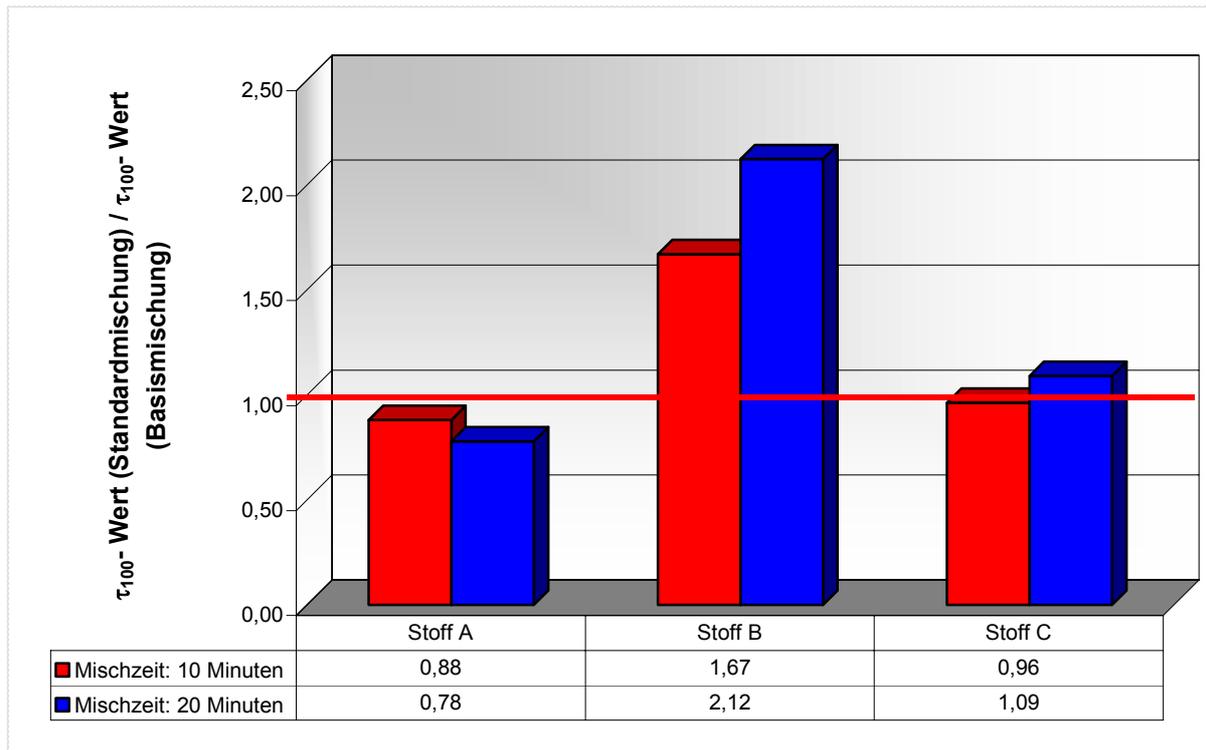
gebildet wird, heranzuziehen.

Für die Klärschlamm­verbrennungs­asche – Stoff A kann festgestellt werden: Trotz Zugabe des MgO – Bindemittels wird der Fließwiderstand mit zunehmender Mischzeit gemindert. Dies ist teilweise auf die thixotropen Eigenschaften des Materials zurückzuführen. Durch den mit zunehmender Scherzeit steigenden Strukturabbau wird der Fließwiderstand herabgesetzt. Zusätzlich wird auch mit steigender Temperatur die Viskosität bzw. der Fließwiderstand der Suspensionen mit dem Inertstoff Klärschlamm­verbrennungs­asche abnehmen (s. Grafik VI.13).

Weiterhin gilt, dass der Bindemittelzusatz hinsichtlich des Fließverhaltens vor allem über die Veränderung des Kornspektrums wirkt. D.h. die mittlere Partikelgröße wird verkleinert, aber das Partikelspektrum wird erweitert. Dieser Effekt wirkt sich ebenfalls mindernd auf den Fließwiderstand aus.

Dieses Phänomen sollte sich somit positiv auf die Rohrförderung auswirken. Der Nachweis wird im nachfolgenden Kap. VII.4 erbracht.

Für das RGRP der Anlage C nimmt während des ersten Mischabschnittes der Fließwiderstand leicht ab. Dies kann auf einen Strukturabbau durch Scherung zurückgeführt werden. Innerhalb des zweiten Mischabschnittes steigt der Fließwiderstand leicht an. Diese Anhebung des Fließwiderstandes kann durch geringfügig einsetzende Verfestigungsreaktionen während des Mischens ausgelöst worden sein oder ist durch Messabweichungen erklärbar.



Grafik VII.4: Bindereinfluss – Vergleich Standardmischung/ Basismischung

Generell kann zum Einfluss des Bindemittels MgO mit $q=10\%$ die Aussage getroffen werden, dass das Fließverhalten der Suspension mit den Stoffen A und C nur in sehr geringem Maße beeinflusst wird, wenn die für die Sorelzementbildung unabdingbaren Reaktionen noch nicht einsetzen.

Dagegen ergeben sich beim RGRP der Anlage B durch die Ansteifungsneigung der aktiven Phasen – insbesondere Portlandit größere Abweichungen. Die deutliche Anhebung des Fließwiderstandes ist einerseits auf die selbstverfestigenden Eigenschaften des Stoffes der Anlage B zurückzuführen. Andererseits werden die Abbindereaktionen durch die Bindemittelzugabe bereits während des Mischprozesses beschleunigt.

- **Scherungs- Zeit- Abhängigkeit**

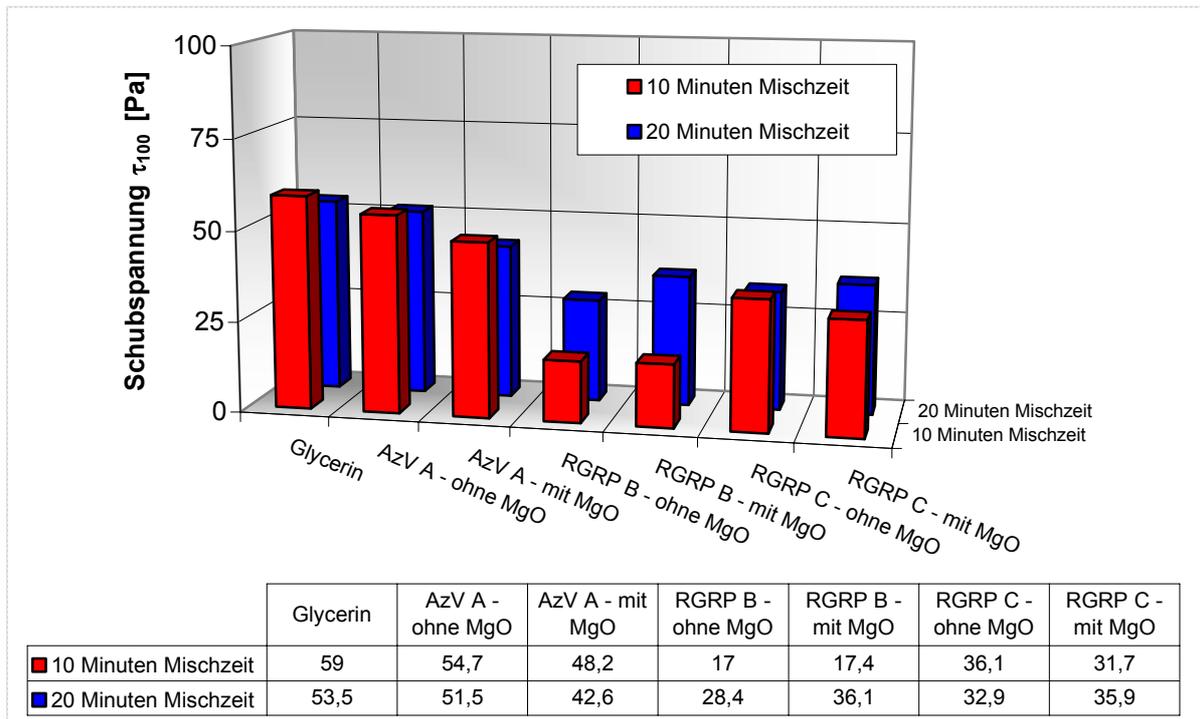
Zur Beschreibung der viskosen Eigenschaften der Dickstoffmischungen wird von einem Gleichgewichtsprozess nach thixotropem Strukturabbau ausgegangen. Ein solcher Quasi – Gleichgewichtsprozess konnte bei allen untersuchten Dickstoff – Mischungen nachgewiesen werden.

Aus der Praxis ist bekannt, dass die Dauer und die Intensität einer Scherbeanspruchung eine wichtige Rolle beim Misch- und Transportvorgang spielt.

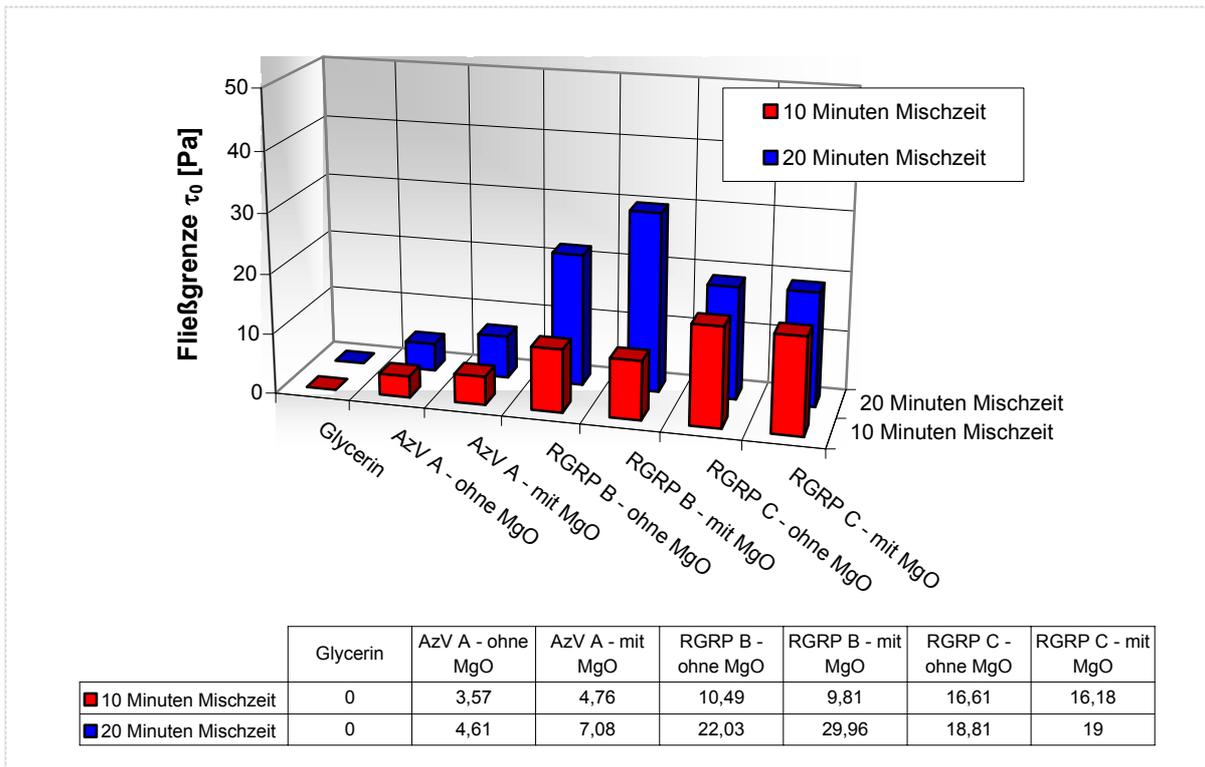
Durch die ständige Scherung wird die Ausbildung stabiler Strukturen verhindert, die bei Ruhe des Systems zu einer merklichen Ansteifung beitragen können. Dagegen sind auch Dickstoffsuspensionen bekannt, bei denen bereits während des Mischprozesses eine Ansteifungswirkung zu verzeichnen ist. Die ständige Scherung bewirkt

dabei eine Energiezufuhr zur Dickstoffmischung, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit von Verfestigungsreaktionen angehoben wird.

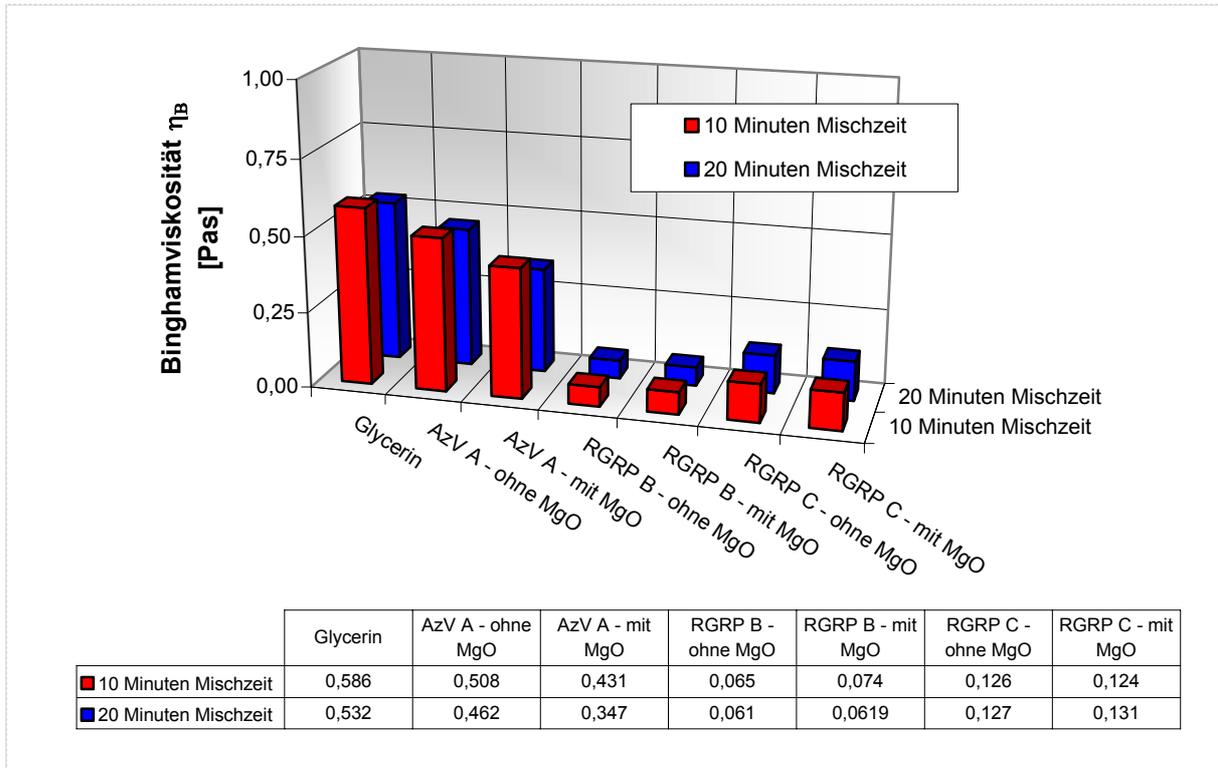
Zur Erfassung der oben genannten Erscheinungen wurde das Fließverhalten nach 10 bzw. 20 Minuten Mischzeit ermittelt und die τ_{100} -Werte der verschiedenen Suspensionen mit und ohne MgO- Bindemittelzugabe zum besseren Vergleich gegenübergestellt (Grafik VII.5). Ergänzend sind hierzu in den Grafiken VII.6a und b die aus den Fließkurven ermittelten rheologischen Parameter Binghamviskosität η_B und Mindestschubspannung τ_0 wiedergegeben. Diese Parameter sind Grundlage zur Prognostizierung des zu erwartenden Druckverlustgradienten an Hand des Fließgesetzes in Kap. VII.4.



Grafik VII.5: Vergleich – Einfluss der Mischzeit (10 und 20 Minuten) auf den viskosen Widerstand; Angabe der τ_{100} -Werte



Grafik VII.6a: Binghamparameter τ_0 nach 10 und 20 Minuten Mischzeit



Grafik VII.6b: Binghamparameter η_B nach 10 und 20 Minuten Mischzeit

Für die Klärschlammverbrennungsasche der Anlage A kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Mischzeit der Fließwiderstand in der Basismischung sowie in der Standardmischung abnimmt. Durch die ständige Scherung wird in diesem Solid – Fluid – System die Ausbildung stabiler Strukturen verhindert.

Dagegen zeigt das Material der Anlage B eine deutliche Zeitabhängigkeit. Eine Verlängerung der Mischzeit um 10 Minuten trägt zu einem Anwachsen des viskosen Widerstandes (τ_{100} -werte) um ca. 70 % bei. Die Ansteifungsneigung kann hier auch ohne MgO – Bindemittelzugabe stattfinden, da das RGRP der Anlage B – wie in Kap. VI.3 (Verfestigung) beschrieben, über genügend Potential verfügt, in der Basismischung selbstverfestigend zu wirken.

Für Stoffe mit quasi sofortiger Reaktion (exotherm) und wirksam beim Mischprozess gilt: Werden vor dem hydraulischen Rohrleitungstransport die Mischzeiten verlängert – z.B. durch weiteres Rühren einer Suspension in einem Vorlagebehälter – kann der Fließwiderstand erheblich zunehmen (s. Kap VII.3: Druckverlustberechnung der Rohrströmung).

Für das Material der Anlage C zeigt sich in der Basismischung eine Abnahme des Fließwiderstandes mit zunehmender Mischdauer. Die Abnahme resultiert z.B. aus der Zerschneidung stabiler Strukturen in Form von Agglomeraten. Dagegen nimmt in der Standardmischung der Fließwiderstand mit zunehmender Mischzeit geringfügig zu, da durch die Bindemittelzugabe erste Verfestigungsreaktionen einsetzen können.

Prozessabhängigkeit

Die Verfestigungszeit des Dickstoffes ist bekanntermaßen abhängig von Prozessgrößen wie der Mischungsgüte, die durch die Scherintensität und die Scherdauer gekennzeichnet ist. Am Beispiel des Dickstoffes BF2/MgO 1/Q konnte in [45] der Nachweis erbracht werden, dass ein intensiveres Mischen die Verfestigungszeit verkürzt. Im Vergleich zum manuellen Anmischen per Hand nimmt die Verfestigungsdauer von Dickstoffen, die mit einem Kneiter erzeugt worden sind, um 25 Stunden ab.

Beispielhaft wurde für die Suspension C/MgO/Q¹⁾ ein Vergleich der Verfestigungszeiten einer manuell hergestellten Probe mit einer im Technikumsmischer erzeugten Probe durchgeführt. Die Verkürzung der Abbindedauer um 50 Stunden ist beträchtlich. Dieser Effekt ist auf partielle Temperaturerhöhungen, die durch das intensive Scheren hervorgerufen werden, zurückzuführen.

¹⁾ „Q“- Lösung bzw. MgCl₂- reiche Lösung

VII.2 Mischprozess - Leistungscharakteristik

Um einen optimierten Mischprozess zu ermöglichen, sind Konzeption und Fahrweise des Mischapparates dem jeweiligen Mischproblem anzupassen. Bei der Konfiguration sind eine Vielzahl unterschiedlicher Parameter zu berücksichtigen. Zur Bewertung und als Grundlage einer weiteren Modellierung / Maßstabsübertragung ist daher die Leistungscharakteristik eingesetzt worden. Diese charakteristische Kennlinie der Leistungsaufnahme stellt unter Verwendung der Newton- und Reynolds-Zahl in dimensionsloser Form das Verhältnis der eingetragenen Leistung zum induzierten Strömungsfeld dar [105]. Unter der Voraussetzung geometrischer Ähnlichkeit und in diesem Falle binghamischen Fließverhaltens des Mischgutes wird durch jeweils einen Kurvenverlauf (s. Gleichung V-8.: $Ne=f(Re)$) das Verhalten unterschiedlicher Maßstäbe und Stoffsysteme repräsentiert.

Im Rahmen von experimentellen Ermittlungen und Modellierungen des Strömungszustandes zeigten verschiedene Autoren wie u.a. [84, 105], dass für eine Vielzahl von Suspensionen außerhalb des unmittelbaren Rührerbereiches die Schwankungsgeschwindigkeit u'

$$u' \sim (n d^2 / V^{1/3}) = n d^2 / (D^2 H)^{1/3} \quad (\text{VII-12})$$

beträgt. Der Turbulenzgrad in einer Suspension ist laut o.g. Literatur maßstabsunabhängig.

Mit der Aussage, dass $P/V = \text{idem}$ als überschlägige Maßstabsübertragungsregel gilt [105], folgt mit der Gleichung VII-12 der Zusammenhang

$$P/V = n^3 d^5 / (D^2 H) \quad (\text{VII-13})$$

bzw. Gleichung VII-14, sofern die dritte Wurzel aus P/V gezogen wird, zu:

$$n d^{5/3} / (D^2 H)^{1/3} = n d^{1,67} / (D^2 H)^{1/3} \quad (\text{VII-14})$$

Es bedeuten:

u'	<i>Schwankungsgeschwindigkeit,</i>
V	<i>Suspensionsvolumen,</i>
d	<i>Rührerdurchmesser,</i>
n	<i>Rührerdrehzahl,</i>
H	<i>Füllhöhe und</i>
D	<i>Behälterdurchmesser.</i>

Dieser Ausdruck ist dem in Gleichung VII-12 recht nahe. Daher kann gefolgert werden, dass sich bei $P/V = \text{idem}$ in verschiedenen großen Behältern in etwa die gleichen lokalen Strömungsgeschwindigkeiten einstellen werden.

Im Rahmen der Versuche mit der Klärschlammverbrennungsasche ist die Reynolds-Kennzahl einerseits durch direkte Änderung der kinematischen Viskosität (Standardmischung), andererseits durch die Änderung der Umfangsgeschwindigkeit des Mischwerkzeuges (Basismischung) variiert worden. Beide Vorgehensweisen machen keinen Unterschied, da es nach [105] völlig gleichgültig ist, auf welche Weise eine relevante Kennzahl geändert wird. Dies belegt, dass es sich bei der Darstellung eines technischen Sachverhaltes im dimensionslosen Raum um eine maßstabsinvariante Darstellung handelt. D.h.: Nach der Modelltheorie sind zwei Vorgänge dann einander ähnlich, wenn sie sich in geometrisch ähnlichen Räumen abspielen und alle Kennzahlen, die den Vorgang beschreiben, gleiche Zahlenwerte haben.

In den nachfolgenden Grafiken VII.7 bis VII.10 sind die Ergebnisse der Untersuchungen der verschiedenen Suspensionen an Hand ihrer jeweiligen Leistungskennlinie wiedergegeben.

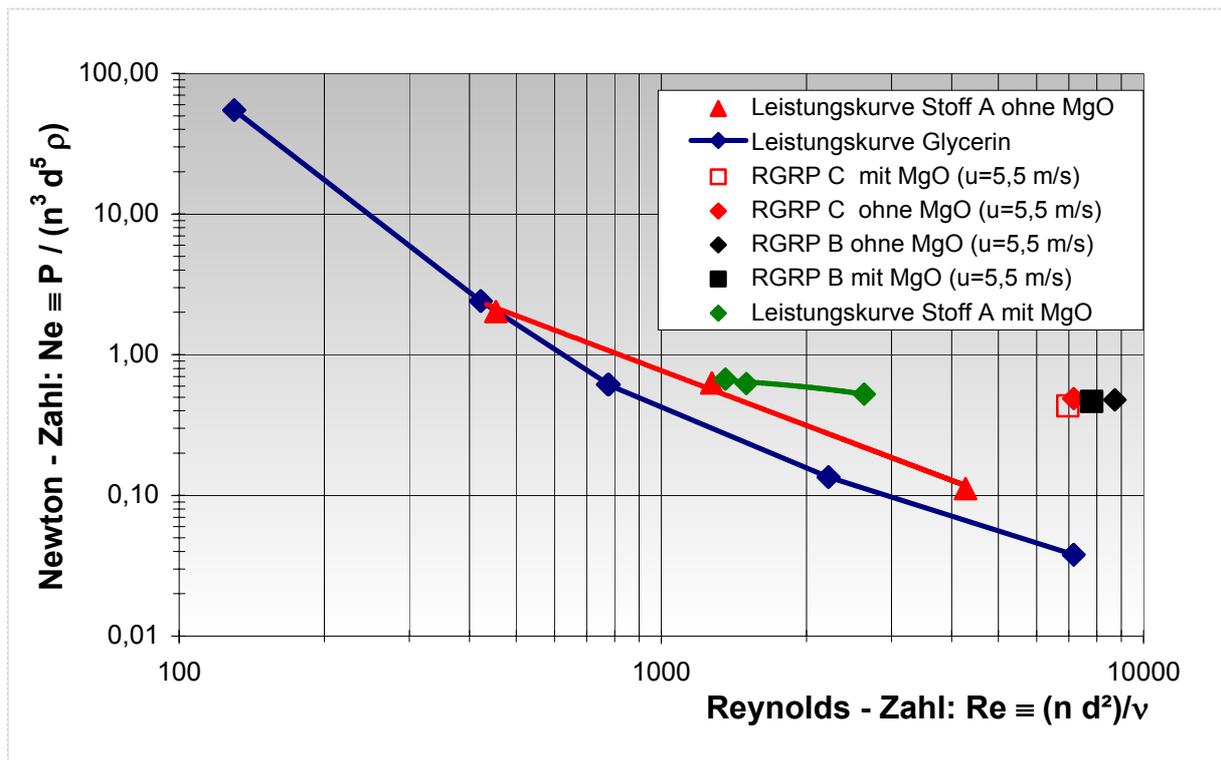
Dabei wurde die Reynolds-Zahl Re für die Suspensionen aus den Stoffen A, B und C mit der jeweiligen Binghamviskosität η_B gemäß Gleichung V-15 (s. Kap. V.1) berechnet.

Mit den ermittelten Leistungscharakteristiken ist es möglich, die Leistungsaufnahme anderer Baugrößen des Mischwerkzeuges ähnlicher Geometrie zu berechnen. Mit der gemessenen Viskosität η , der Dichte ρ der Suspension sowie dem Durchmesser d des Mischwerkzeuges (Großausführung) wird die Reynoldszahl bestimmt. Mit der Reynolds – Zahl ermittelt man dann die Newtonzahl $Ne = f(Re)$ aus den nachfolgenden Diagrammen und berechnet abschließend die Leistung mit Gleichung V-5 [75].

Im Einzelnen sind in den nachfolgenden Grafiken die Untersuchungsergebnisse:

- des Vergleichsstoffs Glycerin sowie des Stoffes A (Basismischung) bei Variation der Umfangsgeschwindigkeit u in den Schritten $u = 3,3; 5,5$ und $11,0$ m/s sowie
- der Standardmischungen vom Stoff A bei Variation der Konzentration c_R in den Stufen $c_R = 0,26, 0,30$ und $0,32$

wiedergegeben. Die Ergebnisse werden zudem getrennt nach den beiden Mischabschnitten I und II angegeben. Außerdem sind in den Grafiken VII.7 und VII.10 neben den Kennlinien „Glycerin“ und des Stoffes der Anlage A die Ergebnisse der Versuche mit den beiden RGR - Produkten B und C der Suspendierprozesse mit und ohne MgO- Bindemittelzugabe eingefügt worden.



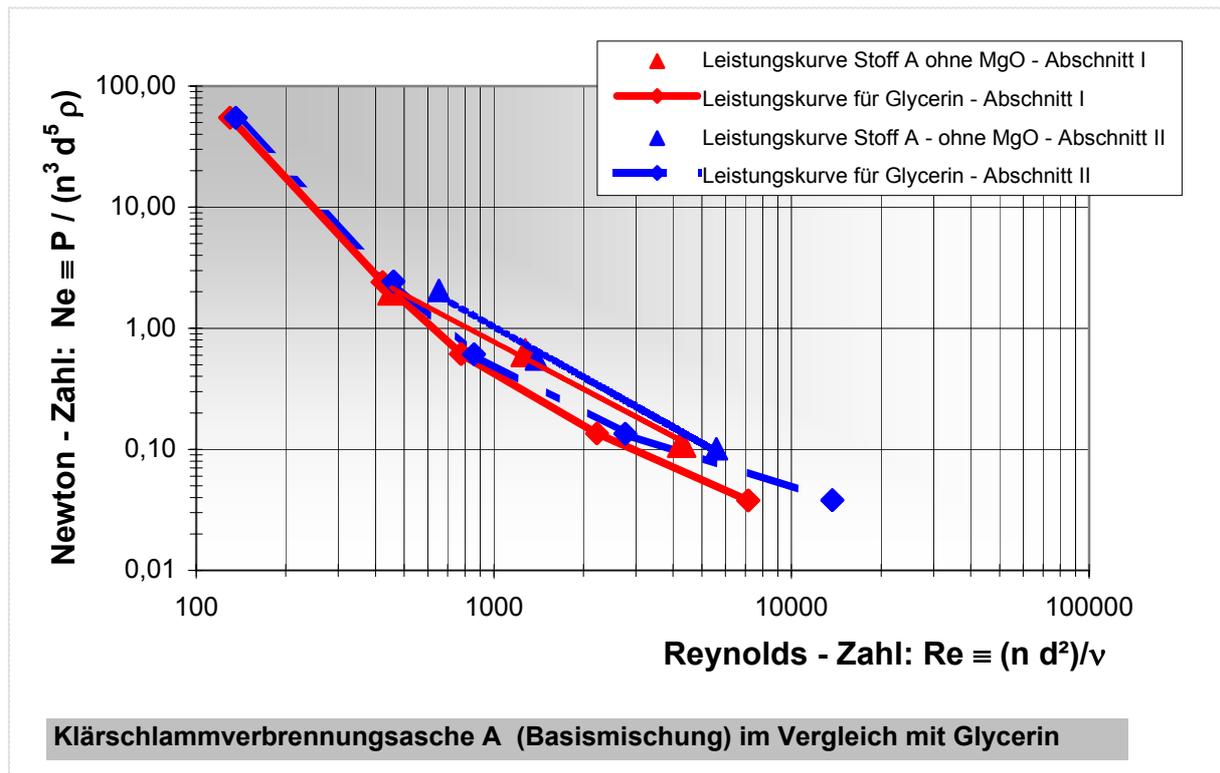
Grafik VII.7 Leistungscharakteristiken des Technikums –Mischers FML für Glycerin sowie Stoffe A, B und C ; Mischzeit: 10 Minuten

Die Kennlinien der untersuchten Suspensionen unterscheiden sich vorrangig auf Grund der unterschiedlichen Viskositäten in ihrer Lage und in ihrem Kurvenverlauf voneinander.

Mit höherem Energieeintrag nimmt zwangsläufig die Temperatur der Mischung zu; aber die Viskosität der jeweiligen Suspension wird vermindert.

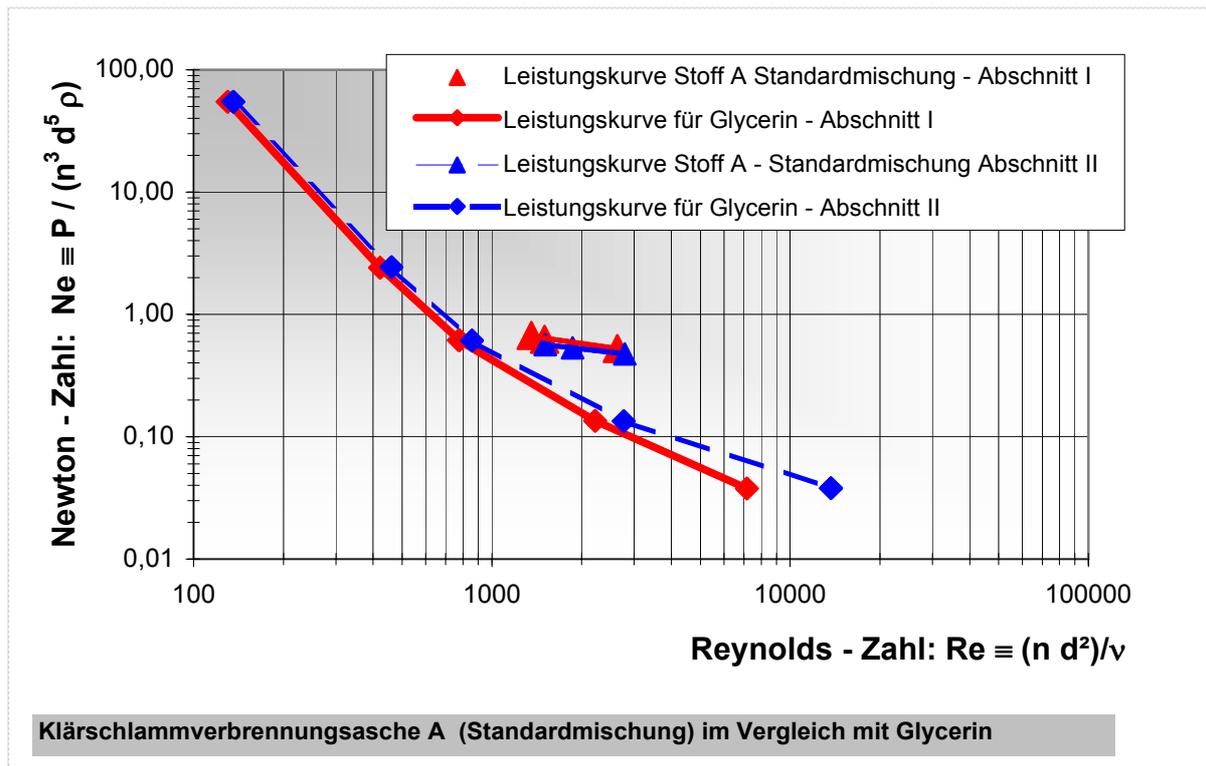
Im Vergleich zu dem inerten Stoff Klärschlammverbrennungsgasche A mit c_R von 0,3 wird bei den untersuchten Betriebspunkten für die Stoffe der Anlagen B und C eine stärkere Strömung im Bereich großer Reynolds-Zahlen (Re zwischen 7000 bis ca. 9000) induziert. Bei diesen Mischungen kommt es bereits während der Einarbeitungsphase des Mischprozesses zu Löslichkeitserscheinungen. Darum wird die Viskosität während des Mischens zunächst deutlich abnehmen.

Um den Einfluss der Mischzeit auf die Leistungscharakteristik darzustellen, werden nachfolgend in den Grafiken VII.7 und VII.8 die Kennlinien der Mischabschnitte I und II der Basismischung bzw. der Standardmischung gegenübergestellt.



Grafik VII.8 Leistungscharakteristiken des Technikums –Mischers FML 10 nach 10 und 20 Minuten Mischdauer (Abschnitte I und II)

Die nach dem Mischabschnitt II ermittelten Leistungskennlinien für Glycerin bzw. der Klärschlammverbrennungsasche A verschieben sich parallel zur y-Achse in Richtung höherer Reynolds – Zahlen. Ursache ist hierfür die Temperaturzunahme, mit der für die jeweilige Suspension die Viskosität abfällt. Dadurch nimmt für den jeweiligen Betriebspunkt die in der Mischung erzeugte Strömung bei jeweils annähernd unveränderter Newtonzahl zu.



Grafik VII.9 Leistungscharakteristiken des Technikums –Mischers FML 10 nach 10 und 20 Minuten Mischdauer (Abschnitte I und II)

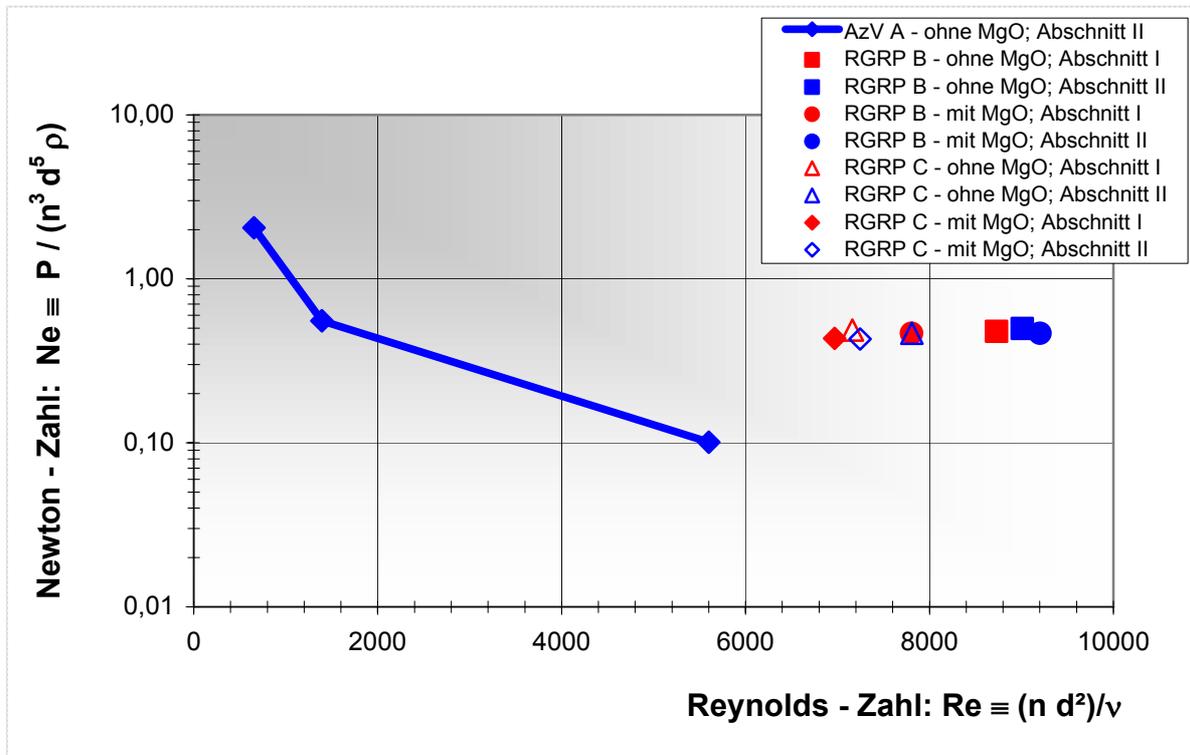
In der Grafik VII.9 sind für die Suspensionen der Standardmischung mit dem Stoff der Anlage A die Leistungscharakteristiken wiedergegeben. Für Suspensionen mit MgO- Bindemittel ergibt sich für den Mischabschnitt II gegenüber dem Mischabschnitt I eine geringfügige Verschiebung in Richtung höherer Reynolds – Zahlen parallel zur y - Achse. Diese Erscheinung ist ebenso wie bei der Basismischung auf die scheinbare Thixotropie der Suspension zurückzuführen. Mit zunehmender Mischzeit bzw. fortschreitender Scherung werden Strukturen weiter abgebaut.

Ein Anstieg der wirksamen Mischleistung mit zunehmender Mischzeit kann nicht festgestellt werden. Damit zeigt sich, dass sich das MgO – Bindemittel im betrachteten Mischzeitraum von 20 Minuten annähernd unwirksam im Solid – Fluid –System Dickstoff verhält.

In der Grafik VII.10 sind die Ergebnisse der Mischversuche für die RGR – Produkte der Anlagen B und C für den Betriebspunkt bei $u = 5,5$ m/s wiedergegeben.

Für den Stoff B sind in der Basismischung Dickstoff mit der Darstellungsart „Leistungscharakteristik“ keine signifikanten Änderungen nachweisbar. Dagegen nimmt für die Standardmischung die berechnete Reynolds- Zahl um ca. 15% bei Verdopplung der Mischzeit und gleichbleibender Newton - Zahl zu.

Für den Stoff der Anlage C (Basis- und Standardmischung) kann mit zunehmender Mischzeit ein Anstieg der Reynolds – Zahl festgestellt werden. Die Erhöhung der Turbulenzen in der Suspension ist für beide RGR – Produkte auf die einsetzenden Löseprozesse im jeweiligen Solid – Fluid – System zurückzuführen.



Grafik VII.10 Leistungskarakteristiken des Technikums –Mischers FML 10 Stoffe B und C im Detail

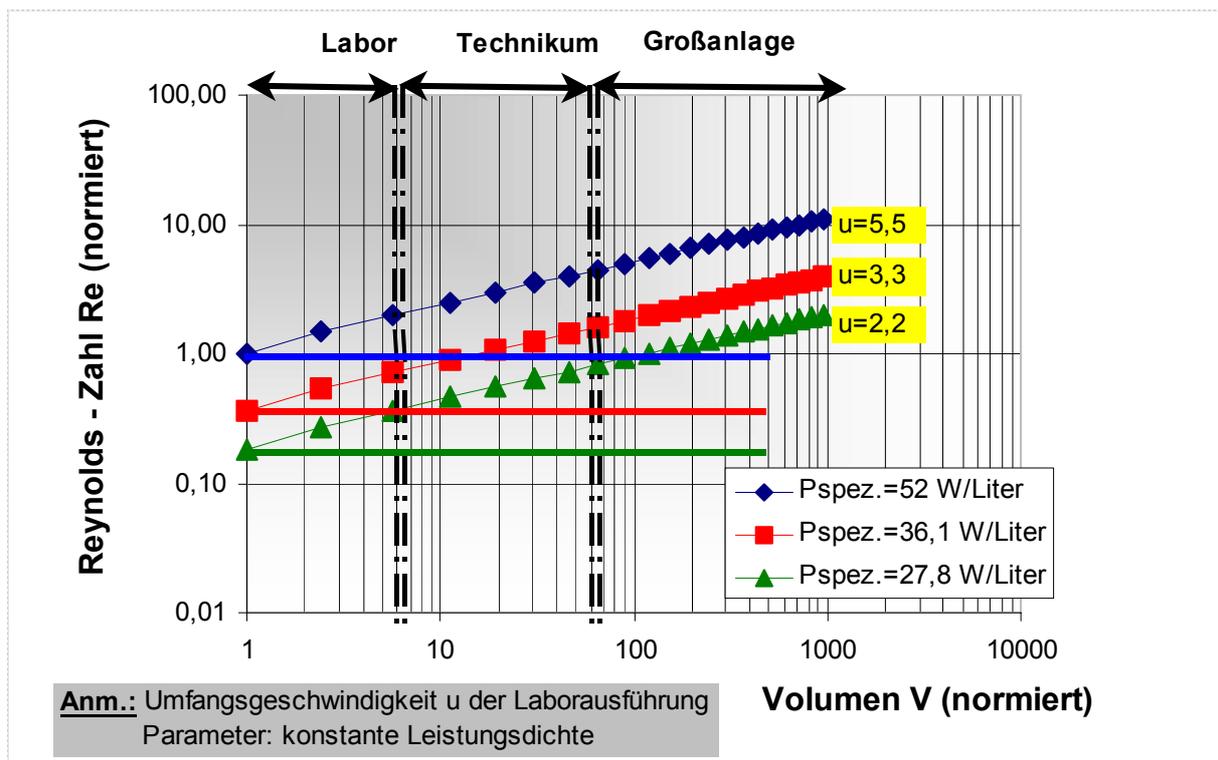
Eine Aussage über die Auswirkungen des Mischprozesses auf den hydraulischen Rohrleitungstransport lässt sich aus dieser Darstellungsform nicht ableiten. Deswegen werden für die betrachteten Dickstoffsuspensionen (Einsatzstoffe: Klärschlammverbrennungsasche und RGR – Produkte) in Kap. VII.4 die Druckverluste der Rohrströmung prognostiziert.

VII.3 Mischprozess - Maßstabsübertragung

In der Literatur wird als ein guter Kompromiss für viele Scale – up – Aufgaben das Büche – Theorem, nach dem die volumenspezifische Leistung P/V konstant gehalten wird, angegeben [104].

In Grafik VII.11 sind auf dieser Basis die charakteristischen Werte beispielhaft für den Mischprozess mit der Klärschlammverbrennungasche der Anlage A (Basismischung) zusammengefasst. Diese Ergebnisse sind auch auf die Standardmischung übertragbar. Der Nachweis, dass sich das MgO – Bindemittel quasi inert in diesen Dickstoffsuspensionen verhält, wurde bereits erbracht (s. Kap. VII.1: Systembedingte Abhängigkeiten).

In dieser Darstellung wird beispielhaft die Entwicklung der Reynolds – Zahl Re in Abhängigkeit vom Reaktorvolumen in normierter Form aufgetragen. Parameter ist jeweils eine konstante Leistungsdichte, die über die Änderung der Umfangsgeschwindigkeit u des Mischwerkzeuges eingestellt wurde. In den Basiswert 1 (normiertes Volumen) der Laborausführung geht ein Netto-Volumen von 5 l ein. Zur Berechnung der normierten Reynolds-Zahl werden als Basiswerte die Daten des Mischversuches mit einer Umfangsgeschwindigkeit von $u=5,5$ m/s berücksichtigt. Bei den eingetragenen Bereichen Labor, Technikum sowie Großanlage handelt es sich jeweils um ungefähre Angaben.



Grafik VII.11: Reynolds – Zahl als Funktion des Reaktorvolumens in normierter Form für die Basismischung mit Stoff A [104];

Mit dieser Auftragsung ist es möglich, den Leistungsbedarf für Großanlagen beim Dickstoffversatz in erster Näherung direkt zu ermitteln. Im ersten Schritt wird dazu das erforderliche Volumen der Hauptausführung festgelegt. Anschließend erfolgt die Auswahl eines Betriebszustandes für den Mischprozess, der im Labor die Anforderungen an die Suspensionseigenschaften (u.a. Fließverhalten, Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungstransport) erfüllt. Durch Multiplikation der spezifischen Mischleistung mit dem Volumen der Hauptausführung kann die erforderliche wirksame Mischleistung der zu verarbeitenden Dickstoff – Suspension abgeschätzt werden.

Mit dieser Auftragsungsmethode wird verdeutlicht, dass das Büche – Theorem nur als ein Kompromiss aufgefasst werden kann. Mit Ausnahme der Leistungsdichte ändern sich bei der Vergrößerung neben der Reynolds – Zahl weitere Parameter: u.a. α/D für die Wärmeübertragung sowie die Umfangsgeschwindigkeit u der auszulegenden Technikums- bzw. Großanlage, die in diesem Diagramm nicht berücksichtigt worden sind.

Ein Vergleich der vorliegenden Mischerdaten der Dickstoffanlage Unterbreizbach ergibt, dass mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten plausible Maßstabsvergrößerungen erzielt werden können. Für eine endgültige Dimensionierung ist neben den zu verarbeitenden Aschen bzw. RGR – Produkten die geometrische Ähnlichkeit beim Scale – up vom Modell zur Großanlage zu berücksichtigen.

VII.4 Mischprozess - Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungstransport

VII.4.1 Rohrleitungsdruckverlust

Um die Auswirkungen des Mischprozesses auf den anschließenden hydraulischen Rohrleitungstransport abschätzen zu können, ist die Prognostizierung des zu erwartenden Rohrleitungsdruckverlustes erforderlich.

Zur Veranschaulichung der Umsetzung der Druckverlustberechnung in der Praxis ist in der Abbildung VII.2 das Bewertungsprinzip der Dickstoffherstellung in Anlehnung an [61] wiedergegeben. Die grafische Darstellung veranschaulicht exemplarisch den Zusammenhang zwischen dem Druckverlustgradienten $\Delta p/L$ und dem Feststoffanteil eines Dickstoffes aus der Versatzanlage Unterbreizbach. Im Detail lässt sich das Verfahrensprinzip der Dickstoffherstellung in Unterbreizbach wie folgt beschreiben [88, 89]:

Der Mischprozess ist bei dieser Dickstoffanlage für den kontinuierlichen Prozess ausgelegt und die Mischtrommel horizontal angeordnet. Nach einer bestimmten Verweilzeit der Suspension im Durchlaufmischer wird der erzeugte Dickstoff rheologisch bewertet. Dabei werden die erforderlichen rheologischen Parameter Fließgrenze τ_0 und die Binghamviskosität η_B mit einem Quarzviskosimeter ermittelt. Mit dem Fließgesetz gemäß Gleichung IV-5 kann dann der für den hydraulischen Transport zu erwartende Druckverlustgradient prognostiziert werden. Sofern der ermittelte Druckver-

lust in der Abbildung VII.2 in dem zu entnehmenden Bereich liegt, ist die Pumpbarkeit und die nachfolgende Verfestigung gewährleistet. Dieser Bereich ist für jede zu verwendende Stoffart durch entsprechende Vorversuche zu bestimmen.

Sofern erforderlich, kann der Suspension zusätzlich Flüssigkeit zudosiert werden, damit der erforderliche Druckverlustgradient eingehalten werden kann.

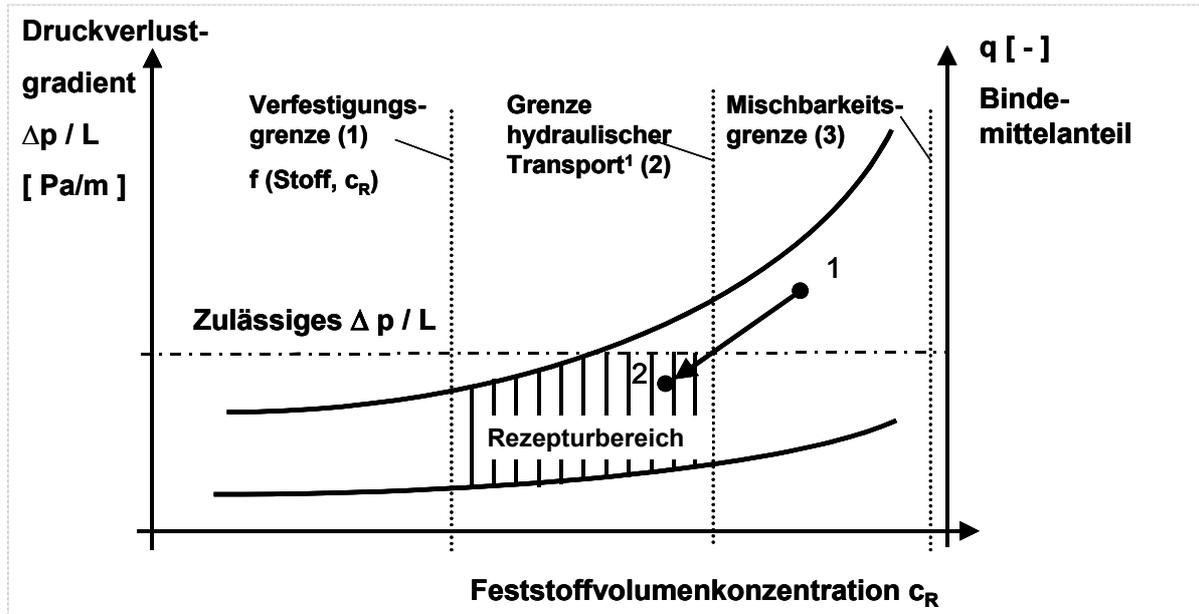


Abb. VII.2: Bewertungsprinzip der Dickstoffherstellung in Anlehnung an [61]

VII.4.2 Druckverlustberechnung der Rohrströmung

Zur Berechnung des Druckverlustes der Rohrströmung wird gemäß [45] vom Kräftegleichgewicht

$$\Delta p/L = 2 \left(\frac{\tau_w}{r} \right) \tag{VII-15}$$

ausgegangen.

Mit der Fließkurve für die Dispersion

$$\tau = f \left(\frac{dw}{dr} \right) \tag{VII-16}$$

¹⁾ Die Grenze der Förderbarkeit der Suspension wird hier durch die Anlagenkomponenten (Pumpen, Rohrleitungen) bestimmt.

erhält man nach Integration die Funktion

$$\Delta p/L = f(w) \quad (\text{VII-17})$$

Da die untersuchten Dickstoffe im betrachteten Feststoffkonzentrationsbereich mit guter Näherung durch das oben angegebene Bingham – Modell mit den Parametern Fließgrenze τ_0 und Binghamviskosität η_B beschrieben werden können (s. auch Kap. IV.4 – Rheologische Eigenschaften), wird das rheologische Modell nach Bingham gemäß Gleichung IV-5 angewendet. Somit ergibt sich folgende Berechnungsgleichung für den Druckverlust:

$$\Delta p_V / L = 8 \eta_B \left[\frac{w}{R^2 B} \right] \quad (\text{VII-18})$$

Für die Abkürzung B gilt:

$$B = 1 - 4/3 b + 1/3 b^4 \quad (\text{VII-19})$$

mit

$$b = \tau_0 / \tau_w = r_0 / R \quad (\text{VII-20})$$

Es bedeuten:

$\Delta p / L$	<i>Druckverlustgradient bzw. Druckabfall über einen Rohrleitungsabschnitt,</i>
τ, τ_0	<i>Schubspannung, Fließgrenze,</i>
η_B	<i>Binghamviskosität,</i>
v bzw. w	<i>Strömungsgeschwindigkeit,</i>
R	<i>Rohrradius und</i>
W	<i>Wand.</i>

Für das Bingham – Modell können auch die Hagen-Kennzahl Ha_B (Bingham- Fluid) und die Bingham- Kennzahl Bi zur Druckverlustberechnung herangezogen werden.

Sowohl mit den Gleichungen VII-19 und 20 als auch mit den Kennzahlen Ha_B und Bi ist die Notwendigkeit einer iterativen Berechnung erforderlich. Der Lösungsweg ist dem Verzeichnis der Gleichungssysteme zu entnehmen. Weiterhin ist für die Gültigkeit der oben angegebenen Berechnungsgleichungen die Einhaltung der Bedingung $Re < 2300$ mit

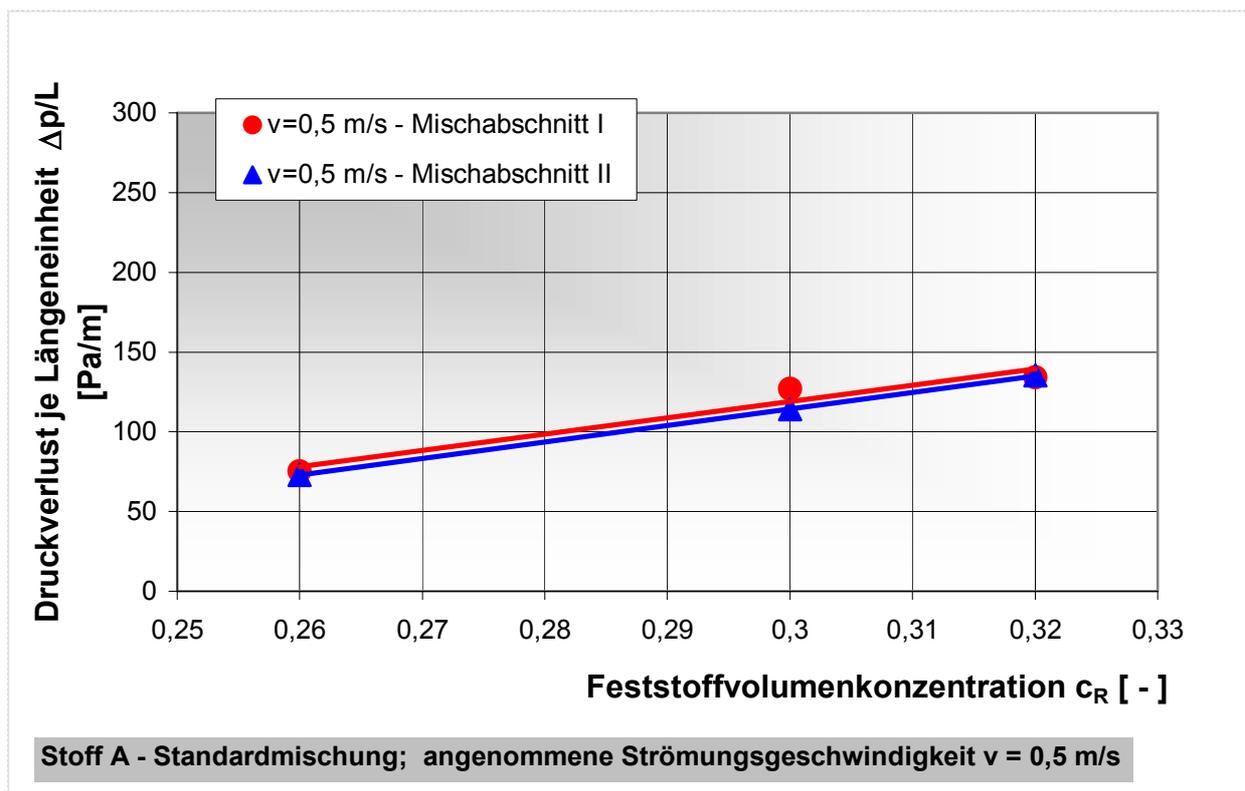
$$Re = \left(\frac{\rho D w}{\eta_B} \right) B \quad \text{Gl. VII.21}$$

Voraussetzung.

Auswirkungen der Feststoffvolumenkonzentration c_R – Stoff A

Die Abhängigkeit des Druckverlustgradienten vom Feststoffgehalt kann empirisch beschrieben werden und ist in der Grafik VII.12 beispielhaft für den Stoff der Anlage A (Standardmischung) im Rahmen der Laborversuche wiedergegeben.

Während des Betriebes der Dickstoffanlage in Unterbreizbach wurde die Anlage je nach hergestellter Dickstoffsuspension mit Volumenströmen im Bereich von ca. 20,4 bis 25 m³/h betrieben. Dieser Förderstrom entspricht in etwa einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit $v \approx 0,5$ m/s. Der Durchmesser der Rohrleitung ist mit $d_i = 0,125$ m berücksichtigt worden.



Grafik VII.12: Druckverlust in Abhängigkeit der Feststoffvolumenkonzentration c_R ; Mischzeiten: 10 und 20 Minuten (Abschnitt I und II) .

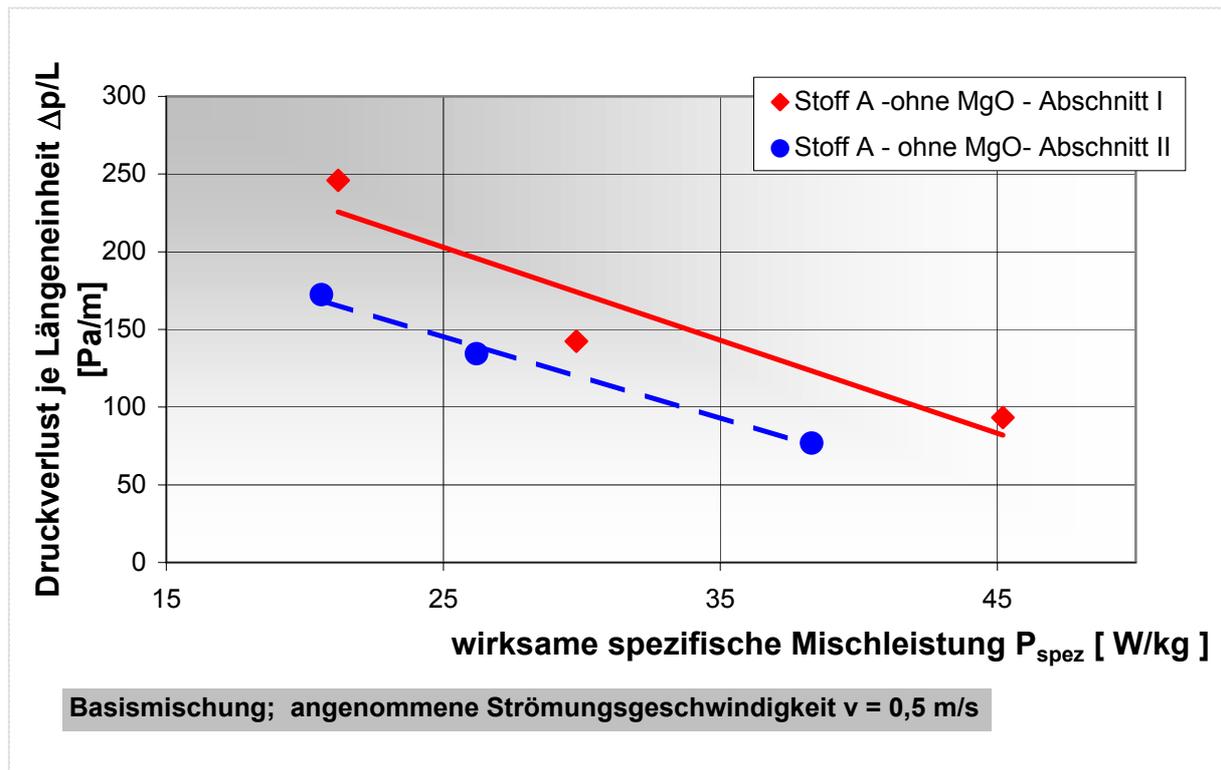
Die Abhängigkeit des Druckverlustes von der Feststoffvolumenkonzentration im Bereich von $c_R = 0,26$ bis 0,32 für den Stoff der Anlage A kann durch eine Geradengleichung approximiert werden.

Die Geraden für beide Mischabschnitte sind nahezu deckungsgleich. Es gilt, dass eine Verdopplung der Mischzeit eine geringfügige Senkung des Druckverlustes für den jeweiligen Betriebszustand bewirkt.

Auswirkungen der wirksamen spezifischen Mischleistung – Stoff A

In der Grafik VII.13 ist beispielhaft der Druckverlust in Abhängigkeit der spezifischen Mischleistung für die Basismischung der Anlage A ($c_R = 0,3$) wiedergegeben. Berücksichtigt worden ist ebenfalls der Einfluss der Mischzeit auf den hydraulischen Rohrleitungstransport.

Durch eine Anhebung der wirksamen spezifischen Mischleistung von 35%, kann der berechnete Rohrleitungsdruckverlust um ca. 20 % abgesenkt werden. Deutlicher ist der Zeiteinfluss auf den hydraulischen Rohrleitungstransport. Die Verdopplung der Mischzeit von 10 auf 20 Minuten bewirkt eine Senkung des Druckverlustes um nahezu 40%.



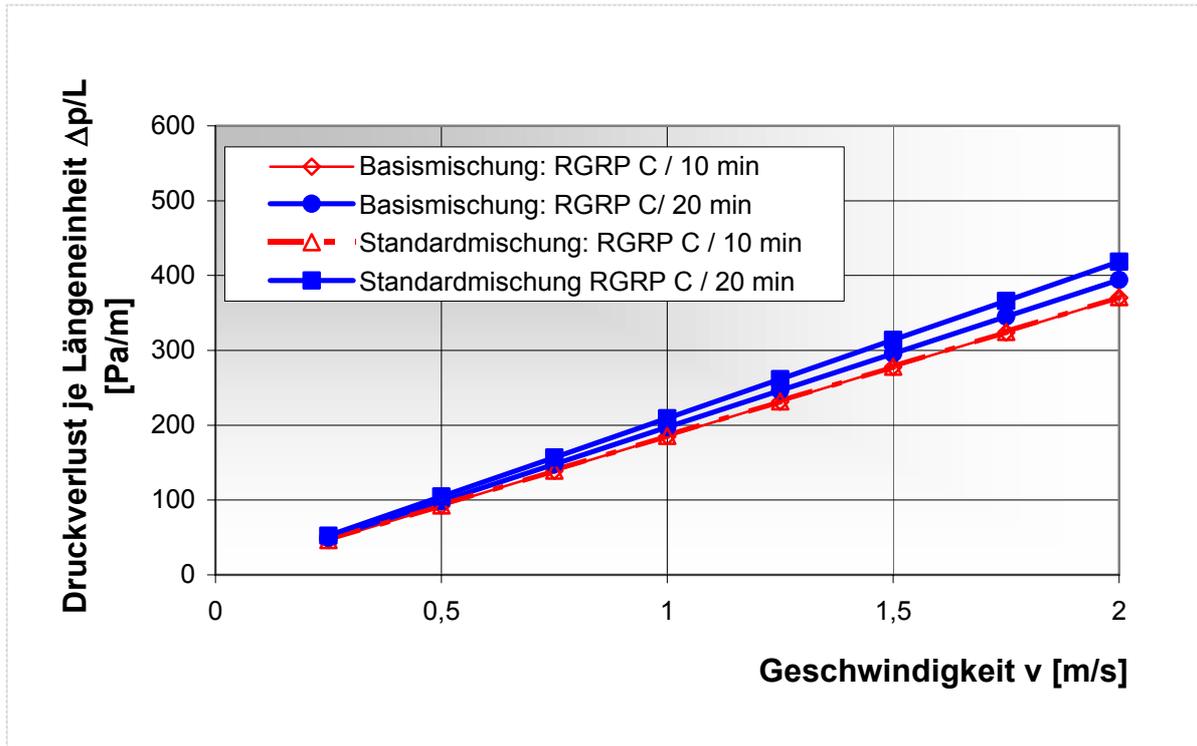
Grafik VII.13 Druckverlust in Abhängigkeit der wirksamen Mischleistung (spezifisch) – Stoff der Anlage A – Basismischung mit $c_R = 0,3$

Um den Einfluss des Systemverhaltens der untersuchten RGR – Produkte abschätzen zu können, sind in den Grafiken VII.14 und 15 der Druckverlust in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit für die Suspensionen Basis- und Standardmischung wiedergegeben. Der Zeiteinfluss ist durch die ermittelten Binghampparameter nach 10 bzw. 20 Minuten Mischzeit berücksichtigt.

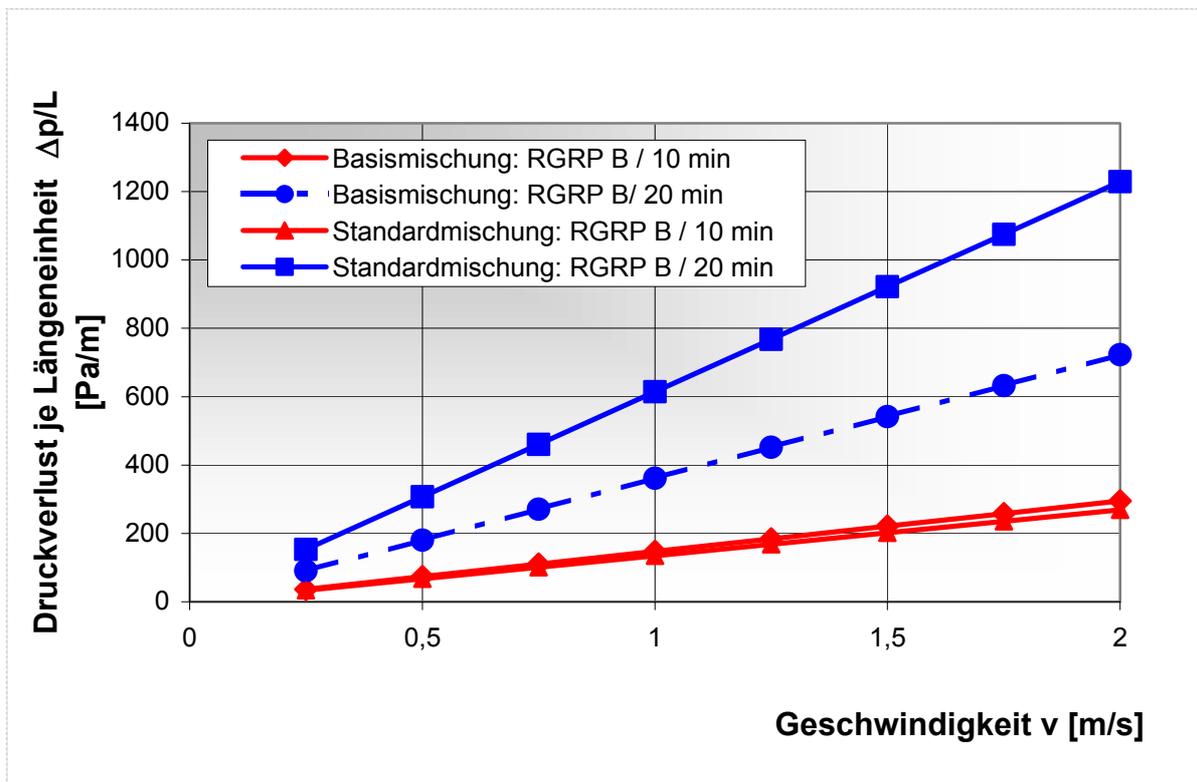
Auswirkungen Zeitverhalten RGRP

Suspensionen der Anlage B zeigen sowohl in der Basismischung als auch in der Standardmischung eine deutliche Zeitabhängigkeit bei durchgehender Scherung. Während für die Suspension ohne MgO- Bindemittel eine Verdreifachung des Druckverlustes nach Beendigung des zweiten Mischabschnittes nachgewiesen werden konnte, hat sich für die Standardmischung der Druckverlust verfünffacht. Bei dieser Suspension kommt es zunächst in der ersten Einarbeitungsphase des Mischprozesses zu Löslichkeiterscheinungen. Daher wird im Vergleich zu dem Stoff der Anlage A (quasi inert) die Viskosität deutlich abnehmen. Im weiteren Verlauf des Mischprozesses setzen erste Umbildungen in der Suspension ein. Bei den ablaufenden Gel- und Hydratbildungen werden Wassermoleküle im oder am Feststoff immobilisiert. Dadurch wird im weiteren Verlauf der Dickstoffkonditionierung der Feststoffvolumenanteil wieder erhöht und der Fließwiderstand der Suspension angehoben. Dieser Effekt ist z.B. beim weiteren Scheren in einem Vorlagebehälter zu berücksichtigen, da die Anhebung des Fließwiderstandes durch chemische Reaktion zu einer beträchtlichen Einschränkung der zur Verfügung stehenden Transportzeit führen kann.

Dagegen ist für den Stoff der Anlage C nur ein sehr geringer Zeiteinfluss feststellbar. Trotz erheblichen Temperaturanstieg würden die nach Anmischung sofort ermittelten Modellparameter über eine Transportzeit von ca. eine Stunde ausreichen. Dies zeigt, dass eine deutliche Temperaturzunahme nicht zwangsläufig zu einer erheblichen Erhöhung des Fließwiderstandes führen muss.



Grafik VII.14: Berechnete Rohrleitungskennlinien (NW 125) in Abhängigkeit von der Mischzeit – Stoff der Anlage



Grafik VII.15: Berechnete Rohrleitungskennlinien (NW 125) in Abhängigkeit von der Mischzeit; Stoff der Anlage B

VIII Zusammenfassung

Basierend auf den Erfahrungen und Erkenntnissen des derzeitigen Anlagenbetriebes in Unterbreizbach können mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen und deren Bewertung folgende Aussagen getroffen werden:

- 1) Es besteht die Erfordernis, beim industriellen Einsatz des Dickstoffverfahrens eine geeignete Vorprüfung der zu verarbeitenden AzV - Mischungen vorzunehmen. Auf dieser Grundlage sind optimale Dickstoffrezepturen zu realisieren. Neben der Erfüllung der Anforderungen hinsichtlich der Transporteigenschaften und notwendiger Verfestigung sind die Auswirkungen des Mischprozesses auf die System – Eigenschaften mit einzubeziehen.
- 2) Mit den dargestellten Ergebnissen werden nochmals die Auswirkungen der unterschiedlichen Zusammensetzungen der AzV – Produkte verdeutlicht. Nur mit Kenntnis der Phasenzusammensetzung und der Einflussnahme auf das Systemverhalten ist es möglich, das Verhalten der Stoffe während des Mischprozesses sowie mögliche Auswirkungen auf den hydraulischen Rohrleitungs-transport zu prognostizieren. Die Kenntnis über die Verfahren während der Verbrennung bzw. Rauchgasreinigung stützen die Aussagen.

Daher ergibt sich die Notwendigkeit, den Mischprozess im Rahmen der Rezeptur-entwicklungen mit einzubeziehen. Grundlage zur Übertragung der Ergebnisse des „Technikumsmaßstabes“ auf die großtechnische Anlage ist die Modelltheorie. An Hand der Leistungscharakteristik kann die weitere Modellierung vorgenommen werden.

Ein Vergleich der vorliegenden Mischerdaten der Dickstoffanlage Unterbreizbach ergab, dass mit den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Mess- und Rechenwerten plausible Maßstabsvergrößerungen erzielt werden können. Für eine endgültige Dimensionierung ist neben den zu verarbeitenden Aschen bzw. RGR – Produkten die geometrische Ähnlichkeit beim Scale – up vom Modell zur Großanlage zu berücksichtigen.

Die untersuchten Dickstoff – Suspensionen lassen sich durchgängig als mechanisch stabile Suspensionen beschreiben. Rheologisch können diese Suspensionen durch das Modell nach Bingham charakterisiert werden mit den Parametern Binghamviskosität η_B und Fließgrenze τ_0 . Für die Darstellung des Mischprozesses mittels Leistungscharakteristik wird die Binghamviskosität herangezogen.

Zur Beurteilung der Reaktivität der in den Stäuben enthaltenen Phasen, insbesondere im Hinblick auf die Entwicklung von Wärmetönungen und Verfestigungsprozessen in Dickstoffmischungen, wurden relevante Einzelkomponenten betrachtet. Für den Mischprozess bedeutsam sind Phasen mit quasi sofortiger Reaktion bzw. mit signifikanter Löseenthalpie. Dazu sind u.a. zu zählen: CaO , Ca(OH)_2 bzw. CaCl_2 , K_2ZnCl_4 , NaCl und „ Ca[OH | Cl] “. Mit der Methode der Reaktionskalorimetrie konnten die während der Mischprozesse auftretenden Reaktivitäten verifiziert werden.

Ein Vergleich der ermittelten spezifischen Wärmen aus den Kalorimeterversuchen, „Technikumsversuche“ und Großanlage ergibt eine gute Reproduzierbarkeit der Daten.

Die Vorgänge bei der Verfestigung der untersuchten Dickstoffmischungen konnten aufgeklärt werden. Die phasenanalytischen Untersuchungen der verfestigten Proben bestätigen entsprechend dem Kenntnisstand der Dickstofftechnologie die Prozesse der Sekundärphasenneubildung, des Wasserentzuges durch Hydratation sowie der Auskristallisation durch Umlöseerscheinungen. Im Rahmen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen verfestigter Proben sind bei allen untersuchten Dickstoffsuspensionen die Sorelphasen die primären Träger der Abbindung.

Intensives Mischen und hohe Temperaturen führen zu einer Verkürzung der Verfestigungszeiten. Dieser Effekt konnte am Beispiel des RGRP der Anlage C (Vergleich manuelles Mischen mit Suspensionsherstellung mittels „Technikumsmischer“) erbracht werden.

Im Einzelnen:

Für die Klärschlammverbrennungsgasche der Anlage A konnte der Nachweis der Reaktionsträgheit erbracht werden. Dieser Stoff verhält sich auf Grund seiner chemisch – mineralogischen Konstitution quasi inert im Mischprozess der Dickstofftechnologie. Im Rahmen reaktionskalorimetrischer Untersuchungen konnte die spezifische Wärmekapazität c_p bestimmt werden.

Die für den Versatz erforderliche Endverfestigung des Materials ist erst durch MgO – Bindemittelzugabe erzielbar.

Das Mischverhalten des Inert – Stoffes wird gut durch die Leistungscharakteristik beschrieben. Bei den untersuchten Suspensionen mit dem Stoff der Anlage A handelt es sich um Systeme ohne Umbildung und Löslichkeitseffekte. Daher kann für diesen Inertstoff das Auftreten einer Fließgrenze wie auch eine Thixotropie durch Partikel – Partikel- bzw. Partikel – Elektrolyt – Wechselwirkungen erklärt werden.

Durch die Thixotropie der Dickstoffsuspensionen wird mit zunehmender Mischzeit der Leistungsbedarf herabgesetzt. Eine nachteilige Auswirkung durch MgO-Bindemittelzugabe auf das Systemverhalten während des Mischprozesses war nicht festzustellen.

Die Abhängigkeiten der Binghamviskosität und des Druckverlustes von der Feststoffvolumenkonzentration sind empirisch beschreibbar. Im Bereich von $c_R = 0,26$ bis $0,32$ können die oben genannten Zusammenhänge beispielhaft für die Standardmischung mittels Geradengleichung approximiert werden.

Dagegen weisen die untersuchten Rauchgasreinigungsprodukte der Anlagen B und C eine hohe Eigenreaktivität auf, die die Verhältnisse während des Mischens verkomplizieren.

Bei den beiden RGR – Produkten wird die jeweilige Einflussnahme auf das Systemverhalten durch die unterschiedlich vorliegenden Komponentenanteile erschwert. Deswegen weisen die ermittelten Fließeigenschaften beträchtliche Unterschiede auf.

Bezüglich der Abhängigkeit exothermer und endothermer Reaktionen konnte eine Zuordnung zur Phasenzusammensetzung aufgezeigt werden.

Einen erheblichen Einfluss auf das reaktive Potential eines RGR – Produktes - gekoppelt mit einer signifikanten Temperaturzunahme - besitzen CaO und Ca(OH)_2 – Anteile. Das Maximum der Temperaturentwicklung ist im diskontinuierlichen Mischprozess nach ca. einer Minute Mischzeit (Stoff der Anlage B) erreicht. Weitere endotherme Löseprozesse wie z.B. durch das Lösen von „Ca [OH | Cl]“ im wässrigen Milieu bewirken dagegen eine Temperaturabsenkung im weiteren Verlauf des Mischens.

Es konnten die Erfahrungen des Anlagenbetriebes in der Grube Unterbreizbach bestätigt werden. Demnach sind RGR – Produkte mit einem hohen Anteil an Ca(OH)_2 als schwierige Dickstoffsuspensionen hinsichtlich ihres Transportverhaltens anzusehen.

Das RGRP der Anlage B wirkt selbstverfestigend in der Basismischung Dickstoff. Die für den Dickstoffversatz notwendige Endverfestigung wird auch ohne MgO – Bindemittelzugabe erreicht. Die kurzen Verfestigungszeiten von ca. 13 (Basismischung) bzw. 11 Stunden (Standardmischung) können bereits eine drastische Einschränkung der zur Verfügung stehenden Transportzeit bewirken. Der prognostizierte Druckverlust der Rohrströmung ergibt für die Suspension ohne MgO - Bindemittel eine Verdreifachung und für die Standardmischung eine Verfünffachung des berechneten Druckverlustes bei Verdopplung der Mischdauer.

Für den Stoff der Anlage C gilt:

Eine MgO – Bindemittel - Zugabe zur Suspension RGRP und MgCl_2 – Lösung ist noch bis zwei Stunden nach Anmischen quasi unwirksam. Ein Einfluss auf das Systemverhalten während des Mischprozesses kann ausgeschlossen werden. Die notwendige Verfestigung für den Versatz wird erst durch das MgO – Bindemittel erreicht. Trotz signifikanter Temperaturzunahme (Maximum nach ca. 0,5 Minuten Mischzeit) führt dieser Effekt nicht zwangsläufig zu negativen Auswirkungen bei der Druckverlustberechnung und der zur Verfügung stehenden Transportzeit. Bezüglich der das Fließverhalten in der angegebenen Reihenfolge bestimmenden Phasen Basanit und K_2ZnCl_4 gilt, dass diese Phasen technologisch bedingt, also im Misch- und Transportzeitraum, keine wesentlichen Änderungen bewirken.

Der Aspekt des Beherrschens von exo- und endothermen Prozessen während des Mischprozesses durch Heizen bzw. Kühlen könnte ggf. Gegenstand weiterer Überlegungen bzw. Untersuchungen mit ausgewählten Stoffen (z.B. RGRP B und C) sein. Durch niedrigere Temperaturen während des Mischprozesses könnte eine Senkung der Fließwiderstände und der Verfestigungszeiten möglich sein. Als eine weitere Möglichkeit auf den Mischprozess regulierend einzugreifen, bietet sich die Steuerung der Mischintensität über die Drehzahlveränderung (Mischwerkzeug) an. Aufbauend auf den Ergebnissen dieser Arbeit könnten hierzu die Leistungscharakteristiken - z.B. im Rahmen von Rezepturenentwicklungen - ermittelt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] Atkins, P. W.:
Physikalische Chemie.
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1988)
ISBN 352725913
- [2] Bambauer, H. U., Schmitt – Riegraf, C.:
Verfestigung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung von
Müllverbrennungsanlagen (Teilvorhaben).
In Verbundvorhaben Deponiekörper, Abschlussbericht, BMBF Forschungsprojekt
Förderkennzeichen 1460799B/ 8, Institut für Mineralogie der Westfälischen Wilhelms
– Universität, Münster (1997)
- [3] Bank, M.:
Basiswissen Umwelttechnik.
3. Auflage; Vogelverlag, Würzburg (1995)
ISBN 3-8023-1550-2
- [4] Behnsen, H.:
Abfallverwertung und –beseitigung im Kali- und Steinsalzbergbau.
In Abfallverwertung im Bergbau unter Tage, Schriftenreihe der GDMB (Heft 88)
Clausthal-Zellerfeld (2001)
ISBN 3-9806913-5-7
- [5] Bennet, H.; Oliver, G.:
XRF – Analysis of Ceramics, Minerals and allied Materials.
John Wiley & Sons – Verlag; Chichester (1992)
- [6] Bertin, E.P.:
Principles of Practice of X – Ray Spectrometric Analysis.
Plenum; New York (1970)
- [7] Birnbaum, L., Richers, U., Köppel, W.:
Untersuchung der physikalisch/ chemischen Eigenschaften von Filterstäuben aus
Müllverbrennungsanlagen (MVA).
Wissenschaftliche Berichte FZKA 5693, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH,
Januar (1996)
- [8] Brassler, Th.:
Aspekte der untertägigen Ablagerung von Abfällen.
Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis, Band 45; Erich Schmidt- Verlag (1991);
ISBN 3-503-03285-1
- [9] Buhrke, H.; Kecke, H.-J.; Richter, H.:
Strömungsförderer.
Verlag Technik, Berlin (1988)
Vieweg – Verlag; Braunschweig, Wiesbaden (1989)
- [10] Butterworth – Heinemann :
Mixing in the Process Industrie.
Reed Educational and Professional Publishing Ltd ; Oxford (1985, 1992)
- [11] CRC:
Handbook of Chemistry and Physics.
66 th Edition; CRC Press, Florida (1985 – 1986)

- [12] D´Ans Lax :
Taschenbuch für Chemiker und Physiker.
Bd. 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale
R. Blaschnik. – 4 Auflage (1998)
ISBN 3 – 540-60035-3
- [13] Deutsche Norm:
Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern mit Standard-
geometrie –Normalausführung.
DIN 53 019, Teil 1; Beuth-Verlag GmbH, Berlin und Köln (1980)
- [14] Deutsche Norm:
Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern mit Standard-
geometrie –Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit.
DIN 53019, Teil 2; Beuth-Verlag GmbH, Berlin (2001)
- [15] Deutsche Norm:
Darstellung von Korn- (Teilchen-)größenverteilungen - Grundlagen.
DIN 66141, Beuth- Verlag GmbH, Berlin und Köln (1974)
- [16] Deutsche Norm:
Messen disperser Systeme; Begriffe.
DIN 66160, Beuth- Verlag GmbH, Berlin (1992)
- [17] Deutsche Norm:
Partikelgrößenanalyse; Formelzeichen, Einheiten.
DIN 66160, Beuth- Verlag GmbH, Berlin (1992)
- [18] Diderich, G.:
Verfestigung von Rückständen aus einer luxemburgischen Müllverbrennungsanlage.
In: VGB Kraftwerkstechnik 69; Heft 11 (1989)
- [19] Doerfell, K.:
Statistik in der analytischen Chemie.
VCH Verlagsgesellschaft; Weinheim (1987)
- [20] Drescher, J.:
Deponiebau.
Ernst & Sohn Verlag, Berlin (1997)
ISBN 3-433-01297-0
- [21] Europäische Norm:
Bestimmung des Gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) im Abfall.
DIN EN 13137; CEN, Brüssel (1998)
- [22] Europäische Norm:
Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit.
DIN EN 196-3, Teil 3; CEN, Brüssel (1993)
- [23] Faulstich, M., Urban, A.I., Bilitewski, B.:
Thermische Abfallbehandlung.
In Berichte aus Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Technische Universität
München (1998)
ISSN 0942 – 914X

- [24] Frenz, W.
Der rechtliche Rahmen der Abfallverwertung im Bergbau; Schriftenreihe der GDMB,
Heft 90, Clausthal - Zellerfeld 2001
- [25] Gieck, K.:
Technische Formelsammlung.
Gieck Verlag, Heilbronn (1989)
ISBN 3 920379 17 9
- [26] Gmelin: Handbuch der anorganischen Chemie.
Teil B: Calcium, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1957)
- [27] Hahn – Weinheimer, P.; Hirner, A.; Weber – Diefenbach, K.:
Röntgenfluoreszenzanalytische Methoden:
Vieweg Analytische Chemie; Braunschweig (1994)
- [28] Ramdohr, R. (Hrsg.):
Lehrbuch der Mineralogie.
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1954)
- [29] Heinrichs, H.; Herrmann, A., G.:
Praktikum der analytischen Geochemie.
Springer – Verlag; Heidelberg (1990)
- [30] Fa. Heralan:
Technische Datenblatt Isolierung Heralan-Lam-040-AR.
- [31] Hildebrandt, Thorsten:
Umweltverträgliche Einbringung von Abfällen nach dem Prinzip des vollständigen
Einschlusses in Hohlräumen im Sedimentgestein.
TU Berlin (1997), Dissertation
ISBN 3826533496
- [32] Hinke, J.:
Bewertung der Inneren Barriere.
K+S Forschungsinstitut, Heringen (1997)
- [33] Hollemann, A. F., Wiberg, E.:
Lehrbuch der anorganischen Chemie.
Walter de Gruyter Verlag, Berlin (1985)
ISBN 3110075113
- [34] Hundesrügge, Th.:
Ein Behandlungskonzept zur Deponierung von Filteraschen und
Rauchgasreinigungsrückständen aus Müllverbrennungsanlagen.
Göttingen (1991), Dissertation
- [35] Hundesrügge, Th., Nitsch, K.-H., Rammensee, W., Schöner, P.:
Mineralogische Untersuchungen zur Bewertung der Deponierbarkeit verfestigter
Filteraschen aus Müllverbrennungsanlagen.
Müll und Abfall 6 (1989), S. 318 – 324
ISSN 00272957
- [36] International Standard © ISO:
Plastic – Polymers/ resins in the liquid state or as emulsions or dispersions –
Determination of viscosity using a rotational viscometer with defined shear rate.
ISO 3219, Second edition (1993)

- [37] Jakubith, M.:
Grundoperationen und chemische Reaktionstechnik.
Wiley-VCH, Weinheim (1998)
ISBN 3-527-28870-8
- [38] Janak, Claudia:
Rezepturermittlung Dickstoffe.
Prüfbericht Nr. 981789; K+S Forschungsinstitut; Heringen (1999)
- [39] Jenkins, R.; de Vries, J.L. :
Practical x-ray spectrometry.
Springer – Verlag; New York (1970)
- [40] De Jongh, W. K. :
XRF Analysis of major constituents in silicate rocks.
International Laboratory (1981); S. 56 - 67
- [41] Judat, H.:
Wärmeübergang im Rührkessel.
In: Mischen und Rühren – Grundlagen und Verfahren für die Praxis; VDI-Gesellschaft
Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf (1998)
ISBN 3-931384-13-6
- [42] Kaltofen, Rolf.:
Tabellenbuch der Chemie.
12. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main (1994)
ISBN 381711351X
- [43] K., E. Brinkmann GmbH:
Drehstromantriebe – Grundlagen.
Informationsschrift, Barntrop (1996)
- [44] Kecke, H.J.; Kieser, J.; Werthmann, R.; Städtler, G.:
Grundlagenuntersuchungen zum Dickstoffverfahren mit chem./ tox.
Abfällen, insbesondere MVA – Filteraschen im Salinar.
BMBF Forschungsprojekt Förderkennzeichen O2 C 0486; Schlussbericht (Band I),
Magdeburg (2000)
- [45] Kecke, H.J.; Kieser, J.; Werthmann, R.; Städtler, G.;
Grundlagenuntersuchungen zum Dickstoffverfahren mit chem./ tox. Abfällen,
insbesondere MVA – Filteraschen im Salinar.
BMBF Forschungsprojekt Förderkennzeichen O2 C 0486; Schlussbericht (Band II),
Magdeburg (2000)
- [46] Knissel, W.:
Stand und Entwicklungsmöglichkeiten im untertägigen Bergbau.
In Schriftenreihe der GDMB, Heft 88: Abfallentsorgung im Bergbau unter Tage,
Clausthal – Zellerfeld (2001)
ISBN 3-9806913 – 5 -7
- [47] Knissel, W., Triebel, R.:
Grundlagen des Verfüllens untertägiger Hohlräume.
Glückauf 127 (1991), Nr. 19/20

- [48] Knoch, A.:
Einfluss des Nicht – Newtonschen Fließverhaltens auf die charakteristischen Größen eines Rührprozesses.
Chemie Ing. Technik (69), S. 1426-1432; Wiley-VCH Verlag, Weinheim (1997)
- [49] Kipke, K.-D., Todtenhaupt, E.:
Rühren von Nicht – Newtonschen Flüssigkeiten.
Vt Verfahrenstechnik 16 (1982), Nr. 6, S. 497 – 503
- [50] Klippe, A.:
Theoretische Untersuchung der Strömung und des Ausgleiches von Konzentrationsunterschieden in Newtonschen und Nicht – Newtonschen Flüssigkeiten im Rührreaktor.
Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 449, VDI – Verlag, Düsseldorf (1996)
ISBN 3 – 18 –344903 - X
- [51] Kraume, M., Pahl, M.H.:
Mischen und Rühren – Grundlagen und moderne Verfahren für die Praxis.
VDI – Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf (1998),
ISBN: 3 – 931384 13 - 6
- [52] K+S Forschungsinstitut; Zentrallabor:
Gerätetechnische Ausstattung/ Röntgendiffraktometrie.
K+S Aktiengesellschaft, Intranetseite; Heringen (Stand: 2003)
- [53] K+S Forschungsinstitut; Zentrallabor:
Gerätetechnische Ausstattung/ Röntgenfluoreszenzanalyse
K+S Aktiengesellschaft, Intranetseite; Heringen (Stand: 2003)
- [54] Landolt – Börnstein:
Zahlenwerte und Funktionen, Band II, 4 Teil: Kalorische Zustandsgrößen. Springer Verlag, Berlin (1961)
- [55] Langenbacher, G.:
US 200 – Handbuch zum Programm , Band 1.
Physica ® Messtechnik GmbH, Stuttgart (1996)
- [56] Lange, N. A.:
Handbook of Chemistry.
Tenth edition, McGraw-Hill book company; New York (1967)
- [57] Laufhütte, H. D., Mersmann, A.:
Die Laser – Doppler – Velocimetrie – ein geeignetes Verfahren zur Ermittlung der Strömungsverhältnisse in gerührten Fluiden.
Chem. – Ing. – Tech. 56 (1984), S. 862 - 863
- [58] Lautenschläger, K.-H.:
Taschenbuch der Chemie.
CD – ROM; Verlag Harri Deutsch AG; Dresden (1999)
- [59] Leman, O.:
Rühren – Rührer – Rührbehälterkonstruktionen – Grundlagen und Anwendungshilfen für Verfahrenstechniker.
Expert – Verlag, Renningen (1998)
ISBN 3 – 8169 – 1526 – 4

- [60] Liebe, F., Möckel, H.-O.:
Stoffvereinigung in fluiden Phasen.
Teil 4, 1. Auflage, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1978)
- [61] Lindloff, U.:
Dickstoffversatz im Kalibergbau.
Glückauf 135 (1999), Nr. 12, S. 666-672
- [62] Lurgi AG:
Reinigung von Nutz- und Abgasen.
Informationsschrift, Frankfurt am Main (1991)
- [63] Martens, P.; Asemann, V.:
Gegenüberstellung und vergleichende Bewertung unterschiedlicher Konzepte zur
untertägigen Deponierung chemisch/ toxischer Abfälle.
Abschlussbericht zum BMBF - Forschungsvorhaben, Förderkennzeichen O2 C 01832,
Aachen (1997)
- [64] Maurer, H., Sill, F.:
Entsorgung feinkörniger Aufbereitungs- und Kraftwerksrückstände durch Nachver-
setzen des Bruchhohlraumes.
Glückauf 125 (1989), Nr. 3/4, S. 176 - 182
- [65] Maucher, B.:
Bruchhohlraumverfüllung mit bergbaueigenen und bergbaufremden Rückständen auf
dem Bergwerk Walsum der RBAG.
Glückauf 132 (1996), Nr. 7, S. 361 - 365
- [66] Mez, W., Hollinderbäumer, E.W.:
Hydraulischer Transport von Aufbereitungsabgängen für die Bruchhohlraumverfüllung.
Glückauf-Forschungshefte 55 (1994), Nr. 2/3, S. 83 - 87
- [67] Mez, W., Hollinderbäumer, E.W.:
Voraussetzungen für den störungsfreien Betrieb der Rohrförderung in Dick-
stoffversatzanlagen.
Glückauf 132 (1996) Nr.7, S. 356 - 360
- [68] Mezger, Th.:
Rheologie – Kurs.
Physica ® Messtechnik GmbH, Stuttgart (1985-97)
- [69] Mettler-Toledo:
Betriebsanleitungen: Messsystem RC1 sowie Reaktionskalorimeter mit AP01.
Mettler-Toledo GmbH, Stuttgart (1999)
- [70] Miner, C.,S.:
Glycerol.
R. Publishing Corporation, New York (1953)
- [71] Nagamori, M.:
Purification of magnesium salt solutions with ferrous salts and magnesium hydroxide.
In: Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1991)
- [72] Paar Physica:
Betriebsanleitung Rheometer Elektronik Rheolab MC 100.
Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart (1992)

- [73] Paar Physica:
Betriebsanleitung Universal Messeinrichtung UM.
Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart (1993)
- [74] Paar Physica:
Mitteilung Analysenergebnisse an K+S Forschungsinstitut.
Physica Messtechnik GmbH, Stuttgart (1998)
- [75] Pahl, M.; Gleißle, W.; Laun, H.-M.:
Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere.
VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
ISBN 3-18-234192-8
- [76] Regen, O.:
Chemisch – technische Stoffwerte.
Harri Deutsch Verlag, Thun (1987)
ISBN 3817110146
- [77] Rölleke, F.J.:
Die technischen Regeln des Länderausschusses für den Einsatz von bergbaufremden
Abfällen im Bergbau unter und über Tage.
Schriftenreihe der GDMB, Heft 88, Clausthal - Zellerfeld (2001)
- [78] Römpf:
Chemie Lexikon.
9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992)
- [79] Rückwald, R.:
Grundlagenuntersuchungen an mit Wasserglas immobilisierten Rückständen aus der
Müllverbrennung unter besonderer Berücksichtigung einer untertägigen Verbringung
im Steinkohlenbergbau.
Papierflieger, Clausthal – Zellerfeld (1996), Dissertation
ISBN: 3 – 931443 – 83 – 3
- [80] Schmidt, P. F.:
Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse
Expert-Verlag, Renningen-Malmsheim (1994)
ISBN 3-8169-1038-6
- [81] Scholz, W.:
Baustoffkenntnis.
13 Auflage, Werner Verlag, Düsseldorf (1995)
ISBN: N 3-8041-3451-3
- [82] Schubert, H.:
Mechanische Verfahrenstechnik.
Dt. Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig (1990)
ISBN 3 – 342 – 00381 - 2
- [83] Schulz, N.
Mischen und Wärmeaustausch in hochkonsistenten Medien.
Chem. – Ing. Tech. 51, Nr.7, S. 693 - 697; Verlag Chemie, Weinheim (1979)
- [84] Schwartzberg, H. G., Treybal, R. E.:
Fluid and particle motion in turbulent stirred tanks.
I & E. Fundamentals 7 (1968), S. 1 -12

- [85] Shimadzu Europa GmbH:
Total Carbon Analyser.
Handbuch P/ N 489 – 00035 ; Duisburg (1996)
- [86] Shoog, D. A.; Leary, J.J.:
Instrumentelle Analytik.
Springer Verlag, Berlin (1996)
ISBN 3540604502
- [87] Single Temperiertechnik GmbH:
Technische Dokumentation für „Min“ – Temperatur – Regelgeräte (Baureihe „STW – M1 –M6“). Wernau (2000)
- [88] Städtler, G.:
Abfallverwertung im Kalibergbau am Beispiel der Untertageverwertung Unterbreizbach.
In Abfallverwertung im Bergbau unter Tage; Schriftenreihe der GDMB (Heft 88); Clausthal-Zellerfeld (2001)
ISBN 3-9806913-5-7
- [89] Städtler, G.:
Hydraulische Verfahren zur untertägigen Verwertung bergbaufremder Abfälle im Salzbergbau.
Kali und Steinsalz 14 (2001), Nr. 15; S. 111 - 115
- [90] Städtler, G.; Lindloff, U.; Jakoby, G.; Kecke, H.-J.:
Verfahren zur Herstellung eines hydraulisch förderbaren Feststoff – Flüssigkeits – Gemisches.
Patentschrift DE 197 17 971 C1, Bundesdruckerei (07.98)
- [91] Steffes – Tun, W.:
Charakterisierung und Verfestigung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung von Müllverbrennungsanlagen.
Wilhems-Universität, Münster (1995); Dissertation
- [92] Stieß, M.:
Mechanische Verfahrenstechnik 1.
2. Auflage, Springer – Verlag, Berlin (1995)
ISBN: 3 – 540 – 59413 – 2
- [93] Thome´- Kozmiensky, Karl J.:
Thermische Abfallbehandlung.
EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin (1994)
ISBN 3924511772
- [94] Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH:
Technische Dokumentation Labormischer FML 10.
Kassel (2000)
- [95] Thyssen Henschel Industrietechnik GmbH:
Steuerung MINICON S210 Labormischer FML 10.
Kassel (2000)
- [96] Tiltmann, K., O.:
Recycling betrieblicher Abfälle.
Band 2 (Anlagentechnik), WEKA Fachverlag, Augsburg (1996)

- [97] Triebel, R.:
Grundlagenuntersuchungen zur Immobilisierung schwermetallhaltiger Rückstände mit Zement unter besonderer Berücksichtigung der Gebirgsdruckverhältnisse.
Papierflieger, Clausthal – Zellerfeld (1995), Dissertation
ISBN 3 – 931443 – 55 – 8
- [98] Urwongse, L.; Sorrell, Ch., A.:
Phase Relations in Magnesium Oxysulfate Cements.
Journal of the America Ceramic, Society 63 (1980), No. 9 – 10, S. 523 – 526
- [99] VDI-GVC:
VDI-Wärmeatlas.
8. Auflage; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1997)
- [100] Wambach-Sommerhoff, K.-R.:
Interne Mitteilung zur Inneren Barriere.
K+S AG; K+S Forschungsinstitut; Heringen (1997)
- [101] Wilke, H.-P., Buhse, R., Groß, K.:
Mischer – Verfahrenstechnische Grundlagen und apparative Anwendungen.
1. Ausgabe, Vulkan Verlag, Essen (1991)
- [102] Williams, K.L.:
Introduction to X – Ray Spectrometry.
Allen & Unwing; London (1987)
- [103] Windaus Labortechnik:
„Automatic Vicat Apparatus“.
Bedienungsanleitung; Clausthal – Zellerfeld (1996)
- [104] Zehner, P.:
Modelltechnik und Maßstabsübertragung.
In: Mischen und Rühren – Grundlagen und Verfahren für die Praxis; VDI-Gesellschaft
Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf (1998)
ISBN 3-931384-13-6
- [105] Zlokarnik, M.:
Rührtechnik: Theorie und Praxis.
Springer Verlag, Berlin (1999)
ISBN: 3 – 540 – 64639 – 6
- [106] Zlokarnik, M.:
Eignung von Rührern zum Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen
Chem. – Ing. – Tech. 39 (1967) 9/10, S. 539 – 548
- [107] Zlokarnik, M.:
Einfluss der Dichte- und Zähigkeitsunterschiede auf die Mischzeit beim
Homogenisieren von Flüssigkeitsgemischen.

Symbol- und Formelverzeichnis

Symbolverzeichnis

A	m ²	Wärmeaustauschfläche (benetzte Fläche)
c	-	Konzentration
cos φ	-	Leistungsfaktor des Drehstrom- Asynchronmotor (DASM)
c _P	kJ/kg K	Spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
c _R	-	Raumkonzentration, volumetrisch
c _T	-	Transportkonzentration, volumetrisch
d	m	Durchmesser (Rührer, Mischwerkzeug)
d _K bzw. d _P	m	Durchmesser (Korn, Teilchen bzw. Partikel)
d*	m	Abstandsgemittelter Durchmesser
D	m	Durchmesser (Behälter; Rohrleitung)
D	1/s	Deformationsgeschwindigkeit
g	m/s ²	Erdbeschleunigung
Δd _{lg}	1 ^{*)}	Quotient aus oberer und unterer Grenze einer Feinheitklasse, logarithmischer Wert
ΔD	1 ^{*)}	Differenz zweier Durchgangswerte ¹⁾
H	m	Höhe
ΔH	kJ/mol	Enthalpie, molar
ΔH°	kJ/mol	Enthalpie, molar; bezogen auf Standardbedingungen
I	A	Strombedarf (Stromstärke)
K _I	-	Vom Rührertyp abh. Konstante (laminarer Strömungsbereich)
K _{II}	-	Konstante für Übergangsbereich (laminar – turbulent)
K _{III}	-	Konstante für Newton- Bereich
L	m	Länge
M bzw. m	kg	Masse
\dot{M}	kg s ⁻¹	Massenstrom
M _d	Nm	Drehmoment
n	U/min	Drehzahl
n	-	Fließexponent, Strukturziffer
P	J/s = W	Leistung
Δp _v	Pa	Druckverlust
p	Pa	Druck
Q* ₃	%	Massenverteilungssumme ¹⁾
Q	J	Wärme
Q _c	J/s = W	Wärmeleistung mittels Kalibrierheizung
\dot{Q}_f	J/s = W	Wärmefluss durch die Reaktorwand
\dot{Q}	J/s = W	Wärmestrom
q	-	Bindemittelanteil, volumetrisch
q ₃	m ⁻¹	Volumenverteilungsdichte
q* _{3,lg}	m ⁻¹	Massenverteilungsdichte ¹⁾ ; q* _{3,lg} = ΔD / Δd _{lg}
R	m	Radius (Rohr)
t	s	Zeit
T	°C	Temperatur
T _a	°C	Manteltemperatur
T _r	°C	Temperatur des Reaktorinhalts
U	W/(m ² .K)	Totaler Wärmedurchgangskoeffizient
U	V	Motorspannung

u	m/s	Umfangsgeschwindigkeit ($u=\pi n d$)
u'	m/s	Schwankungsgeschwindigkeit
V	m ³ , l	Volumen
v bzw. w	m/s	Geschwindigkeit
η	Pa s	Dynamische Viskosität
η_B bzw. k	Pa s	Binghamviskosität
ϑ	°C	Temperatur
μ_i	-	Masseanteil an i
ν	m ² /s	Kinematische Viskosität
ρ	kg/ m ³	Dichte
τ	Pa	Schubspannung
τ_0	Pa	Fließgrenze
τ_{100}	Pa	Schubspannung bei der Scherrate $D = 100 \text{ s}^{-1}$
ε	-	Lückenvolumen
Ω	s ⁻¹	Winkelgeschwindigkeit

¹⁾ Definition aus DIN 66141

^{*)} Die 1 steht für das Verhältnis zweier gleicher SI- Einheiten oder für das logarithmierte Verhältnis zweier in der gleichen SI- Einheit angegebener Größen.

Indizes

B	Mischbehälter, Bingham
Bm	Bindemittel
F	Fluid
G	Gemisch
I	Innen
K	Korn, Teilchen; Anm.: Korn und Teilchen sind gleichberechtigte Begriffe ²⁾
L	Lösung
L	Reaktionsgemisch
I, ein bzw. I, ab	Zu- bzw. ablaufendes Reaktionsgemisch
M	Feststoff
Max	Maximal
N	teilchenanzahlgemittelt
n	Fließexponent, Strukturziffer
P	Partikel
R	Reaktion
S	Sink-
Sch	Schütt-
Spez	Spezifisch
T	Transport
V	Verlust
W	Wand
O	Dispersionsmittel
1	Zum Anfang des Heizvorganges im Reaktionskalorimeter
2	Zum Ende des Heizvorganges im Reaktionskalorimeter
0,5	Medianwert der Verteilung
0,1	Verteilungskennwert – Partikelkennwert; 10 % der Verteilung sind kleiner
0,9	Verteilungskennwert – Partikelkennwert; 90 % der Verteilung sind kleiner

²⁾ Definition aus DIN 66141

Kennzahlen

		Definitionen:
Ar	Archimedes – Kennzahl	$Ar_K = (g \cdot d_K^3) / (w_F^2 \cdot (\rho_M - \rho_F) / \rho_F)$
Bi	Bingham – Kennzahl	s. Gleichung F-11
Fr	Froude – Kennzahl	$Fr_K = w_S^2 / (g \cdot d_K)$
Ha _B	Hagen-Kennzahl (Bingham- Fluid)	s. Gleichung F - 10
Ne	Newton – Kennzahl	$Ne = P / (\rho \cdot n^3 \cdot d^5)$
Re	Reynolds – Kennzahl	$Re = (\rho \cdot n \cdot d^2) / \eta$
Re*	Modifizierte Reynolds-Zahl ²⁾	$Re^* = 18 Fr_K = 1/18 Ar_K (\rho_M - \rho_F) / \rho_F$ bei $Re_K < 0,5$

²⁾ Definition aus [9]

Verzeichnis der Abkürzungen

AzV	Abfall zur Verwertung
BM	Bindemittel
DASM	Drehstrom- Asynchronmotor
ESMA	Elektronenstrahl- Mikroanalyse
Ges	Gesamt
GV	Glühverlust
RDA	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RGR	Rauchgasreinigung
RGRP	Rauchgasreinigungsprodukt
TC	Total Carbon
TOC	Total organic Carbon
TIC	Total inorganic Carbon
TV	Trocknungsverlust
k. A.	Keine Angabe
MVA	Müll- bzw. Abfallverbrennungsanlage
Q	„Q“-Lösung (MgCl ₂ - reiche Lösung)

Verzeichnis der Gleichungssysteme

- **Berechnung der volumetrischen Konzentration:**

$$c_R = (V_{RGRP} + V_{BM}) / (V_{RGRP} + V_{BM} + V_F) \quad (F-1)$$

Berechnung des Anteils des Bindemittels am Feststoff:

$$q_{BM} = V_{BM} / (V_{BM} + V_{RGRP}) \quad (F-2)$$

Zugeordnete massenmäßige Anteile ergeben sich wie folgt:

$$\text{Masse RGRP:} \quad m_{RGRP} = V_{Ges} \cdot c_R \cdot (1 - q_{BM}) \cdot \rho_{RGRP} \quad (F-3)$$

$$\text{Masse Bindemittel:} \quad m_{BM} = V_{Ges} \cdot c_R \cdot q_{BM} \cdot \rho_{BM} \quad (F-4)$$

$$\text{Masse Flüssigkeit:} \quad m_F = V_{Ges} \cdot (1 - c_R) \cdot \rho_F \quad (F-5)$$

- **Ermittlung des Partikelabstandes h [45]**

Vorgehensweise: Für ein monodisperses System mit dem Partikeldurchmesser d wird das Kontinuum in n Elementarwürfel der Kantenlänge a aufgeteilt. Jeder Würfel enthält dabei ein Teilchen. Der Partikelabstand h folgt damit zu:

$$h = d \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{\pi}{6 \cdot c_R}} - 1 \right] \quad (\text{F-6})$$

In einem System mit einer Partikelgrößenverteilung kann der Partikelabstand aus der Verteilung folgendermaßen berechnet werden:

$$h = \sqrt{\frac{\pi}{6 \cdot c_R}} \cdot d^* - d_n \quad (\text{F-7})$$

mit dem teilchenanzahlgemittelten Durchmesser d_n und dem abstandsgemittelten Durchmesser d^* :

$$d^* = \left(\sum \frac{u_i}{d_i^3} \right)^{-1/3} \quad (\text{F-8})$$

Zur Bestimmung des mittleren Partikelabstandes sollte vereinfachend aus den gemessenen Größenverteilungen eine Unterteilung in 10 Größenklassen vorgenommen werden.

- **Druckverlustbestimmung - Kennzahlendefinition**

$$Ha_B = 32 \left[1 + \frac{Bi}{6} \left(1 - \frac{1}{4} \left\{ \frac{\tau_0}{\tau_w} \right\}^3 \right) \right] \quad (\text{F-9})$$

mit

$$Ha_B = \frac{\Delta p_V}{L} \cdot \frac{4R^2}{\eta_B w} \quad (\text{F-10})$$

$$Bi = \frac{\tau_0 \cdot 2 R}{\eta_B \cdot w} \quad (\text{F-11})$$

und

$$\tau_w = \frac{\Delta p V}{L} \cdot \frac{R}{2} \quad (\text{F-12})$$

Bei diesem Lösungsweg ist eine iterative Berechnung erforderlich. Als einfacher Lösungsweg wird vorgeschlagen, die Ha_B so zu berechnen, als ob der Klammerwert in Gleichung F-9 den Wert 1 annimmt. Im nächsten Schritt wird mit der Gleichung F-10 der Druckverlust aus der zuvor berechneten Ha_B – Zahl bestimmt. Mit dem berechneten Druckverlust kann dann die Bestimmung der Wandschubspannung erfolgen. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Berechnungen ist schnell eine Angleichung an den tatsächlichen Lösungswert gegeben.

Vergleich Literaturdaten mit eigenen Untersuchungen

Laut Literatur [45] wurde die Rauchgasreinigung des Materials C an fünf in Frage kommenden Anfallorten beprobt und jeweils getrennt analysiert. Deswegen war zum Vergleich der Literaturdaten mit den eigenen Untersuchungen eine Umrechnung auf einen „durchschnittlichen“ Wert erforderlich.

In dem Forschungs- und Entwicklungsvorhaben konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Stäube in Abhängigkeit vom Anfallort große Unterschiede aufweisen. Deswegen wurde von jedem Anfallort Proben genommen und getrennt analysiert, um repräsentative Aussagen für den ermittelten großen Bereich unterschiedlicher Stäube in Bezug zur Dickstofftechnologie zu erhalten.

Für die Mischversuche ist aber die Kenntnis über die Aschen bzw. Stäube, wie diese beim Abfallentsorger angeliefert und verwertet werden, entscheidend.

- **Umrechnung entsprechend der gegebenen Teilstromanteile:**

Gemäß einer groben Einschätzung ergaben sich für die Anlage C folgende Teilstromanteile:

Kesselstäube: 30 Massen- %, Reaktionsprodukte 5 Massen- % und Filterstäube 65 Massen- %.

Anfallstellen: C1: Kesselasche, C2: nachfolgende vertiefte Reinigung mittels Zyklon, C3: Reaktionsprodukt Sprühtrockner, C4 und C5: Elektrofilter.

Umrechnungsfaktoren	Kesselstäube 0,3		Reaktions- produkte 0,05	Filterstäube 0,65		Mittelergebnis
	C1 Massen - %	C2 Massen - %	C3 Massen - %	C4 Massen - %	C5 Massen - %	
Calcit	4	2,5	< 1			1,0
Anhydrit			< 1			0,1
Bassanit	10,5	9,5	80	24	24	22,6
Gips			3			0,2
Halit			6	46,5	46	30,4
Sylvin	3	4,5		2	3	2,8
K ₂ ZnCl ₄			2	6,5	11	5,8
Sinjarit CaCl ₂ • 2 H ₂ O			3	14	6	6,7
Portlandit			2			0,1
Freikalk	8	8				2,4
Silikate und Quarz	68	70	3	4	4	23,5

Tab. A.1: Umrechnung der Analysenergebnisse des Stoffes C aus [45] in Werte entsprechend der Analyse einer Sammelprobe

Bei der Gegenüberstellung der Ergebnisse muss weiterhin berücksichtigt werden, dass es sich im Rahmen dieser Arbeit bei der untersuchten Sammelprobe aus den

Silo-LKW um eine undefinierte Mischung von den verschiedenen Anfallstellen der Rauchgasreinigungsanlage der Anlage C handelt. Zudem liegen zwischen den Probenahmen zeitliche Unterschiede vor. Durch wechselnde Prozessbedingungen bei der Steuerung der Abgasreinigungsanlage kann es schon hier zu entsprechenden Unterschieden kommen.

Abweichungen ergaben sich aber lediglich bei der Quantifizierung bzw. Identifizierung der Komponenten Freikalk bzw. Portlandit. Hier liegt der berechnete Mittelwert aus dem Forschungsvorhaben mit berechneten 2,5 Massen- % (Summenwert für CaO und Ca(OH)₂) deutlich unter der hier ermittelten Konzentration von ca. 12 Massen- %.

Insbesondere konnte die reaktive Komponente K₂ZnCl₄ bei beiden Arbeiten nachgewiesen werden, deren Lösevorgang (unter alkalischen Bedingungen) bereits zu Beginn des Mischprozesses zu sofortiger und deutlicher Temperaturzunahme führen kann.

Alle weiteren Bestandteile liegen im Vergleich in geringen Konzentrationsunterschieden vor.

Somit ergibt die Gegenüberstellung des Stoffes C aus der Literatur mit den Analysergebnisse dieser Arbeit (s. Tab. IV.3), dass die Untersuchungen hinsichtlich der chemisch – mineralogischen Konstitution trotz unterschiedlicher Randbedingungen (z.B. Analytik, Probenahme) näherungsweise (qualitativ) miteinander vergleichbar sind.

Lebenslauf Joachim Hinke

• Persönliche Daten	
Geb. 21.06. 1964 in Würselen (ehemals Bardenberg); verheiratet, zwei Kinder.	
• Schulbildung	
August 1971 - Juni 1977	Grundschule/ Realschule Bad Salzdetfurth
August 1977- Juni 1984	Goethegymnasium Hildesheim, Abschluss mit der Allgemeinen Hochschulreife
• Berufsweg als Chemiefacharbeiter (CFA)	
August 1984- Juni 1986	Ausbildung zum CFA; Kali und Salz AG, Werk Salzdetfurth
Juni 1986 - November 1986	CFA im Bereich der Produktions- und Qualitätskontrolle; Kali und Salz AG, Werk Salzdetfurth
Dezember 1986- September 1987	CFA im Bereich der Industriellen Abwasserreinigung; Blaupunkt Werke GmbH, Hildesheim
• Studium	
Oktober 1987- Oktober 1993	Studium an der TU Clausthal, Studiengang Chemieingenieurwesen; Abschluss als Diplom – Ingenieur
• Berufsweg als Diplomingenieur	
August 1994- Oktober 1996	Lehrgangsleiter für Ver- und Entsorger - DEKRA AG Akademie Göttingen
seit November 1996	Diplom-Chemieingenieur bei der K+S Gruppe
November 1996-Dezember 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter - K+S Forschungsinstitut
Juli 1997- März 2004	Leiter der Messstelle für Emissionen, Immissionen und Arbeitsplatzüberwachungen - K+S AG
Oktober 2002-März 2004	Referent für Produkt- und Chemikaliensicherheit - K+S AG
seit April 2004	Referent für Qualitätsmanagement - K+S Kali GmbH/ Werk Werra