

**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6195

**Technische und hydrolytische Qualität von Schlacken aus  
der thermischen Abfallbehandlung durch  
Hochtemperaturverfahren**

Stefan Ebener

Institut für Technische Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Von der Naturwissenschaftlich - Mathematischen Gesamtfakultät der  
Ruprecht – Karls - Universität Heidelberg genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1999



# Zusammenfassung

Die Eigenschaften von Reststoffen der thermischen Abfallbehandlung sind direkt mit den Prozeßtemperaturen der verwendeten Verbrennungsverfahren, den Verweilzeiten und Stoffbewegungen im Wärmefeld verknüpft. Bei Temperaturen bis zu 1000°C, wie sie bei konventionellen Müllverbrennungsverfahren herrschen, resultieren komplexe Gemenge mit einer Vielzahl von Phasen und einem nur schwer quantifizierbaren Eigenschaftsspektrum. Deshalb wird die Hauptmenge dieser Reststoffe zur Zeit deponiert. In neuen Hochtemperaturmüllverbrennungs-(HTMV)-verfahren erfolgt bei Temperaturen zwischen 1200°C und 2000°C eine Homogenisierung in der Schmelze und nach dem Abkühlen werden Gläser oder Glaskeramiken mit einem engen und quantifizierbaren Eigenschaftsspektrum erhalten, die nun für die vielfältige Anwendung als Sekundärrohstoffe optimierbar geworden sind.

Die Eigenschaften von Schmelzen und Schlacken sind von der Zusammensetzung abhängig und die Qualität von HTMV-Schlacken wird deshalb durch die Abfallzusammensetzung bestimmt, die in weiten Bereichen variieren kann. Bei vorgegebenen Verfahrensparametern ergeben sich somit Grenzen für die zu bewältigende Abfallzusammensetzung. An HTMV-Schlacken und Modellgläsern wurde der Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und wichtigen verfahrenstechnischen, chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht.

Die Untersuchung erfolgte an realen HTMV-Schlacken aus der Siemens-Schwel-Brenn-Versuchsanlage in Ulm-Wiblingen. Mit Modellgläsern wurde der untersuchte Zusammensetzungsbereich erweitert. Die HTMV-Schlackengranulate bestehen zu 95% aus den Oxiden  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  und zeigen eine Anreicherung von Schwermetallen. Durch die selektive Zugabe von Oxidkomponenten konnte der Einfluß der Zusammensetzung auf die Viskosität, die Transformationstemperatur und die Liquidustemperatur ermittelt werden.

Durch isotherme Kristallisationsversuche wurde der zu erwartende kristalline Phasenbestand in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ermittelt. Besonders der hohe CaO-Anteil führt zur Bildung von Melilith, Pyroxen und Wollastonit als Hauptphasen. Nebenphasen sind Chromit und Whitlockit. Die Verteilung der Elemente auf die kristallinen Phasen und die restliche Schmelze bzw. Glasmatrix nach der Kristallisation wurde ermittelt. Für verschiedene Schlackenzusammensetzungen wurde die Kinetik der Kristallisation durch die Konstruktion von ZTU-Diagrammen abgeschätzt.

Im Soxhlet-Test und mit einer  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration bei einem konstanten pH-Wert von  $\text{pH}=3$  wurde die hydrolytische Beständigkeit in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung untersucht. Während der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration kann der Fortschritt der Glasauflösung über die Natriumkonzentration in Lösung verfolgt werden, da Natrium nicht an Folgereaktionen beteiligt ist. Die Absenkung des CaO-Gehaltes der Gläser bewirkt sowohl in Wasser als auch bei  $\text{pH}=3$  eine deutliche Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit. Die Ausbildung eines kristallinen Gefüges verbessert die hydrolytische Beständigkeit, sofern die Bildung von

leicht hydrolyisierbaren Phasen wie Melilith unterbunden wird. Dies kann durch eine Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes erreicht werden.

Für die Modellgläser und die Gläser der HTMV-Schlacken konnte eine Metrik im Bereich der mittleren Strukturordnung bestimmt werden, die von der chemischen Zusammensetzung abhängig ist. Sie wird durch die Lage des Maximums der Streufunktion bestimmt, welches durch WAXS-Messungen ermittelt wurde. Diese Ergebnisse ermöglichen es, die amorphen Anteile industrieller Rückstände bezüglich ihrer strukturellen Zustände einzuordnen.

In der Hochtemperaturmüllverbrennung müssen Temperaturen von 1300°C erreicht werden, damit eine vollständige Aufschmelzung und Homogenisierung der Rückstände möglich ist. Die Zusammensetzung der HTMV-Schlacken kann in weiten Grenzen variieren. Durch die Wahl eines geeigneten Zusammensetzungsbereiches kann die Qualität der HTMV-Schlacken optimiert werden. Auch durch Nachbehandlungsverfahren wie Sintern oder durch Abgießen zu Formkörpern können die Eigenschaften der HTMV-Schlacken für spezielle Anwendungen angepaßt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Prozeßparametern, Zusammensetzung und den resultierenden Schlackeneigenschaften aufgeklärt. Die ermittelten Daten bilden eine Grundlage für die zukünftige Bewertung und Optimierung von HTMV-Schlacken.

### **Technical and hydrolytical quality of slags from the thermal treatment of domestic waste with high temperature incineration processes**

Many properties of solid residues from thermal waste treatment are directly related to process temperatures, as well as the residence times at high temperatures and the path of the waste material through the incineration zone. Applying temperatures of about 1000°C, which is usually the case for conventional methods of waste incineration (e.g. grate incineration processes), leads to solid residues, which are rather complex mixtures with a high number of coexisting phases. Their resulting properties, especially with respect to the leachability are difficult to assess. Newly developed high temperature waste incineration (HTWI) processes are operated above the liquidus temperature of the resulting silicate slags. At temperatures between 1200°C and 2000°C the presence of a liquid phase ensures the production of homogenous glassy slags or glass ceramics, whose properties can easily be quantified. It is therefore possible to optimize the quality of the slags for their application as recycling material.

The properties of liquid and solid slags are related to their chemical composition. Therefore, the quality of HTWI slags is controlled by the composition of the treated waste, which can vary significantly over a short period of time. For given process parameters (e.g. temperature) there are limits for the waste composition which can be treated in the HTWI methods. For this reason, it was studied how the chemical composition of HTWI-slags influences important chemical, physical, and process related properties, such as liquidus temperature, viscosity, the crystallisation behaviour and the hydrolytic behaviour.

For the investigation samples of granulated HTWI-slugs were taken from the Siemens-Schwel-Brenn pilot plant in Ulm-Wiblingen. Model glasses were prepared, to extend the investigated composition field. The analysis of the composition shows, that 95 wt-% of the slugs consist of the oxides  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Compared to the average composition of an agricultural soil, the content of heavy metals is elevated. By selectively varying oxide components, the influence of the chemical composition on the viscosity, the transformation temperature and the liquidus temperature was analysed.

The crystallization behaviour was studied by isothermal heat treatment at different temperatures. Especially because of their high CaO-content melilite, pyroxene and wollastonite are the main crystalline phases. As minor crystalline phases chromite and whitlockite were observed by microscopic methods. The distribution of the elements after heat treatment in the crystalline phases and the remaining glass matrix was determined. For different slag compositions the kinetics of the crystallisation was estimated by the construction of time-temperature-transformation-(TTT)-diagrams.

The hydrolytic behaviour was studied in water at an elevated temperature (Soxhlet-Test) and at a constant pH value of  $\text{pH}=3$  ( $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration). The hydrolytic stability was determined as a function of composition. As sodium does not participate in any secondary reaction during the  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -titration, the advance of the glass dissolution can be monitored by measuring the concentration of  $\text{Na}^+$  in solution. Lowering the CaO-content leads to an improvement of hydrolytic properties in water as well as in the acidic solution at  $\text{pH}=3$ . Creating a crystalline texture can improve the hydrolytic stability as long as hydrolytically unstable phases, such as melilite are avoided. This can be done by raising the  $\text{SiO}_2$ -content in the slugs.

A metric in the mid-range structure for model glasses and the glasses from the HTWI was determined by wide angle X-ray scattering (WAXS). It can be related to the chemical composition of the glasses. The results of the WAXS-measurements make it possible to classify the amorphous portion of industrial residues according to their structural state (condition).

In HTWI-processes temperatures above  $1300^\circ\text{C}$  have to be reached, in order to allow a complete homogenization of the resulting slugs. The chemical composition of the slugs can vary considerably. By finding an optimum range of composition the quality of the HTWI-slugs can be improved. Properties of the slugs can be modified by annealing and molding. This will allow the application of the HTWI-slugs as recycling material in various fields.

The results of this work show how process parameters, chemical composition and the resulting physical and chemical properties of the slugs from HTWI are related. The collected data provide a foundation for the assessment and optimization of HTWI-slugs in the future.



# Abkürzungen

<b>HTMV</b>	Hochtemperaturmüllverbrennung
<b>S-S-B-Verfahren</b>	Siemens-Schwel-Brenn-Verfahren
<b>REM</b>	Rasterelektronenmikroskopie
<b>POL-MIK</b>	Polarisationsmikroskopie
<b>RFA</b>	Röntgenfluoreszenzanalyse
<b>EDS</b>	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
<b>DTA</b>	Differenzthermoanalyse
<b>DSC</b>	Differential Scanning Calorimetry
<b>TRFA</b>	Totalreflexions-Röntgen-Floureszenzanalyse
<b>XRD</b>	Röntgen-Pulverdiffraktometrie
<b>WAXS</b>	Röntgen-Weitwinkelstreuung
<b>HV</b>	Vickershärte [ $10^7$ N/m <sup>2</sup> ]
<b>T<sub>smp.</sub></b>	Schmelzpunkt [°C]
<b>T<sub>liq</sub></b>	Liquidustemperatur [°C]
<b>T<sub>g</sub></b>	Glasübergangstemperatur oder Transformationstemperatur [°C]
<b>η</b>	Viskosität [dPa*s]
<b>NWB</b>	Netzwerkbildende Kationen
<b>NWW</b>	Netzwerk wandelnde Kationen
<b>ANC</b>	Säure-Neutralisations-Kapazität ( <u>A</u> cid <u>N</u> eutralisation <u>C</u> apacity) [mmol H <sup>+</sup> /g Feststoff]
<b>FSDP</b>	Erster scharfer Diffraktionspeak (First Sharp Diffraction Peak)
<b>r</b>	Korrosionsrate [ $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ ]
<b>N<sub>L</sub></b>	spezifischer Massenverlust [ $\text{g}/\text{mm}^2$ ]



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einführung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Einleitung .....	1
1.2	Zielsetzung und Vorgehensweise.....	1
<b>2</b>	<b>Qualität von Schlacken aus der Müllverbrennung.....</b>	<b>3</b>
2.1	Bewertung der Produktqualität .....	4
2.2	Sicherstellung der Produktqualität.....	5
2.2.1	Abfallzusammensetzung .....	5
2.2.2	Betriebsbedingungen.....	5
2.2.3	Nachbehandlung.....	6
2.3	Siemens Schwel-Brenn-Verfahren .....	6
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>9</b>
3.1	Probenherstellung.....	9
3.1.1	Homogenisieren von Schlackengranulat des Schwel-Brenn-Prozesses.....	9
3.1.2	Modellgläser.....	9
3.1.3	Modellgläser mit P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , ZnO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	11
3.1.4	Synthetische Kristallphasen .....	12
3.1.5	Temperaturbehandlung.....	12
3.1.6	Kristallwachstumsrate .....	13
3.2	Untersuchungsmethoden.....	13
3.2.1	Rasterelektronenmikroskopie (REM), Polarisationsmikroskopie (POL-MIK) .....	13
3.2.2	Quantitative chemische Analyse .....	13
3.2.3	Röntgenpulverdiffraktometrie .....	14
3.2.4	Viskosität.....	14
3.2.5	Thermoanalyse DSC/DTA .....	15
3.2.6	Härtemessung .....	16
3.2.7	Soxhlet-Test .....	17
3.2.8	Chemische Beständigkeit bei pH=3 (pH <sub>stat.</sub> -Titration) .....	19
<b>4</b>	<b>Zusammensetzung von HTMV-Schlacken .....</b>	<b>21</b>
4.1	Chemische Zusammensetzung von SSB-Schlacken.....	21

<b>4.2</b>	<b>HTMV-Schlacken im Vergleich mit andern Verbrennungsrückständen .....</b>	<b>21</b>
<b>4.3</b>	<b>Vergleich von SSB-Granulat mit natürlichen Stoffsystemen .....</b>	<b>23</b>
<b>4.4</b>	<b>Schadstoffgehalt in HTMV-Schlacken .....</b>	<b>24</b>
<b>4.5</b>	<b>Schlußfolgerung .....</b>	<b>26</b>
<b>5</b>	<b>Härte und Dichte .....</b>	<b>29</b>
<b>5.1</b>	<b>Vickershärte .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2</b>	<b>Dichte .....</b>	<b>31</b>
<b>6</b>	<b>Thermische Eigenschaften.....</b>	<b>33</b>
<b>6.1</b>	<b>Thermoanalyse.....</b>	<b>33</b>
6.1.1	Transformationsbereich.....	34
6.1.2	Entglasung.....	38
6.1.3	Schmelz- und Liquidustemperatur .....	41
6.1.4	Schlußfolgerung .....	43
6.1.4.1	<i>Glasübergang.....</i>	<i>43</i>
6.1.4.2	<i>Entglasung .....</i>	<i>45</i>
6.1.4.3	<i>Schmelztemperatur.....</i>	<i>46</i>
<b>6.2</b>	<b>Viskosität .....</b>	<b>46</b>
6.2.1	Faktoren der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) .....	46
6.2.2	Viskositätsbereich .....	47
6.2.3	Abhängigkeit von der Zusammensetzung .....	49
6.2.4	Schlußfolgerung .....	52
6.2.4.1	<i>Viskositätsfixpunkte .....</i>	<i>52</i>
6.2.4.2	<i>Kristallisation .....</i>	<i>53</i>
6.2.4.3	<i>Einfluß der Zusammensetzung auf die Viskosität .....</i>	<i>54</i>
<b>7</b>	<b>Kristallisation.....</b>	<b>59</b>
<b>7.1</b>	<b>Kinetik der Kristallisation von HTMV-Schmelzen.....</b>	<b>59</b>
7.1.1	Grundlagen .....	59
7.1.2	Verwendete Gläser .....	61
7.1.3	Kristallisationsgeschwindigkeit .....	61
7.1.4	ZTU-Diagramme.....	62
7.1.5	Kontinuierliche Abkühlung.....	63
7.1.6	Schlußfolgerung .....	66
<b>7.2</b>	<b>Isotherme Kristallisation und Kristallisationsprodukte.....</b>	<b>67</b>

7.2.1	Kristallisation von HTMV-Schlacken.....	67
7.2.1.1	<i>Pyroxen</i> .....	70
7.2.1.2	<i>Melilith</i> .....	76
7.2.1.3	<i>Wollastonit</i> .....	82
7.2.1.4	<i>Anorthit</i> .....	83
7.2.1.5	<i>Nebenphasen</i> .....	84
7.2.2	Kristallisation von Modellgläsern .....	86
7.2.3	Glasmatrix und Liquidustemperatur.....	90
7.2.3.1	<i>HTMV-Schlacken</i> .....	90
7.2.3.2	<i>Modellgläser</i> .....	92
7.2.4	Schlußfolgerung .....	93
<b>7.3</b>	<b>Kristallisation von ZnO-, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -haltigen Modellgläsern.....</b>	<b>94</b>
7.3.1	ZnO-haltige Modellgläser .....	94
7.3.2	Modellgläser mit Chrom .....	98
7.3.3	Modellgläser mit Phosphor .....	100
<b>8</b>	<b>Hydrolytisches Verhalten .....</b>	<b>103</b>
<b>8.1</b>	<b>Grundlagen der Glaskorrosion .....</b>	<b>103</b>
<b>8.2</b>	<b>Soxhlettest.....</b>	<b>104</b>
8.2.1	Einfluß der Zusammensetzung.....	107
8.2.1.1	<i>Netzwerkbildner</i> .....	107
8.2.1.2	<i>Netzwerkwanler</i> .....	108
8.2.2	Einfluß der Glasstruktur auf die Korrosion.....	109
8.2.3	Gegenüberstellung von HTMV-Gläsern und Vergleichsgläsern .....	111
<b>8.3</b>	<b>pH-stat. Titration.....</b>	<b>111</b>
8.3.1	Bedingungen und Reproduzierbarkeit der Messung .....	111
8.3.2	Auflösung von Gläsern.....	112
8.3.3	Kristallines Gefüge und Auflösung bei pH =3.....	116
8.3.3.1	<i>Beständigkeit von Glasmatrix und kristallinen Phasen</i> .....	116
8.3.3.2	<i>Mobilisierung von Chrom und Zink bei pH=3</i> .....	117
8.3.4	Schlußfolgerung .....	118
<b>9</b>	<b>Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) .....</b>	<b>121</b>
<b>10</b>	<b>Zusammenfassende Diskussion.....</b>	<b>125</b>
<b>10.1</b>	<b>Zusammensetzungsbereich der HTMV-Schlacken .....</b>	<b>125</b>
<b>10.2</b>	<b>Thermische Eigenschaften .....</b>	<b>126</b>

<b>10.3 Kristallisation.....</b>	<b>130</b>
<b>10.4 Chemische Eigenschaften.....</b>	<b>132</b>
<b>10.5 Charakterisierung mit WAXS.....</b>	<b>134</b>
<b>10.6 Ausblick .....</b>	<b>135</b>
<b>11 Literaturverzeichnis: .....</b>	<b>137</b>
<b>Anhang A: Zusammensetzung .....</b>	<b>147</b>
<b>Anhang B: Viskosität .....</b>	<b>157</b>
<b>Anhang C: Röntgendiffraktometrie .....</b>	<b>159</b>
<b>Anhang D: Soxhlet-Test.....</b>	<b>167</b>

# 1 Einführung

## 1.1 Einleitung

In der Bundesrepublik Deutschland fallen nach Schätzungen im Jahre 1990 rund 42 Mio. Tonnen Abfall aus Hausmüll, Sperrmüll und hausmüllähnlichen Industrie- und Gewerbeabfall an. Nach neuen gesetzlichen Regelungen wird die Müllverbrennung bei der Bewältigung der anfallenden Abfallmengen zunehmend an Bedeutung gewinnen. Schon jetzt werden rund 10 Mio. Tonnen des Abfalls in den ca. 50 bestehenden Müllverbrennungsanlagen thermisch behandelt. Daraus resultieren ungefähr 3 Mio. t Schlacken von denen, nach Angaben des Umweltbundesamtes aus dem Jahre 1991, rund die Hälfte verwertet wird.

Für die Abfallbehandlung existieren mehrere thermische Verfahren. Konventionelle Verfahren, wie z.B. die Rostfeuerung, verbrennen Abfälle bei Temperaturen um 800°C bis 1000°C und erzeugen heterogene Rohaschen/Schlacken mit geringen mechanischen Festigkeiten und einem schwach ausgeprägtem Rückhaltevermögen für das enthaltene Schadstoffpotential. Hier gibt es Bestrebungen, durch eine anschließende thermische Nachbehandlung (z. B. Verglasen oder Sintern) die Schadstoffe in einer Glasmatrix oder in kristallinen Phasenneubildungen zu immobilisieren. Alternativ dazu werden Hochtemperaturmüllverbrennungsverfahren wie das *Thermoselect* oder das *Schwel-Brenn-Verfahren* der Fa. Siemens entwickelt. Sie stehen kurz vor ihrer Einführung. Diese kombinierten Verfahren aus Verschmelzung und anschließender Verbrennung arbeiten im Temperaturbereich oberhalb von 1250°C. Ihre Prozeßtemperaturen liegen oberhalb der Liquidustemperaturen der resultierenden silikatischen Schlacken. Nach raschem Abkühlen kann ein glasiges Schlackengranulat erzeugt werden, welches zum Teil nur geringe kristalline Anteile enthält. Der hohe verfahrenstechnische und finanzielle Aufwand der HTMV rechtfertigt sich nur, wenn im Vergleich mit konventionellen Müllverbrennungstechniken ein qualitativ hochwertiges und für die Wiederverwertung geeignete Reststoffe erhalten werden und eine Deponierung vermieden werden kann. Der sichere und effektive Umgang mit Schlacken der HTMV ist nur gegeben, wenn die chemischen und physikalischen Eigenschaften im erweiterten Zusammensetzungsbereich bekannt sind und ein Gefährdungspotential abgeschätzt werden kann. Die Kenntnis der chemischen und mineralogischen Eigenschaften kann sowohl für die Optimierung von Verfahrensparametern, als auch für eine Beurteilung der resultierenden „Schlackenqualität“ herangezogen werden. Es stellt sich somit die Frage nach dem Einfluß der Zusammensetzung auf die Liquidustemperaturen und die daraus resultierenden Eigenschaften der Schlacken.

## 1.2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Die Hochtemperaturmüllverbrennung erzeugt über die Schmelzphase weitgehend homogene Reststoffe mit einem hohen Glasanteil. Sie zeigen ein enges und quantifizierbares Eigenschaftsspektrum, welches vom Chemismus und den Bedingungen im Verbrennungsprozeß wie Temperatur, Verweilzeiten und Sauerstoffkonzentration abhängig ist. Die

Qualität der Schlacken wird u.a. durch die Müllzusammensetzung, die Höhe der Verbrennungstemperatur und die Verweilzeit in der Brennkammer bestimmt. Die Eigenschaftsänderungen im erweiterten Zusammensetzungsbereich von HTMV-Schlacken sind bisher unbekannt. Mit dem Ziel den Verbrennungsprozeß und die Schlackenqualität zu optimieren, stellt sich somit die Frage:

- Wie wirkt sich die Zusammensetzungsänderung der silikatischen Schmelze auf ihre Eigenschaften und auf die der resultierenden Schlacken aus?
- Welche Auswirkungen ergeben sich durch diese Änderung auf die Betriebstemperaturen des HTMV-Verfahrens?
- Durch welche Maßnahmen können die Eigenschaften von Schmelzen und Schlacken optimiert werden?

Insbesondere das Fließverhalten bei hohen Temperaturen, das Kristallisationsverhalten und die Liquidustemperatur sind hierbei von besonderem Interesse.

Ebenso wie die Hochtemperatureigenschaften der Schmelzen, werden die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Schlacken von ihrer Zusammensetzung bestimmt. Sie lassen sich durch eine Kontrolle des Inputs und durch eine kontrollierte Prozeßführung beeinflussen. Weitere Verbesserungen bestehen in der Erzeugung einer Glaskeramik oder im Abgießen von Formkörpern.

Über den Einfluß der Zusammensetzung auf die resultierenden Eigenschaften von HTMV-Reststoffen ist bisher nur wenig bekannt. Das Ziel der Arbeit ist es, wichtige Eigenschaften von diesen Gläsern und Schmelzen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu untersuchen. Die folgenden Punkte stehen im Vordergrund der Untersuchung:

- das Fließverhalten bei hohen Temperaturen
- die Temperatur der stabilen Schmelze
- das Kristallisationsverhalten
- die Verteilung von ökotoxischen Elementen
- das hydrolytische Verhalten

Basierend auf der Analyse von Schlacken der S-S-B-Pilotanlage wird zunächst ein Zusammensetzungsbereich ermittelt und durch Modellgläser erweitert. Die systematische Untersuchung von Eigenschaften in Abhängigkeit von der erweiterten Zusammensetzung und der Temperatur soll ein Beitrag auf dem Weg zu einer realistischen Abschätzung der Umweltverträglichkeit und Wiederverwertbarkeit dieser Reststoffe sein und Ansätze für ihre Optimierung aufzeigen.

## 2 Qualität von Schlacken aus der Müllverbrennung

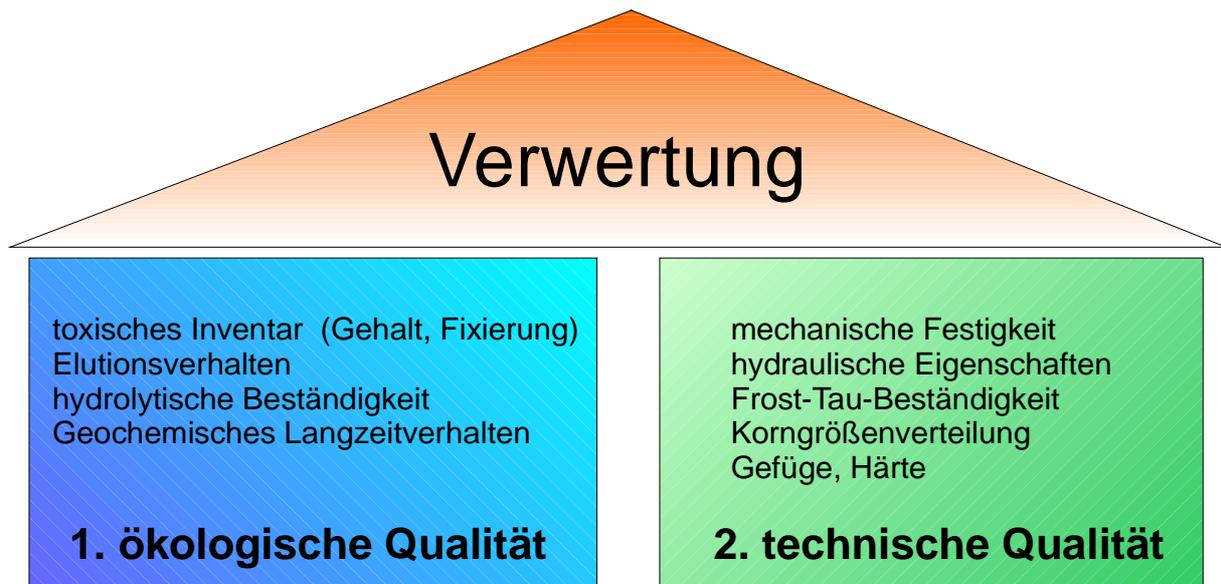
Bisher waren Volumenreduzierung, Inertisierung und die Nutzung der im Abfall enthaltenen Energie die Hauptziele der thermischen Abfallverwertung. Derzeit wird die Hälfte der in der Müllverbrennung anfallenden Schlacken und Aschen deponiert. Um Kosten zu sparen geht das Bestreben der Müllverbrennungsanlagenbetreiber dahin, noch mehr als bisher MV-Schlacken der Wiederverwertung, z.B. als Füllmaterial, Zuschlagsstoff oder als höherwertiges Produkt, wie beispielsweise als Ersatzstoff für Sand und Kies, zuzuführen. Somit erweitert sich die Liste der Ziele der Müllverbrennung um:

- Die Herstellung wiederverwertbarer und vermarktbarer Produkte
- Die Erzeugung umweltverträglicher Reststoffe, welche mit natürlichen Erden und Gesteinen vergleichbar sind und ähnliche geochemische Eigenschaften besitzen
- Die Produktion auslaugungsresistenter Schlacken

Diese Ziele, die verfahrenstechnisch angestrebt werden, sind teilweise schon durch Gesetze und Verordnungen vorgeschrieben.

Für den Einsatz als Sekundärrohstoff müssen Schlacken hinsichtlich ihrer Qualität geprüft und beurteilt werden. Dabei lag der Schwerpunkt bisher auf der Charakterisierung des toxischen Inventars und seiner Mobilisierung in wässrigen Lösungen. Neben den hydrolytischen Eigenschaften sind aber auch die mechanischen und physikalischen Eigenschaften eine wichtige Bewertungsgrundlage, denn für die Anwendung als Sekundärrohstoff muß gewährleistet sein, daß Schlacken den Anforderungen des Anwendungsgebietes gerecht werden. Somit wird die Qualität eines Verwertungsproduktes von den ökologischen und anwendungsspezifischen Kriterien bestimmt (Abb. 1). Für die Anlagenbetreiber ist entscheidend, in welchem Rahmen und mit welcher Zuverlässigkeit ein Verfahren Schlacken mit bestimmten Qualitätsmerkmalen erzeugen kann. Sie kommen von der Rolle des Reststoffproduzenten in die des Rohstofflieferanten, der für die Qualität seines Produktes die Verantwortung trägt.

Kann ein Reststoff nicht der Wiederverwertung zugeführt werden so wird er deponiert. Auch hier kann aufgrund gesetzlicher Vorschriften und Grenzwerte ein Qualitätsbegriff definiert werden. Nach der TA Siedlungsabfall von 1993 wird in Deponieklassen unterteilt wobei die Bewertung durch die Einhaltung der für die jeweilige Deponieklasse vorgeschriebenen Festigkeiten, Elutionswerte und Glühverluste erfolgt.



**Abb. 1** Qualitätskriterien zur Bewertung von Müllverbrennungsschlacken als Sekundärrohstoff. Je nach Verwertungsart müssen die ökologischen und technischen Voraussetzungen erfüllt werden.

### 2.1 Bewertung der Produktqualität

Die Schlacken bzw. Aschen, welche zur Zeit in den konventionellen Müllverbrennungsanlagen mit Verbrennungstemperaturen  $T_{\text{Verbrennung}} = 800^{\circ}\text{C} - 1000^{\circ}\text{C}$  erzeugt werden, sind heterogene Gemenge mit einer großen Anzahl von unterschiedlichen Phasen und einem großen repräsentativen Volumen. Deshalb ist die vollständige Charakterisierung und die Vorhersage von Eigenschaften schwierig. Merkmale der Schlackenqualität sind u.a.:

- Gefüge und repräsentatives Volumen (Homogenität)
- Phasenbestand
- Gehalt und Verteilung von Schadstoffen
- chemische, hydrolytische und mechanische Eigenschaften

Eine kleine Anzahl an koexistierenden Phasen ermöglicht die quantitative Charakterisierung des Reststoffes. Aufgrund eines kleinen repräsentativen Volumens können Eigenschaften, welche z. B. an Stichproben ermittelt wurden, auf größere Volumina übertragen werden.

Die mineralogische Charakterisierung bzgl. Gefüge und Phasenbestand von MV-Reststoffen ist vom Gesetzgeber z. Zt. noch nicht vorgesehen. Die in Elutionstests gewonnenen Ergebnisse bzgl. der Mobilisierung des Schadstoffinventars in wässrigen Lösungen, bilden noch die gesetzlich vorgeschriebene Bewertungsgrundlage von Reststoffen. Zur Zeit wird die Freisetzung von Schadstoffen in Wasser nach dem DEV-S4 Test (DIN 38.414.S-4) und der säurelösliche Schadstoffanteil mit dem Aufschluß in Königswasser nach DIN 38.414.S7 bestimmt. Diese Tests besitzen wenig Aussagekraft über das tatsächliche Auslaugungs- bzw.

Auflösungsverhalten in verschiedenen geochemischen Szenarien und man gewinnt keine Erkenntnisse über das Langzeitverhalten der Schlacken.

### 2.2 Sicherstellung der Produktqualität

Für die optimale Nutzung von Reststoffen der thermischen Abfallbehandlung als höherwertige Produkte muß eine kontinuierlich gleichbleibende Qualität gewährleistet werden. Allgemein wird in einen thermischen Prozeß die Qualität der Produkte durch die Einsatzstoffe, den Reaktor und die im Verbrennungsprozeß herrschenden Bedingungen beeinflusst. Für die Optimierung der Schlackenqualität ergeben sich folgende Einflußmöglichkeiten:

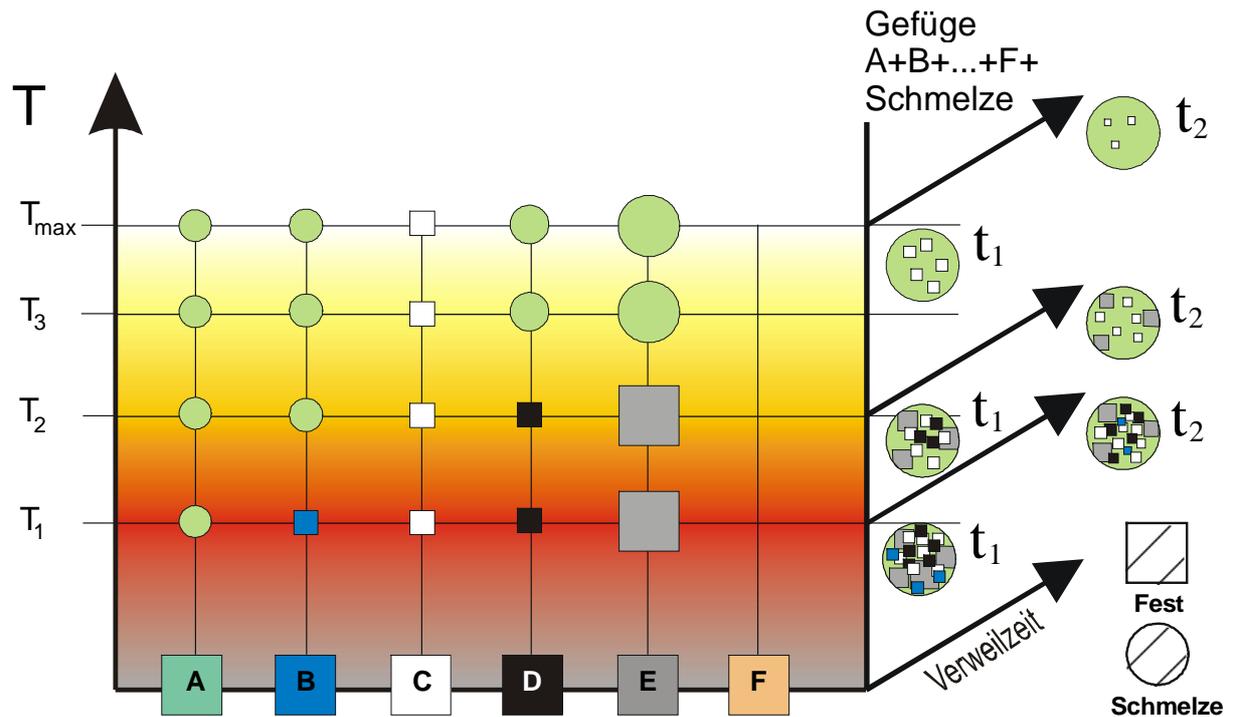
- **Abfallzusammensetzung**
- **Betriebsbedingungen**  
Kinetik/Verweilzeiten, Tempertur
- **Nachbehandlung**

#### 2.2.1 Abfallzusammensetzung

Die resultierenden Eigenschaften von Müllverbrennungsschlacken sind eng mit ihrem Chemismus verknüpft. Deshalb kann durch die Zusammenstellung und Beschaffenheit des aufgegebenen Mülls die Qualität der resultierenden Schlacke gezielt beeinflusst werden. Eine wirkungsvolle Erfassung und Sortierung von schadstoffhaltigen Materialien (Batterien, Leuchtstoffröhren, Farb-, Lack- und Lösungsmittelresten könnte helfen, die Schadstoffgehalte erheblich zu senken. Eine Aufbereitung, wie z. B. eine Homogenisierung oder das Mischen von Müllfraktionen (z.B. Hausmüll, Klärschlamm, etc.), könnte sich unter Umständen positiv auf die Schlackenzusammensetzung und damit auf die resultierenden Eigenschaften auswirken.

#### 2.2.2 Betriebsbedingungen

Für die vollständige Charakterisierung einer Schlacke sollten möglichst wenig koexistierende Phasen vorliegen. Man erreicht dies, indem man mit höheren Prozeßtemperaturen arbeitet und längere Verweilzeiten bei hoher Temperatur ermöglicht. Mit ansteigender Prozeßtemperatur und der damit verbundenen Aufschmelzung nimmt die Anzahl der Phasen ab (siehe Abb. 2). Liegt die Prozeßtemperatur über der Liquidustemperatur der Schlacke, so kann die Homogenisierung in der Schmelzphase erfolgen und durch rasches Abkühlen kann ein einphasiges glasiges Produkt erhalten werden. Weitere Einflußmöglichkeiten ergeben sich durch die Kontrolle der bei der Verbrennung herrschenden Atmosphäre.



**Abb. 2** *Einfluß der Prozeßparameter und der Müllzusammensetzung auf den Phasenbestand und die Homogenität von HTMV-Schlacken (PENTINGHAUS [1998]). Mit zunehmender Temperatur und Verweilzeit werden die verschiedenen Müllkomponenten A, B, C,... aufgeschmolzen. Es kann eine Homogenisierung in der Schmelze stattfinden.*

### 2.2.3 Nachbehandlung

Wird nach dem Verbrennungsprozeß die angestrebte Schlackenqualität nicht erreicht werden, dann kann durch eine Nachbehandlung die Verbesserung von Eigenschaften erfolgen. Bei heterogenen Schlacken kann mit Trennverfahren die restliche metallische von der nichtmetallischen Fraktion separiert werden. Mit Wäschen wird der Anteil an leicht eluierbaren Bestandteilen gesenkt.

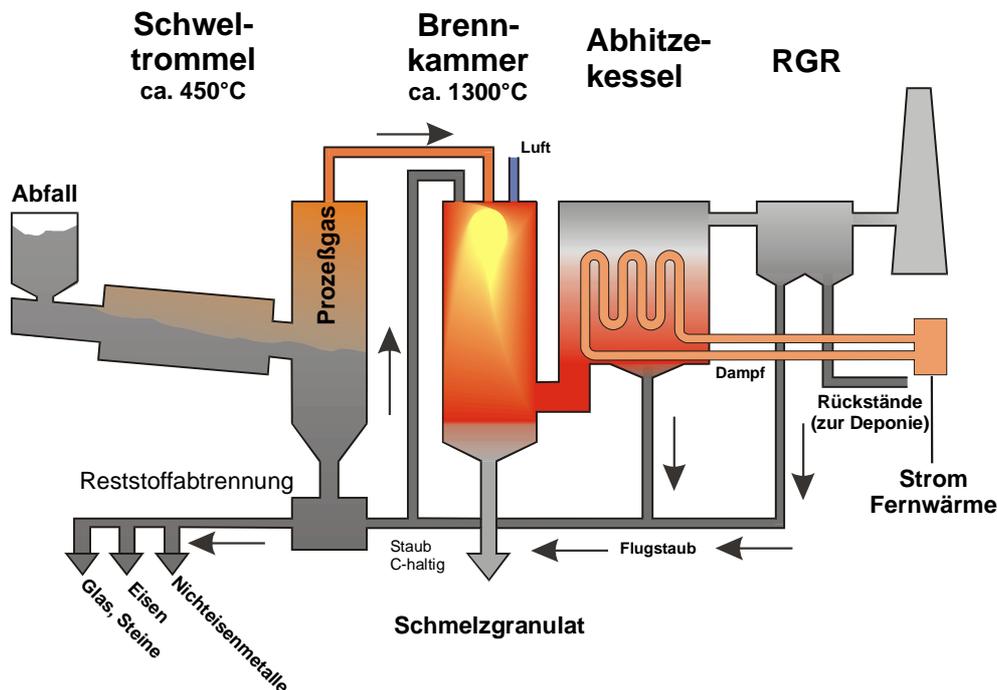
In einer thermischen Nachbehandlung kann durch Aufschmelzen von Schlacken/Aschen die Anzahl an Phasen reduziert werden. Leicht flüchtige Schwermetalle werden bei hohen Temperaturen angereichert und durch eine Verglasung oder Versinterung kann unter Umständen ein schwer auslaugbares Produkt mit guten bauphysikalischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften erhalten werden. Nachteil der thermischen Nachbehandlung ist: Sie ist mit einem energetischen Mehraufwand und deshalb mit höheren Kosten verbunden. Die Kosten der thermischen Aufbereitung können durch den Einsatz von Hochtemperaturmüllverbrennungsverfahren reduziert werden, da hier die Aufschmelzung und anschließende Verglasung ohne erneutes Aufheizen der Schlacken erfolgen kann.

## 2.3 Siemens Schwel-Brenn-Verfahren

Die wohl bekanntesten, in der Öffentlichkeit kontrovers diskutierten HTMV-Verfahren, sind das *Schwel-Brenn-Verfahren* der Fa. Siemens AG und das *Thermoselect-Verfahren*. Beide Verfahren haben zum Ziel, über die Schmelzphase homogene und inerte Schlacken zu erzeugen, welche sich aufgrund ihrer Eigenschaften zur Wiederverwertung eignen. Über den

Einfluß von Eigenschaften solcher Schlacken in Abhängigkeit von der Zusammensetzung ist bisher nur wenig bekannt, so daß in dieser Arbeit zusammensetzungsabhängig untersucht werden. Im Rahmen einer Kooperation mit der Fa. Siemens standen für die Untersuchung Schlackenproben aus der Schwel-Brenn-Versuchsanlage der Siemens AG in Ulm-Wiblingen zur Verfügung. Deshalb wird an dieser Stelle das Konzept dieses HTMV-Verfahrens kurz umrissen. Das Verfahrensschema zeigt die Abb. 3.

Das Siemens-Schwel-Brenn-Verfahren ist ein aus Pyrolyse und Verbrennung kombiniertes Verfahren. Der Abfall, bestehend aus Haus-, Sperr- und Gewerbemüll, Klärschlamm und biologischen Abfällen, gelangt zunächst in eine Konversionstrommel, wo er bei einer Temperatur von ca. 450°C unter Ausschluß von Sauerstoff verschwelt wird. Das bei der Verschwelung entstandene Pyrolysegas wird direkt in die Hochtemperaturbrennkammer geleitet. Der Rest wird in zwei Fraktionen unterteilt. Aus der Grobfraktion werden mit einem Trennverfahren Eisen, Nichteisenmetalle und eine Inertfraktion (Steine/Glas) abgetrennt. Die Feinfraktion (1-3mm) wird mit den im Kreislauf geführten Stäuben aus dem Abhitzekegel und der Rauchgasreinigung vermischt und zusammen mit dem Pyrolysegas tangential in die Hochtemperaturbrennkammer eingeblasen. Die Verbrennungstemperatur liegt mit ca. 1300°C über der Liquidustemperatur der resultierenden silikatischen Schlacke. Die flüssige Schlacke sammelt sich am Fuß der Brennkammer und wird im schmelzflüssigen Zustand abgezogen. Durch Abschrecken im Wasserbad wird ein weitgehend glasiges Schlackengranulat erhalten.



**Abb. 3** Verfahrensschaubild des Siemens-Schwel-Brenn-Verfahrens (BAUDE [1994])



## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Probenherstellung

#### 3.1.1 Homogenisieren von Schlackengranulat des Schwel-Brenn-Prozesses

Für die Untersuchungen an realen Schlackengläsern aus der HTMV wurden Granulate aus der Siemens-Schwel-Brenn- (S-S-B) Versuchsanlage in Ulm-Wiblingen verwendet. Die Anlage wurde innerhalb von 1 Jahr mehrfach beprobt. Die Schlacken fielen bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen als überwiegend glasiges Granulat an. Durch Aufschmelzen bei einer Temperatur von 1450°C und einer Haltezeit von ca. 60 min wurden aus den Granulaten zunächst homogene Gläser erzeugt. Abscheidungen von Salzen (= Galle), welche die Oberfläche der Granulatkörner z. T. stark kontaminierten, wurde entweder verflüchtigt oder in der Schmelze gelöst. Durch Abgießen der Schmelzen auf eine Stahlplatte konnten homogene Gläser erhalten werden. Homogenisiert wurden ca. 100 g Granulat in einem Platintiegel (Pt 95% Au 5 %). Das Aufschmelzen erfolgte in einem Kammerofen (Fa. Naber LHT4R) an Luft. Eine weitere Homogenisierung erfolgte durch längeres Rühren der Schmelzen oberhalb ihrer Liquidustemperaturen während der Viskositätsmessung. Die resultierenden Zusammensetzungen der Schlackengläser wurden mit EDS, RFA und TRFA bestimmt. Der amorphe Charakter und die Abwesenheit von kristalliner Phase wurde an Streupräparaten im Polarisationsmikroskop (POL-MIK) und röntgenographisch (XRD) bestätigt.

#### 3.1.2 Modellgläser

Zur Erweiterung des Zusammensetzungsbereiches wurden Modellgläser mit definierter Zusammensetzung und variierenden Gehalten von Oxidkomponenten hergestellt. Die Anzahl an oxidischen Komponenten wurde auf 7 reduziert. Die Modellgläser liegen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Der Zusammensetzungsbereich der Gläser orientiert sich an den Analysen der 18 HTMV-Schlacken aus der S-S-B-Versuchsanlage. Aus dem Mittelwert wurde eine durchschnittliche Modellzusammensetzung MOD00 bestimmt. Die Gehalte einzelner Oxide wurden so variiert, daß sich die molaren Verhältnisse der restlichen sechs Komponenten nicht änderten (s. Tabelle 1)

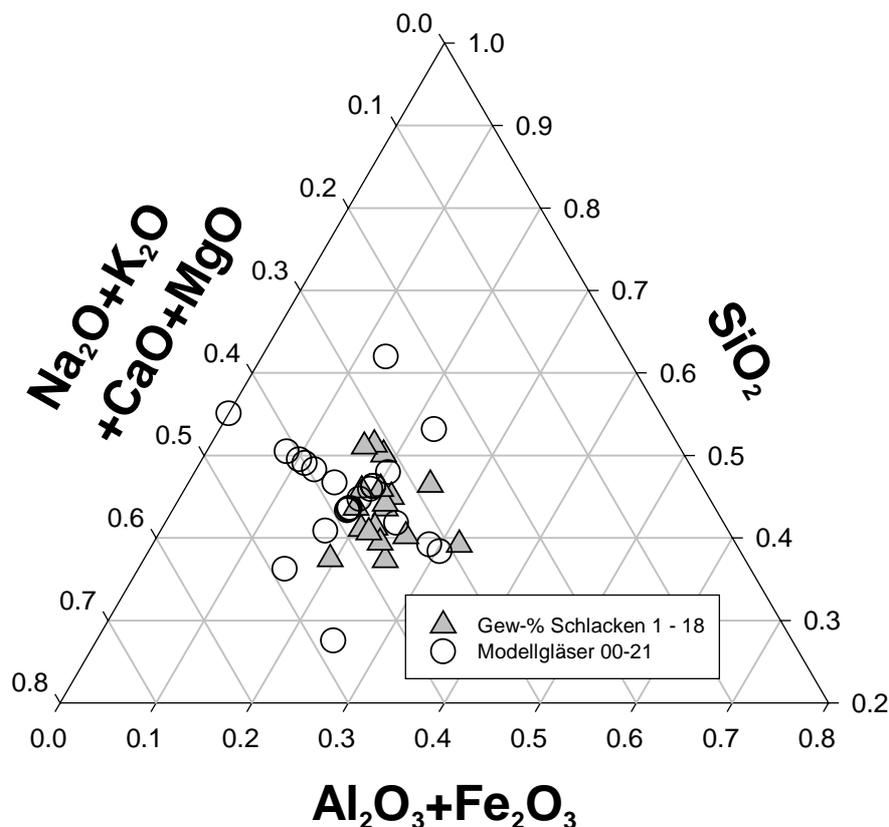
Zur Synthese wurden Kalzium- und Magnesiumhydroxid, Hydrargillit ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), Natrium- und Kaliumkarbonat, sowie gepulverter Hämatit und Quarz verwendet. Nach der Einwaage wurden die Ausgangsstoffe in einer Porzellanreibschale vermischt und im Platintiegel (Pt/Au 5) 1 Stunde bei 900°C gehalten. Die kalzinierten Pulver werden bei 1450°C geschmolzen, nach 1h entnommen und durch Ausgießen auf eine Stahlplatte glasig erstarrt. Die Abwesenheit von kristallinen Anteilen wurde wiederum an Streupräparaten im Polarisationsmikroskop und mit XRD überprüft. Zur anschaulichen Übersicht sind in Abb. 4 die Modell- und Schlackengläser im pseudoternären Diagramm dargestellt. Aufgetragen sind die Summen der Gehalte von  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Gew-%.

### 3. Experimenteller Teil

**Tabelle 1** Zusammensetzung von Modellglas MOD00 und Variation der Oxide normiert auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $X/\text{SiO}_2$ ). Der Oxidgehalt ist in Mol-% angegeben.

Mol-%	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>Mod 00</b>	<b>3.51%</b>	<b>4.25%</b>	<b>7.25%</b>	<b>48.31%</b>	<b>2.33%</b>	<b>31.33%</b>	<b>3.01%</b>

Probe	Oxid & Gehalt in Mol-%	$X/\text{SiO}_2$					
		$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$
<b>Mod 00</b>	<b>mittl. Zusammensetzung</b>	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 01</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3=2,41\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=2,41\%$	0.0727	0.0880	0.0470	0.0483	0.6486	0.0470
<b>Mod 02</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3=0,00\%$ $\text{Fe}_2\text{O}_3=0,00\%$	0.0727	0.0880	0.0000	0.0483	0.6486	0.0000
<b>Mod 03</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3=0,00\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.0000
<b>Mod 04</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3=0,00\%$	0.0727	0.0880	0.0000	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 05</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3=9,12\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.2015
<b>Mod 06</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3=5,68\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.1209
<b>Mod 07</b>	$\text{Fe}_2\text{O}_3=1,32\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.0269
<b>Mod 08</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3=14,89\%$	0.0727	0.0880	0.3358	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 09</b>	$\text{Al}_2\text{O}_3=1,72\%$	0.0727	0.0880	0.0336	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 10</b>	$\text{SiO}_2=65,31\%$	0.0361	0.0437	0.0745	0.0240	0.3219	0.0309
<b>Mod 11</b>	$\text{SiO}_2=30,52\%$	0.1547	0.1873	0.3192	0.1027	1.3798	0.1325
<b>Mod 12</b>	$\text{CaO}=45,96\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	1.2088	0.0623
<b>Mod 13</b>	$\text{CaO}=15,90\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0483	0.2686	0.0623
<b>Mod 14</b>	kein Alkali	0.0000	0.0880	0.1501	0.0000	0.6486	0.0623
<b>Mod 15</b>	$\text{K}_2\text{O}=4,44\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0940	0.6486	0.0623
<b>Mod 16</b>	$\text{K}_2\text{O}=0,00\%$	0.0727	0.0880	0.1501	0.0000	0.6486	0.0623
<b>Mod 17</b>	$\text{Na}_2\text{O}=6,30\%$	0.1343	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 18</b>	$\text{Na}_2\text{O}=0,00\%$	0.0000	0.0880	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 19</b>	$\text{MgO}=16,80\%$	0.0727	0.4029	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 20</b>	$\text{MgO}=7,98\%$	0.0727	0.1719	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623
<b>Mod 21</b>	$\text{MgO}=0,00\%$	0.0727	0.0000	0.1501	0.0483	0.6486	0.0623



**Abb. 4** Zusammensetzungsbereich von HTMV-Schlacken und Modellgläsern. Aufgetragen sind die Summen der Alkali- und Erdalkalioxide gegen  $\text{SiO}_2$  und den Gesamtgehalt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Auftragung in Gew-%).

### 3.1.3 Modellgläser mit $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{ZnO}$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$

Als zusätzliche Komponenten wurden  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZnO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingeführt. Zur Herstellung der Gläser wurde dieselbe Vorgehensweise wie zur Herstellung der übrigen Modellgläser angewendet. Als Ausgangsmaterial für  $\text{P}_2\text{O}_5$  diente Ammoniumhydrogenphosphat  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , für Zink und Chrom wurden die feingepulverten Oxide eingewogen. Die Gehalte dieser Oxide wurden auf der Basis der Zusammensetzung vom Modellglas MOD00 variiert. Für jedes Oxid wurden 3 Modellgläser hergestellt. Die Zusammensetzung und Bezeichnung dieser Gläser findet sich in den nachstehenden Tabellen.

**Tabelle 2** Zusammensetzung der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -haltigen Modellgläser in Mol-%

Mol-%	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
MOD00	3.51%	4.25%	7.25%	48.31%	2.33%	31.33%	3.01%	--
MOD22	3.34%	4.04%	6.89%	45.93%	2.22%	29.79%	2.86%	4.93%
MOD23	3.43%	4.15%	7.07%	47.15%	2.28%	30.58%	2.94%	2.41%
MOD24	3.48%	4.21%	7.18%	47.87%	2.31%	31.05%	2.98%	0.92%

**Tabelle 3** Zusammensetzung der ZnO-haltigen Modellgläser in Mol-%

Mol-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
MOD00	3.51%	4.25%	7.25%	48.31%	2.33%	31.33%	3.01%	--
HZN	3.30%	3.99%	6.81%	45.37%	2.19%	29.43%	2.82%	6.08%
MZN	3.37%	4.08%	6.96%	46.36%	2.24%	30.07%	2.89%	4.04%
NZN	3.44%	4.17%	7.10%	47.34%	2.28%	30.70%	2.95%	2.01%

**Tabelle 4** Zusammensetzung der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Modellgläser in Mol-%

Mol-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MOD00	3.51%	4.25%	7.25%	48.31%	2.33%	31.33%	3.01%	--
HCR	3.49%	4.23%	7.20%	48.00%	2.32%	31.00%	2.99%	0.64%
MCR	3.50%	4.24%	7.23%	48.16%	2.32%	31.23%	3.00%	0.32%
NCR	3.51%	4.25%	7.24%	48.27%	2.33%	31.31%	3.01%	0.08%

#### 3.1.4 Synthetische Kristallphasen

Für vergleichende Untersuchungen wurden Melilith und Pyroxene synthetisch hergestellt. Die Zusammensetzung der Kristallarten basiert auf den Mittelwerten der nach den isothermen Temperversuchen im Gefüge von HTMV-Schlacken analysierten Phasen. Die Synthesebedingungen und Zusammensetzungen sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Von den synthetisierten Kristallphasen wurden Dünn- und Anschliffe angefertigt. Die Charakterisierung erfolgte mit REM und POL-MIK, XRD und DSC.

**Tabelle 5** Zusammensetzung und Synthesebedingungen von Pyroxen und Melilith

	Melilith		Pyroxen		Tiegel Pt/Au5
Menge	15g		15g		
Kalzinieren	T=1063°C t= 60min		T=900°C, t=60min		
Schmelzen	T=1500°C. t=15 min		T=1500°C, t=30 min		
Kristallisation	T=1175°C, t=24h		T=1300°C, t= 24 h		
Zusammensetzung			Zusammensetzung		
Oxid	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Einwaage als
Na <sub>2</sub> O	3,21	3,38	--	--	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
MgO	7,80	5,35	13,14	8,84	Mg(OH) <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07	7,06	4,90	8,33	Al(OH) <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	40,02	40,90	44,62	44,74	Quarz
CaO	38,94	37,14	29,31	27,22	Ca(OH) <sub>2</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	--	0,70	1,80	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
FeO	2,02	2,47	7,31	8,76	Hämatit
ZnO	2,65	3,69	0,22	0,31	ZnO

#### 3.1.5 Temperaturbehandlung

Zur Ermittlung des kristallinen Phasenbestandes in Abhängigkeit von der Temperatur wurden kleine Stücke der Gläser (max. 1cm<sup>3</sup>) im Platintiegel in einem Kammerofen (Fa. Naber Typ LHT4R) bei Temperaturen von T=1150°C, T=1100°C und T=1050°C für t=12 h gehalten. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement (Typ S, Pt-Pt/Rh10) direkt unter dem Proben Tiegel plaziert. Nach Ablauf der Haltezeit wurden die Proben entnommen und an Luft abgeschreckt. Der kristalline Phasenbestand wurde mit REM und XRD untersucht.

### **3.1.6 Kristallwachstumsrate**

Die Kristallwachstumsrate wurde an Probenkörpern von homogenen HTMV-Schlackengläsern bestimmt. Die Gläser wurden spannungsfrei gegläht ( $T=600^{\circ}\text{C}$ ,  $t=12\text{h}$ ) und in Würfel mit einer Kantenlänge von ca. 3 mm geschnitten. Diese wurden auf einem Platinblech in einen Rohofen (Fa. Gero) eingeführt. Die Temperatur an der Probe wurde mit einem Thermoelement Typ S gemessen, welches sich direkt unter dem Probenblech befand. Der Ofen wurde vor dem Einbringen der Proben auf die jeweilige Temperatur vorgeheizt. Zur Messung wurden die Proben in die Heizzone des Ofens gebracht. Sobald der Sollwert erreicht war (ca. 1,5 min) wurde mit der Zeitmessung begonnen. Nach Ablauf der vorgegebenen Zeit wurden die Proben entnommen und an Luft abgekühlt.

Die Auswertung erfolgte an Dünnschliffpräparaten unter dem Polarisationsmikroskop. Hierzu wurde der zeitliche Verlauf der kristallinen Wachstumsfront von der Oberfläche zum Inneren des Probenkörpers ausgemessen. Die Dicke der Kristallschicht wird gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung der resultierenden Geraden ergibt die Wachstumsrate für die Kristallisation mit heterogener Keimbildung.

## **3.2 Untersuchungsmethoden**

### **3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM), Polarisationsmikroskopie (POL-MIK)**

Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop der Fa. Philips (Typ SEM 505) durchgeführt, welches zur quantitativen Elementanalyse mit einem Detektor für energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDS) der Fa. EDAX ausgestattet war. Für die Messungen wurden Anschliffe der Präparate angefertigt. Hierzu wurden die Proben in Epoxidharz eingegossen und nach dem Aushärten mit SiC-Pulver (Körnung 600) plan geschliffen. Die angeschliffenen Proben wurden mit Diamantpaste ( $1\mu\text{m}$ ) oder einer Oxidsuspension (OPS) poliert. Zur Erhöhung des Kontrastes im REM wurden die Oberflächen der kristallisierten Proben für ca. 30sec mit verdünnter Flußsäure (1ml HF 40% auf 100ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) geätzt. Für die Untersuchung im REM wurden die Anschliffe mit Kohlenstoff besputtert. Die Beschleunigungsspannung lag zwischen 15 keV und 30 keV.

Für die lichtoptischen Untersuchungen der Gefüge stand ein Polarisationsmikroskop der Fa. Leitz (Typ DMRXP) zur Verfügung. Das Gerät kann im Durchlicht- und Auflichtmodus betrieben werden. Für Auflichtaufnahmen wurden polierte Anschliffe verwendet, welche in der oben beschriebenen Weise präpariert wurden. Für die Durchlichtmikroskopie wurden Dünnschliffe angefertigt. Hierzu wurden in Harz eingebettete Proben auf Objektträger aufgeklebt, gesägt und bis zu einer Dicke von ca.  $30\mu\text{m}$  geschliffen.

### **3.2.2 Quantitative chemische Analyse**

Die Zusammensetzung der SSB-Schlacken wurde quantitativ mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDS) bestimmt. Die Messungen wurden an einem Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Camscan FE 44) durchgeführt, welches mit einem Novar-Detektor mit ultradünnem Fenster ausgestattet war. Für die Bestimmung wurde eine

standardlose Methode wie von BERNOTAT & ROEMER [1996] beschrieben angewendet. Die Messung erfolgte an polierten Anschliffen, welche mit Kohlenstoff besputtert wurden.

Acht der insgesamt neunzehn Schlacken wurden in der Mikrowelle naßchemisch aufgeschlossen (5ml HNO<sub>3</sub> 60% + 0,5ml HF 40%). Mit TRFA (Totalreflexions-Röntgen-Floureszenzanalyse) wurden die Elemente P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb und Fe quantitativ bestimmt. Die Ergebnisse der naßchemischen Analyse wurden mit den EDS-Bestimmungen verglichen.

Die Elementanalyse der Kristallphasen im Gefüge von getemperten Gläsern erfolgte mit quantitativer EDS-Analyse an einem REM der Fa. Philips Typ SEM 505 welches mit einem Detektor der Fa EDAX ausgestattet war. Zur Kalibrierung wurden die Mineralstandards Albit (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), Cr-Diopsid ((Mg,Cr)CaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Diopsid (MgCaSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Olivin (Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Plagioklas ((Ca, Na)Al(Al, Si)Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), Sanidin (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) und Obsidian von der Fa. ASTIMEX verwendet. Die Analyse wurde an polierten, mit verdünnter Flußsäure geätzten und mit Kohlenstoff beschichteten Proben durchgeführt.

Die Analyse von gelösten Elementen nach der pH<sub>stat.</sub>-Titration erfolgte mit ICP-OES. Dazu wurden die Versuchslösungen auf 100ml verdünnt und mit HNO<sub>3</sub> angesäuert.

#### 3.2.3 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur röntgenographischen Phasenanalyse wurde ein Pulverdiffraktometer des Typs D5000 der Firma Siemens verwendet, welches mit einem Szintillationszähler ausgestattet war. Es wurde mit Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1.54052 \text{ \AA}$ ) bei Raumtemperatur (T=22°C) gearbeitet. Gemessen wurde im Bereich 10° – 70° 2Theta. Als Standard wurde den Pulvern Silizium (reinst) zugemischt. Die Auswertung der Pulverdiagramme erfolgte mit dem Softwareprogramm DIFFRAC AT V3.2 (Fa. Siemens).

Die Messungen der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS-Messungen) wurden mit einem Pulverdiffraktometer (Siemens D5000) mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt, daß auf einen Drehanodengenerator montiert war. Gemessen wurde mit einer Spannung von U=45 kV und einem Strom von I=300mA. Dabei wurde mit einer Molybdänanode (Mo K $\alpha$ -Strahlung) und einem Graphitmonochromator gearbeitet.

Zur Bestimmung bzw. Verfeinerung von Gitterparametern wurde in einer Guinier-Filmkamera der Fa. Huber (SYSTEM 600) gemessen. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte mit dem Fortranprogramm FINEX90

#### 3.2.4 Viskosität

An Schmelzen der Modellgläser und HTMV-Schlacken wurde die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem Rotationsviskosimeter bestimmt. Gemessen wurde an Luft im Temperaturbereich zwischen T=1450°C und T=1100°C. Dazu wurden ca. 90g - 100g der Schlacken bzw. der Modellgläser in einen Meßtiegel aus einer Platin-Rhodium-Legierung (s. Abb. 5) bei einer Temperatur von T=1350°C eingeschmolzen. Gemessen wurde in 25°C Intervallen, wobei stufenweise abgekühlt wurde. Bei Erreichen einer konstanten Temperatur

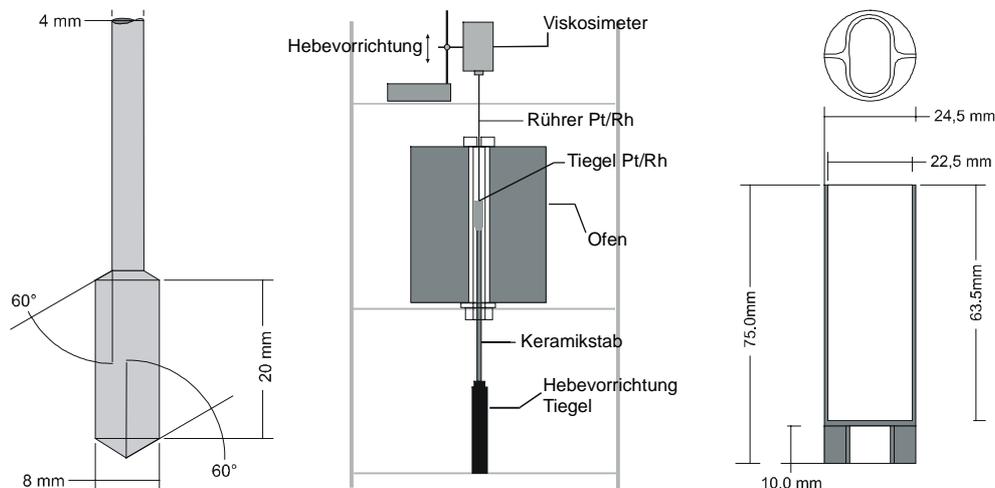
wurde diese für ca. 30 min gehalten. Zur Viskositätsbestimmung wird bei vorgegebener Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  das resultierende Drehmoment  $M$  bestimmt.

Mit der Gerätekonstante  $k$ , welche zuvor in einer Eichmessung ermittelt wurde, läßt sich die Viskosität  $\eta$  wie folgt ermitteln.

$$\eta = k \cdot \frac{M}{\omega}$$

Zur Bestimmung der Gerätekonstante wurde ein Borosilikatglasstandard des National Bureau of Standards NBS 717 verwendet. Der Fehler der Messung beträgt  $\pm 5\%$ . Das steht in Einklang mit den Meßgenauigkeiten, die von DINGWELL [1989] für diese Methode ermittelt wurde.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine Versuchsanordnung nach dem in Abb. 5 gezeigten Schema mit hydraulischer Hebevorrichtung konstruiert und aufgebaut. Hierzu wurde ein Rotationsviskosimeter der Fa. Brookfield (Typ HBDV III) und ein Rohrofen der Fa. Gero verwendet. Die Geometrie des verwendeten Meßtiegels und des Rotationskörpers sind in Abb. 5 dargestellt. Die Temperaturregelung des Ofens erfolgte mit Hilfe einer Steuereinheit von der Fa. Nabertherm Typ 903. Die Temperatur der Schmelze wurde mit einem Thermoelement Typ S (Pt/PtRh10) erfaßt, welches unmittelbar unter dem Meßtiegel plaziert wurde.



**Abb. 5** Schematischer Aufbau Hochtemperaturrotationsviskosimeters (Fa. Brookfield Typ HBDVIII) und die Geometrie von Rotationskörper und Messtiegel aus Pt/Rh 80/20

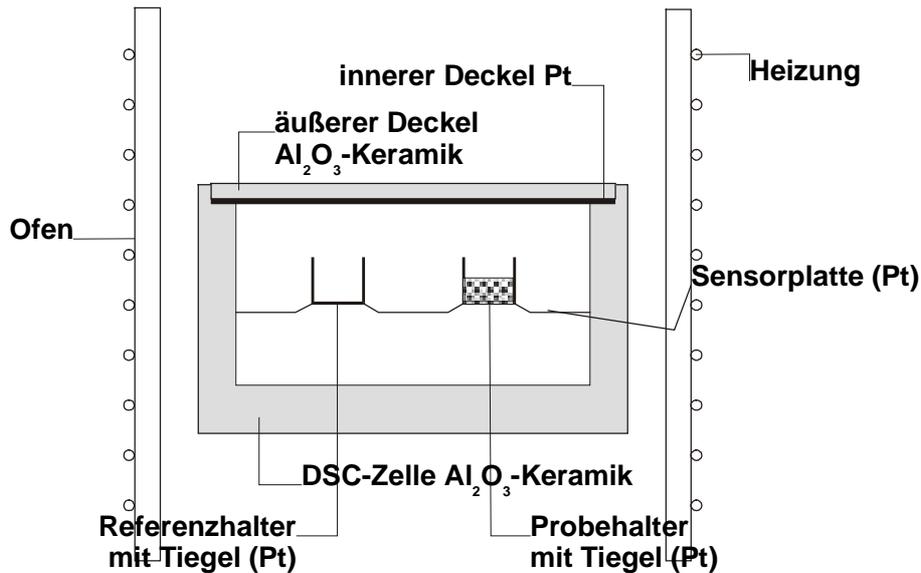
### 3.2.5 Thermoanalyse DSC/DTA

Untersuchungen zum Schmelz- und Entglasungs- bzw. Kristallisationsverhalten wurden mit einem Hochtemperaturkalorimeter (DSC) der Fa. SEIKO Typ DSC 6300 durchgeführt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Wärmeflußkalorimeter (heat flux DSC). Diese Geräte arbeiten nach dem Prinzip einer DTA (Differenz Thermo Analyse). Das Schema der Meßzelle zeigt Abb. 6. Die Zelle besteht aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramik. Die Temperatur der Zelle wird mit einem Temperaturprogramm durch die Ofenheizung gesteuert. Über den Proben-

### 3. Experimenteller Teil

bzw. Referenzhalter wird Wärme von der Zellenwand (Heat sink) zur Probe bzw. zum Referenzmaterial geleitet. Aus der Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz resultiert eine Thermospannungsdifferenz, die mittels einer Eichkonstante von der entsprechenden Software in Energieeinheiten umgerechnet wird. Das verwendete Gerät arbeitet in einem Temperaturbereich zwischen 300°C und 1500°C.

Zur Kalibrierung der Temperaturmessung ist vom Hersteller eine Zweipunktkalibrierung vorgesehen. Dazu wurde ein Gold- ( $T_{\text{schmelz}}=1064^{\circ}\text{C}$ ) und ein Zinnstandard ( $T_{\text{schmelz}}=232^{\circ}\text{C}$ ) verwendet.



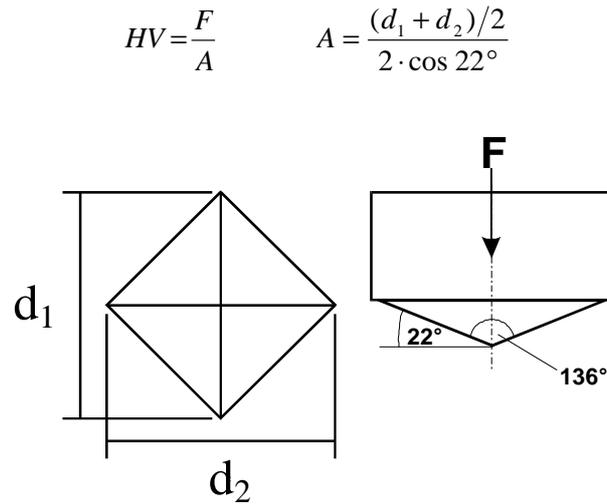
**Abb. 6** Schematischer Aufbau einer DSC-Meßzelle (Seiko DSC 6300)

Zur Messung wurden ca. 30 mg gepulvertes Material verwendet, welches in einem Achatmörser per Hand zerrieben wurde. Die Messungen erfolgten unter Argon (Reinheitsgrad 5.0) mit einem Gasdurchfluß von 150 ml/min. Es wurden Platintiegel mit einem Volumen 50  $\mu\text{l}$  verwendet.

Zur Bestimmung von Schmelz- und Liquidustemperatur wurden Proben verwendet, welche zuvor bei 1050°C für 12h kristallisiert wurden. Die Aufheizrate betrug  $\text{HR} = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und es wurde im Temperaturbereich von 800°C bis 1350°C gemessen. Zur Bestimmung der Transformationstemperatur  $T_g$  und der Kristallisation im Subsolidusbereich wurde gepulvertes Glas im Temperaturbereich von 300°C bis 1350°C mit  $\text{HR}=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgeheizt.

#### 3.2.6 Härtemessung

Von den HTMV-Schlacken und den Modellgläsern wurde die Vickershärte HV bestimmt. Zur Vickershärtebestimmung wird eine Diamantspitze mit definierter Geometrie für eine definierte Zeit ( $t = 15 \text{ sec}$ ) auf die Probenoberfläche aufgebracht. Die Diamantspitze hat die Form einer quadratischen Pyramide mit einem Flächenwinkel von  $136^{\circ}$  (siehe Abb. 7). Nach der Entlastung werden die Eindruck-Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  bestimmt. Der Vickershärtewert HV [ $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ] ergibt sich aus:

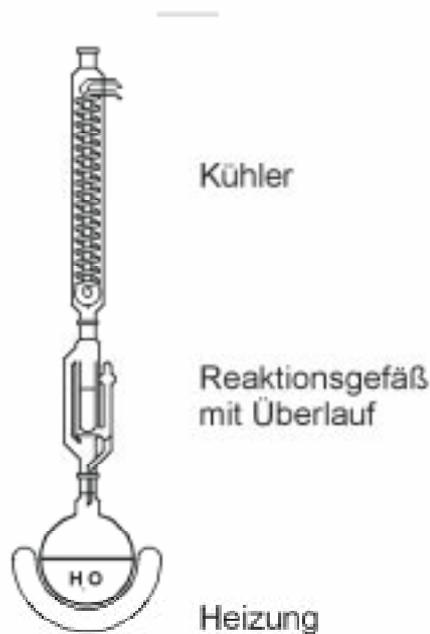


**Abb. 7** Skizze einer Diamantpyramide zur Bestimmung der Vickershärte

Zur Messung wurden die zuvor bei 600°C entspannten Gläser mit Epoxydharz auf einen Objekträger aufgeklebt, planparallel geschliffen und poliert. Es wurde ein Mikrohärtemessgerät der Fa. Leitz Typ MR 812 verwendet, welches mit einer elektronischen optischen Auswerteeinheit ausgestattet war. Gemessen wurde mit einer Auflast von  $F=0.981\text{ N}$  für  $t = 15\text{ sec}$ .

### 3.2.7 Soxhlet-Test

Die Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit der Modellgläser erfolgt mit Hilfe der Soxhletextraktion. Die Soxhlet-Apparatur ist in Abb. 8 dargestellt. Sie besteht aus einem Rundkolben, einem Rückflußkühler und einem Extraktionsgefäß mit Überlauf. Das Wasser wird im Rundkolben vorgelegt und zum Sieden gebracht. Der aufsteigende Wasserdampf kondensiert am Kühler und tropft in das mit den Probenkörpern bestückte Reaktionsgefäß. Wenn ein Füllstand von ca. 100 ml erreicht ist fließt das gesammelte Wasser in den Rundkolben zurück. Mit dieser Methode ist gewährleistet, daß die zu untersuchenden Gläser stets mit frischem Lösungsmittel benetzt sind. Die Zeit für einen Zyklus beträgt ca. 20 Minuten.



**Abb. 8** Schematischer Aufbau einer Soxhletapparatur zur Bestimmung der Glaskorrosion in H<sub>2</sub>O bei  $T \approx 100^\circ\text{C}$

Für die Versuche wurden zylindrische Glasproben verwendet. Zur Herstellung wurden die Gläser bei einer Temperatur von  $T=1450^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen und in einem Stahlblock mit einer Bohrung von 12 mm Durchmesser und 25 mm Tiefe abgegossen. Die erkalteten Formkörper wurden dann auf einem Sandbett mit  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf  $600^\circ\text{C}$  erhitzt, für 12 Stunden spannungsfrei gegläht und anschließend mit  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Oberfläche der Proben wurde vermessen und ihr Ausgangsgewicht ermittelt. Die Spannungsfreie Probe schließt eine beschleunigte Spannungs-Korrosion aus.

Zur Bestimmung des spezifischen Massenverlustes wurden die Proben nach unterschiedlichen Zeitintervallen (mehrere Tage) aus dem Reaktionsgefäß entnommen und gewogen. Vor der Wägung wurden die Proben für 5 Minuten im Ultraschallbad in Aceton behandelt um anhaftende Korrosionsprodukte zu entfernen.

Der spezifische Massenverlust  $N_L$  ist der Gewichtsverlust bezogen auf die mit dem Lösungsmittel in Kontakt stehenden Oberfläche (MATERIALS CHARACTERIZATION CENTRE [1982]). Er errechnet sich nach

$$N_L = \frac{\Delta m}{S},$$

wobei  $\Delta m$  für den Massenverlust und  $S$  für die Oberfläche des Probenkörpers steht. Durch Ableiten von  $N_L$  nach der Zeit erhält man die Korrosionsrate  $r$ . Sie ist ein Maß für die hydrolytische Beständigkeit eines Glases:

$$r = \frac{dN_L}{dt}$$

### 3.2.8 Chemische Beständigkeit bei pH=3 (pH<sub>stat.</sub>-Titration)

Zur Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit der Modellgläser und HTMV-Schlacken im sauren Milieu wurden Lösungsversuche bei konstantem pH-Wert durchgeführt. Hierzu wurde die pH<sub>stat.</sub>-Methode, die von OBERMANN & CREMER [1993] beschrieben wurde, in abgewandelter Form angewendet. Die Versuche wurden mit einem Titrator der Fa. Mettler Toledo Typ DL67 mit elektronischer Datenerfassung durchgeführt. Die Suspension aus Probenpulver und Wasser wurde während der Messung mit einem Schraubenrührer durchmischt. Zur Bestimmung des pH-Wertes wurde eine Ingold Einstabmeßkette mit Diaphragma verwendet, die vor jeder Titration mit Citratpufferlösungen (Titrisol Fa. Merck pH 1, pH 3, pH 5) kalibriert wurde. Zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes wurde 0.1 N HNO<sub>3</sub> (Fa. Merck) verwendet, welche über eine Bürette automatisch zudosiert wurde. Das Volumen der zudosierten Säure, welches notwendig war, um den vorgegebenen pH-Wert zu halten, wurde in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Alle Experimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug 48h..

Vor der Messung wurden die Proben in einem Achatmörser per Hand fein gepulvert. 50 mg Probe wurde in 50 ml Wasser (aq. bidest) suspendiert. Zur Überprüfung des Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnisses O/V, wurde die Korngrößenverteilung der Pulver stichprobenartig mit einem Lasergranulometer (Galai CIS100) bestimmt.

Am Ende der pH<sub>stat.</sub>-Messung nach t = 48h, wurde die Suspension filtriert (Blaubandfilter). Das Filtrat wurde mit 0,5ml konz. HNO<sub>3</sub> (Suprapur) angesäuert und mit Wasser (aq. bidest.) auf 100 ml aufgefüllt. Mit ICP-OES wurden die gelösten Elementanteile quantitativ bestimmt.



## 4 Zusammensetzung von HTMV-Schlacken

### 4.1 Chemische Zusammensetzung von SSB-Schlacken

Der Zusammensetzungsbereich von SSB-Schlacken wurde durch quantitative Elementanalysen von neunzehn Schlackengranulaten aus der inzwischen stillgelegten Schwel-Brenn-Versuchanlage der Fa. Siemens in Ulm-Wiblingen ermittelt. In der Anlage wurde überwiegend Hausmüll der Stadt Ulm thermisch behandelt. Sie wurde über einen Zeitraum von 1 Jahr, bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen beprobt. Die Schlacken wurden bezüglich ihres Ist-Zustandes charakterisiert (JOVANOVIĆ [1997]). Die Analysen der Schlacken erfolgte mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse (EDS) nach der Methode von BERNOTAT et al. [1996]. Zusätzlich wurden HTMV-Schlacken naßchemisch aufgeschlossen und mit TRFA wurde ihre Zusammensetzung quantitativ bestimmt.

Die Hauptkomponenten der Schlacken sind  $\text{SiO}_2$  (30 – 50 Gew-%),  $\text{CaO}$  (20 – 30 Gew-%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ca. 10 Gew-%) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (5 – 6 Gew-%). Der Alkaligehalt liegt durchschnittlich bei 5 Gew-%. Weitere Bestandteile sind  $\text{MgO}$  (3 Gew-%),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (2,5 – 3 Gew-%) und  $\text{TiO}_2$  (2 Gew-%). In Tabelle 6 wird die chemische Zusammensetzung der analysierten SSB-Granulate mit Literaturwerten verglichen. Aufgeführt sind die stoffliche Schwankungsbreite und die Mittelwerte der analysierten SSB-Schlacken sowie die Literaturwerte von Schlacken/Aschen der konventionellen Müllverbrennung (= Rostfeuerung). Die vollständigen Analysedaten der SSB-Schlacken sind in den Tabellen im Anhang A aufgeführt.

Eine gute Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten und den Meßwerten ergibt sich bei den Hauptkomponenten. Im Durchschnitt weisen die HTMV-Schlacken höhere Kalzium- und Phosphorgehalte und niedrigere  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationen auf. Auffällig sind die bedeutend niedrigeren Chlorid- und Schwefelgehalte. Außerdem ergeben sich Unterschiede bei den Schwermetallen Chrom, Blei, Kupfer und Zink. Ein überdurchschnittlich hoher Eisengehalt von 17,91 Gew-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Schlacke S17 resultiert aus der Verbrennung einer Autoschredderfraktion. Dieses Granulat zeigt auch sehr hohe Gehalte an Blei, Kupfer und Zink. Wesentlich höhere  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte zeigen Schlacken, wenn ein Gemisch aus Hausmüll und Klärschlamm thermisch behandelt wird (Schlacke S11 und S19).

### 4.2 HTMV-Schlacken im Vergleich mit andern Verbrennungsrückständen

In der Abb. 9 ist der Zusammensetzungsbereich von SSB-Schlacken im pseudoternären Stoffsystem  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie die Zusammensetzungsbereiche anderer Verbrennungsrückstände der Energieerzeugung, natürlicher Pozzulanen und von Portlandzement dargestellt. Der Bereich der Müllverbrennungsgranulate liegt zwischen dem Zusammensetzungsbereich der Pozzulanen und Steinkohleflugasche er schneidet den Bereich der Hochofenschlacken und Braunkohleflugaschen.

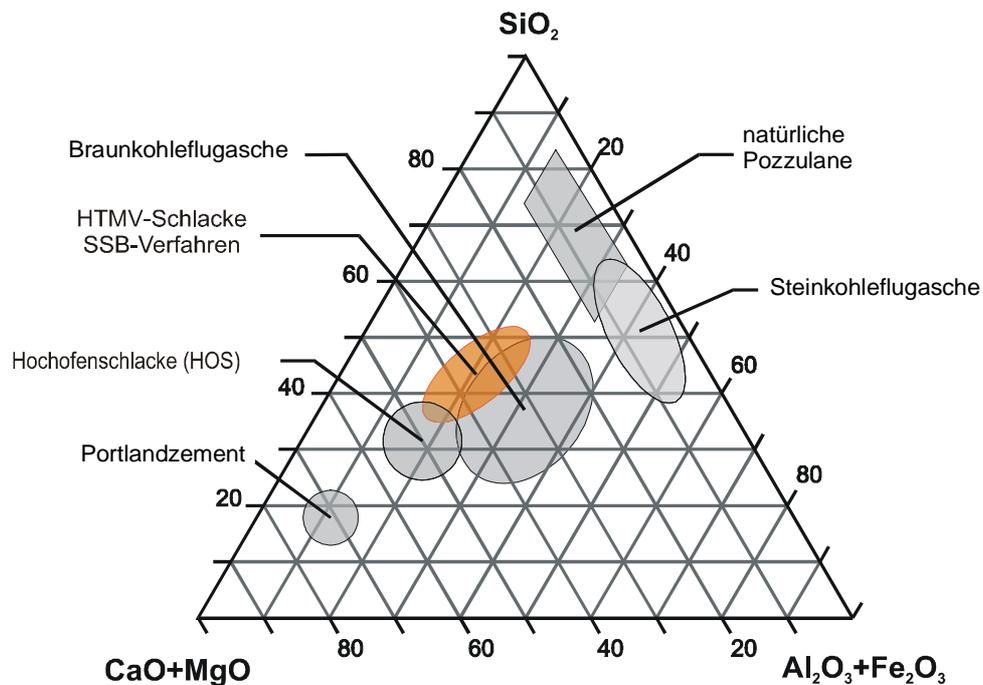
#### 4. Zusammensetzung von HTMV-Schlacken

**Tabelle 6** Chemische Zusammensetzung von SSB-Schlacken im Vergleich mit Schlacken der konventionellen Müllverbrennung.

g/kg Element	MV-Schlacken nach 1990*			Analyse SSB-Granulat**		
	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert
Na	5,00	35,00	24,00	11,7	35,4	24,79
K	3,00	21,00	12,00	11,99	29,89	22,61
Mg	4,00	18,00	14,00	12,9	20,6	17,02
Ca	30,00	140,00	101,00	148,17	181,27	162,96
Al	5,00	95,00	50,00	44,7	86,6	58,23
Fe	20,00	110,00	48,00	29,8	125,0	44,86
Si	140,00	320,00	232,00	171,5	236	197,73
Ti	k.A.	k.A.	k.A.	7,08	9,42	8,40
P	3,00	34,00	6,10	11,80	17,53	14,65
Cl	0,30	6,30	2,70	0	0,7	0,23
S	2,00	4,00	2,90	0,00	2,56	0,68
Mn	k.A.	k.A.	k.A.	1,65	2,77	2,13
Cr	0,10	9,60	0,50	1,21	5,84	2,07
Pb	0,60	5,20	1,60	0,20	6,02	2,73
Ni	0,04	0,76	0,15	0,15	0,40	0,23
Cu	0,20	7,00	2,20	1,11	2,84	1,60
Zn	0,50	21,00	4,80	1,30	11,37	7,44
As	0,00	0,02	0,01	0,00	0,22	0,10
Cd	0,00	0,08	0,01	0,00	0,10	0,03
Sn	k.A.	k.A.	k.A.	0,09	1,00	0,59
Sb	k.A.	k.A.	k.A.	0,04	0,32	0,17

\*Werte aus REIMANN [1994]

\*\* Analysenwerte aus quantitativer EDS-Messung und TRFA-Messungen der SSB-Schlacken



**Abb. 9** Zusammensetzungsbereiche von Müllverbrennungsrückständen, Verbrennungsrückständen der Energieerzeugung, Portlandzement und Hochofenschlacke im Dreistoffdiagramm  $\text{CaO}+\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In Tabelle 7 ist die Zusammensetzung von HTMV-Schlacken und Hochofenschlacken (HOS) gegenübergestellt. Im direkten Vergleich zeigen sich Unterschiede im Chemismus der HOS und HTMV-Schlacken. Neben den Unterschieden im SiO<sub>2</sub>- und CaO-Gehalt, welcher sich schon in der oberen Darstellung abzeichnet, weisen die HOS einen niedrigeren Alkali- und Phosphorgehalt<sup>1</sup> auf.

**Tabelle 7** Zusammensetzung von HTMV-Schlacke und Hochofenschlacke

Gew - % Element	Hochofenschlacke*			Analysierte SSB-Granulat		
	MIN	MAX	Mittelwert	MIN	MAX	Mittelwert
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,50	<b>0,39</b>	1,59	4,75	<b>3,37</b>
MgO	3,63	8,66	<b>5,99</b>	2,15	3,41	<b>2,83</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,26	16,01	<b>13,29</b>	11,05	16,43	<b>8,48</b>
SiO <sub>2</sub>	31,96	37,29	<b>33,48</b>	36,97	50,67	<b>42,48</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,34	<b>0,13</b>	0,87	6,39	<b>2,85</b>
SO <sub>3</sub>	0,04	0,19	<b>0,04</b>	0,00	0,22	<b>0,06</b>
K <sub>2</sub> O	0,44	0,98	<b>0,7</b>	0,76	3,44	<b>2,19</b>
CaO	37,92	44,38	<b>42,24</b>	20,56	31,20	<b>24,90</b>
TiO <sub>2</sub>	0,49	0,65	<b>0,55</b>	1,25	2,95	<b>1,80</b>
MnO	0,34	1,31	<b>0,64</b>	0,14	0,39	<b>0,28</b>
Fe <sub>ges</sub>	0,29	9,32	<b>1,24</b>	4,28	17,91	<b>6,44</b>
Cl	0,003	0,050	<b>0,019</b>	0,00	0,07	<b>0,02</b>

\* Maxima, Minima und Mittelwerte von 27 Schlacken aus Frankreich und Luxemburg (1980) aus TAYLOR[1990]

### 4.3 Vergleich von SSB-Granulat mit natürlichen Stoffsystemen

Ein angestrebtes Ziel der Müllverbrennung ist die Erzeugung von anorganischen Reststoffen, die in ihren Zusammensetzungen mit natürlich vorkommenden Erden und Gesteinen vergleichbar sind und somit auch ähnliche Eigenschaften besitzen. Aufgrund des ähnlichen SiO<sub>2</sub>-Gehaltes werden Rückstände der HTMV mit basischen magmatischen und vulkanischen Gesteinen verglichen. In Tabelle 8 ist der Chemismus der HTMV-Schlacken und von magmatischen Gesteinen und Gesteinen vulkanischen Ursprungs gegenübergestellt.

Nach ihrem SiO<sub>2</sub>-Anteil werden magmatische Gesteine in Gruppen eingeteilt. Der SiO<sub>2</sub>-Gehalt eines *ultrabasischen* Gesteins liegt unter 45 Gew-%., der von *basischen* Gesteinen erstreckt sich von 45 Gew-% bis 52 Gew-% und ein *intermediäres* Gestein zeigt einen Gehalt zwischen 52 Gew-% und 65 Gew-% SiO<sub>2</sub>. Bei Gehalten über 65 Gew-% spricht man von *sauren* Gesteinen. Aufgrund ihres SiO<sub>2</sub>-Gehaltes zwischen 37 Gew-% und 51 Gew-% lassen sich die Schlacken in den Bereich der ultrabasischen bis basischen Gesteine einordnen

Im Gegensatz zu den natürlichen Gesteinen zeigen sie jedoch einen doppelt so hohen CaO-Gehalt und sind wesentlich ärmer an Magnesium und Eisen. Unterschiede ergeben sich auch beim Alkali- und Phosphorgehalt, der in den HTMV-Schlacken ist höher ist als in den natürlichen Stoffsystemen. Dabei ist die Abweichung im K<sub>2</sub>O-Gehalt größer als beim Na<sub>2</sub>O-

<sup>1</sup> bezieht sich auf kalksilikatische Schlacken aus Hochofenprozessen oder Stahlwerksschlacken z. B. LD- und Elektroofenschlacken. Kalkphosphathaltige Schlacken des LDAC-Verfahrens können bis zu 15 Gew-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthalten.

#### 4. Zusammensetzung von HTMV-Schlacken

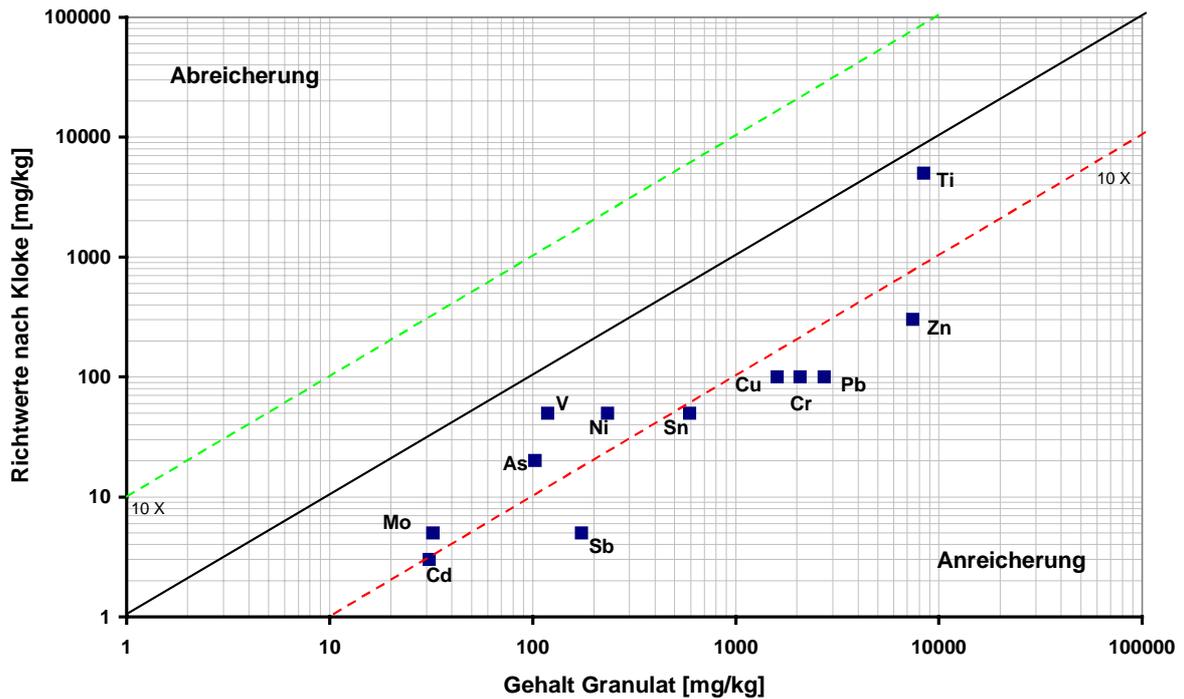
Gehalt. Bezüglich ihres SiO<sub>2</sub>-Gehaltes zwischen 37 Gew-% und 51 Gew-% lassen sich die untersuchten HTMV-Schlacken in den Bereich der ultrabasischen Gesteine einordnen.

**Tabelle 8** Chemische Zusammensetzung HTMV-Schlacken in Gew-% der im Vergleich mit basischen Vulkaniten (LEMAÎTRE [1984])

Gew-%	ultrabasisch		basisch	intermediär	HTMV-Schlacken		
	Picrobasalt	Basanit	Basalt	Andesit	Mittelwert	MAX	MIN
	Mittelwerte						
SiO <sub>2</sub>	43.57%	44.07%	49.45%	54.39%	<b>43.25%</b>	51.20%	37.57%
TiO <sub>2</sub>	2.03%	2.86%	1.80%	1.29%	<b>1.83%</b>	3.10%	1.26%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.72%	13.69%	15.35%	15.74%	<b>11.25%</b>	16.61%	8.57%
Fe <sub>ges.</sub>	12.89%	12.34%	12.23%	9.60%	<b>6.58%</b>	18.80%	4.32%
MnO	0.21%	0.19%	0.15%	0.18%	<b>0.29%</b>	0.40%	0.14%
MgO	18.08%	10.53%	7.71%	4.99%	<b>2.88%</b>	3.45%	2.18%
CaO	10.24%	10.67%	11.01%	8.80%	<b>25.36%</b>	31.83%	21.59%
Na <sub>2</sub> O	1.44%	3.28%	2.57%	2.95%	<b>3.43%</b>	4.79%	1.67%
K <sub>2</sub> O	0.51%	1.67%	0.52%	1.04%	<b>2.23%</b>	3.52%	0.80%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.33%	0.71%	0.21%	0.21%	<b>2.90%</b>	6.45%	0.91%

#### 4.4 Schadstoffgehalt in HTMV-Schlacken

Ein wichtiges Kriterium bei der Beurteilung der Restoffqualität ist der Gehalt und die Verteilung des toxischen Inventars. In einer doppelt logarithmischen Darstellung (Abb. 10) ist der mittlere Schwermetallgehalt der analysierten SSB-Schlacken gegen die, in der Kloke-Liste von 1982 (in ENTSORGUNG`92 [1992]) zusammengefassten Richtwerte, aufgetragen. Diese Liste gibt die tolerierbaren Gesamtgehalte in Kulturböden an. Die Richtwerte für häufig gemessene Schwermetallgehalte und Schadstoffkonzentrationen in besonders kontaminierten Böden sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Diagonale in Abb. 10 markiert die Grenze zwischen An- und Abreicherung im Vergleich zu den Bodengrenzwerten. Die gestrichelt eingezeichneten Linien würden einer zehnfachen An- bzw. Abreicherung des toxischen Inventars im Bezug zum Grenzwert entsprechen.



**Abb. 10** Anreicherung von Schwermetallen in HTMV-Schlacken. Vergleich mit Richtwerten der Klobe-Liste (ENTSORGUNG '92 [1992])

**Tabelle 9** Tolerierbare Gesamtgehalte von Schadstoffen in Kulturböden. Richtwerte der Klobe-Liste von 1980. Gesamtgehalte im luftgetrockneten Boden sind in [mg/kg] angegeben.

Element	häufig	bes. kontaminierte Böden	Richtwert
As	0,1 – 20	< 8000	<b>20</b>
Cd	0,01 - 1	< 200	<b>3</b>
Cr	0,1 - 5	< 20000	<b>100</b>
Cu	1 – 20	< 22000	<b>100</b>
Mo	0,2 – 5	< 200	<b>5</b>
Ni	2 – 50	< 10000	<b>50</b>
Pb	0,1 – 20	< 4000	<b>100</b>
Sb	0,01 – 0,5	?	<b>5</b>
Sn	1 – 20	< 800	<b>50</b>
Ti	10 – 5000	< 20000	<b>5000</b>
V	10 – 100	< 1000	<b>50</b>
Zn	3 - 50	< 20000	<b>300</b>

### 4.5 Schlußfolgerung

Die chemischen Analysen der 19 Schlackengranulate des Siemens Schwel-Brenn-Verfahrens zeigen, daß sich die HTMV-Schlacken in ihrer Zusammensetzung nicht wesentlich von den Schlacken/Aschen aus der konventionellen Müllverbrennung (s. Literaturwerte Tabelle 6) unterscheiden. Geringere Schwefel- und Chloridgehalte sind auf die hohen Betriebstemperaturen ( $T > 1250^{\circ}\text{C}$ ) zurückzuführen, wodurch Chlor und Schwefel in die Gasphase übergehen und mit dem Rauchgas ausgetragen werden. Die Zugabe von Klärschlamm zum Hausmüll erklärt die erhöhten Phosphorgehalte in den Schlacken S11 und S19. Er steigt von durchschnittlich 3 Gew-% auf 6 Gew-%  $\text{P}_2\text{O}_5$  an.

Eisenhütten- und Stahlwerkschlacken sind seit längerer Zeit zu bewährten Sekundärrohstoffen geworden. Je nach Herkunft und Zusammensetzung reicht ihr Einsatzgebiet vom Baustoff, z.B. Eisenportlandzement (EPZ DIN 1164), oder Baumaterial für Tragschichten im Straßenbau, bis hin zum Düngemittel in der Landwirtschaft (Thomasmehl = kalkphosphatische Schlacken). Hochofenschlacken sind „latent hydraulische“ Bindemittel. D.h. sie verfestigen bei Zugabe von Wasser, wenn ein kalziumreicher Anreger beigemischt wird. HTMV-Schlacken liegen im pseudoternären System der Abb. 9 zwischen den Stoffsystemen mit pozzulanischen Eigenschaften und den hydraulischen Bindemitteln. Damit MV-Schlacken als latent hydraulisches Bindemittel verwendet werden können, muß ihre Reaktivität genügend hoch sein. Die Reaktivität ist vom Chemismus und vom Glasanteil der Schlacke abhängig. Ein hoher Glasanteil, wie er in den Schlacken der HTMV vorliegt, begünstigt die hydraulische Reaktion. Wie sich die Änderung der Zusammensetzung auf das Abbindeverhalten auswirkt, ist nicht bekannt und muß im Einzelfall geprüft werden. Im Gegensatz zu HTMV, sind die Schwankungen im Chemismus von Hochofenschlacken nur sehr gering. Ihre Zusammensetzung wird durch die Herkunft des eingesetzten Erzes und die Prozeßführung bei der Stahlerzeugung bestimmt. Anders als in der Müllverbrennung bleibt die Zusammensetzung von HOS aus einem eingefahrenen Hochofenprozeß über lange Zeit konstant. Somit kann hier die „Qualität“ langfristig garantiert werden.

Der chemische Vergleich verdeutlicht die Unterschiede in der Zusammensetzung von HTMV-Schlacken und von natürlichen Gesteinen. Aufgrund der erheblichen Abweichungen, speziell beim CaO-Gehalt, zeigen die HTMV-Schlacken andere chemische und physikalische Eigenschaften zu erwarten als für die magmatischen Gesteine und Schmelzen. Nimmt man den durchschnittlichen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, so können die HTMV-Schlacken mit ultrabasischen bis intermediären magmatischen Gesteine verglichen werden. Der Gehalt an CaO ist wesentlich höher als bei natürlichen Gesteinen, während der Gehalt an MgO und FeO vergleichsweise niedrig ist. Im Durchschnitt liegt der CaO-Gehalt der HTMV-Schlacken doppelt so hoch wie in Magmatiten und Vulkaniten. Weiterhin zeigen die Schlacken einen erhöhten Alkaligehalt und sind phosphorreicher. Im Vergleich zu Basalt ist der Schwermetallgehalt der Schlacken geringfügig höher (JOVANOVIĆ [1997]).

In der Literatur wird die Zusammensetzung von MV-Schlacken oft mit der mittleren Zusammensetzung der Erdkruste verglichen und anhand der Abweichungen werden An- bzw. Abreicherungs-faktoren abgeleitet. Eine realistischere Abschätzung des ökotoxischen Potentials erlaubt der Vergleich der Schlacken mit dem Chemismus eines landwirtschaftlich

genutzten Bodens als Bezugssystem. Die Gegenüberstellung der tolerierbaren Schwermetallgehalte in Kulturböden mit den Schwermetallgehalten der untersuchten HTMV-Schlacken zeigt eine bis zu zehnfache Anreicherung der Elemente Zn, Cr, Pb, Cu und Sb. Die im Reststoff enthaltenen Schwermetalle stellen zwar ein ökologisches Gefährdungspotential der HTMV-Schlacken dar, der Schadstoffgehalt alleine reicht aber zur Beschreibung der Ökotoxizität nicht aus. Vielmehr muß bei der Beurteilung der "ökologischen Qualität" berücksichtigt werden, wieviel Schadstoffe im Reststoff enthalten sind und in welcher Form sie vorliegen bzw. wie hoch der Grad ihrer Mobilisierung in verschiedenen geochemischen Szenarien ist.

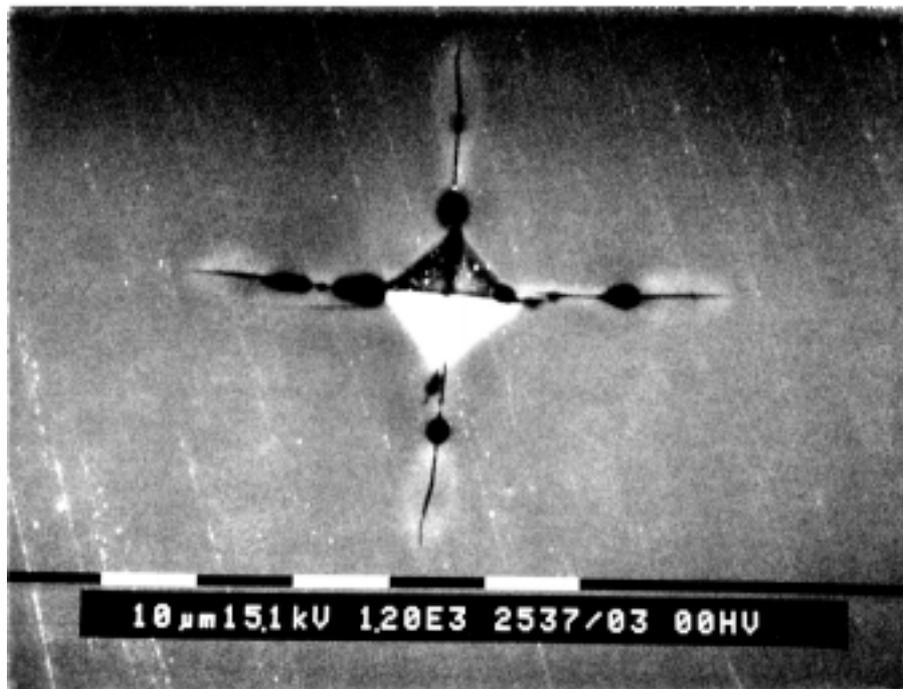


## 5 Härte und Dichte

### 5.1 Vickershärte

Die Härte wurde an spannungsfrei geglähten Gläsern ermittelt. Abb. 11 zeigt den Eindruck der Diamantspitze in der Oberfläche von Modellglas MOD 00. Bei der Auflast von 0.981 N wird Rißwachstum beobachtet.

Die Härte der ausgelagerten Schlacken und Modellgläser liegt zwischen  $670$  und  $780 \times 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ . Die Standardabweichung der Messung beträgt  $\sigma = \pm 3\%$ . Die Vickershärte der untersuchten Schlacken und Modellgläser ist somit höher als die von Kalk-Natronglas ( $\text{HV} = 480 \times 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) und ist vergleichbar mit der von Kieselglas ( $710 \times 10^7 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$ ) SCHOLZE [1984]. Die Werte der Vickershärtemessung sind in Tabelle 10 zusammengefasst.



**Abb. 11** REM-Aufnahme eines Mikrohärteeindrucks in Glas MOD00. (Auflast  $F=0,981 \text{ N}$ ,  $t = 15 \text{ sec}$ ).

**Tabelle 10** *Vickershärten der Modellgläser und der HTMV-Schlacken*

<b>Modellgläser</b>	<b>HV</b>	$\sigma$	<b>Schlacken</b>	<b>HV</b>	$\sigma$
<b>MOD00</b>	<b>703.06</b>	$\pm 7.76$	<b>S1</b>	<b>700.7</b>	$\pm 19.05$
<b>MOD1</b>	<b>755.28</b>	$\pm 10.86$	<b>S2</b>	<b>674.5</b>	$\pm 33.15$
<b>MOD2</b>	<b>702.84</b>	$\pm 20.30$	<b>S3</b>	<b>729.3</b>	$\pm 24.30$
<b>MOD3</b>	<b>739.48</b>	$\pm 12.17$	<b>S4</b>	<b>673.8</b>	$\pm 22.16$
<b>MOD4</b>	<b>764.71</b>	$\pm 10.09$	<b>S5</b>	<b>744.6</b>	$\pm 21.45$
<b>MOD5</b>	<b>751.72</b>	$\pm 18.07$			
<b>MOD6b</b>	<b>761.44</b>	$\pm 14.41$			
<b>MOD7a</b>	<b>737.56</b>	$\pm 10.67$			
<b>MOD8a</b>	<b>769.58</b>	$\pm 13.04$			
<b>MOD9b</b>	<b>777.49</b>	$\pm 14.06$			
<b>MOD10b</b>	<b>725.30</b>	$\pm 12.50$			
<b>MOD11</b>	<b>694.16</b>	$\pm 9.32$			
<b>MOD12a</b>	<b>765.84</b>	$\pm 13.58$			
<b>MOD13a</b>	<b>692.63</b>	$\pm 16.88$			
<b>MOD14a</b>	<b>752.54</b>	$\pm 13.63$			
<b>MOD15b</b>	<b>704.26</b>	$\pm 12.29$			
<b>MOD16</b>	<b>717.53</b>	$\pm 11.39$			
<b>MOD17</b>	<b>689.62</b>	$\pm 4.84$			
<b>MOD18b</b>	<b>714.50</b>	$\pm 11.35$			
<b>MOD19b</b>	<b>725.31</b>	$\pm 17.27$			
<b>MOD20</b>	<b>766.83</b>	$\pm 8.41$			
<b>MOD21a</b>	<b>716.51</b>	$\pm 9.58$			
<b>MOD22</b>	<b>666.33</b>	$\pm 16.56$			
<b>MOD23</b>	<b>690.72</b>	$\pm 11.06$			
<b>MOD24</b>	<b>712.49</b>	$\pm 13.66$			

## 5.2 Dichte

Für die HTMV-Schlacken und Modellgläser wurde die Dichte mit Hilfe der Auftriebsmethode in Wasser bestimmt. Die Dichte der HTMV-Schlacken liegen im Bereich zwischen  $\rho = 2,78 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho = 3,14 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichten der Modellgläser MOD00 bis MOD24 liegen zwischen  $\rho = 2,62 \text{ g/cm}^3$  und  $\rho = 3,11 \text{ g/cm}^3$ . Die mittlere Dichte beträgt  $\rho_{\emptyset} = 2,83 \text{ g/cm}^3$ . Die mittlere Dichte der HTMV-Schlacken beträgt  $\rho_{\emptyset} = 2,87 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichtewerte sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 11** Dichten von Modellgläsern und HTMV-Schlacken

Modellgläser			SSB-Schlacken		
Probe	Dichte $\text{g/cm}^3$	$\sigma$	Probe	Dichte $[\text{g/cm}^3]$	$\sigma$
MOD00	2.838	0.023%	S1	2.889	0.134%
MOD1	2.851	0.046%	S2	2.839	0.115%
MOD2	2.778	0.021%	S3	2.785	0.065%
MOD3	2.753	0.045%	S4	2.875	0.136%
MOD4	2.887	0.041%	S5	2.873	0.052%
MOD5	3.019	0.036%	S6	2.857	0.106%
MOD6b	2.918	0.069%	S7	2.849	0.004%
MOD7a	2.787	0.079%	S8	2.858	0.023%
MOD8a	2.812	0.047%	S9	2.782	0.290%
MOD9b	2.862	0.129%	S10	2.859	0.034%
MOD10b	2.624	0.074%	S11	2.860	0.168%
MOD11	2.933	0.073%	S12	2.905	0.147%
MOD12a	2.930	0.054%	S13	2.933	0.041%
MOD13a	2.692	0.008%	S14	2.788	0.030%
MOD14a	2.886	0.060%	S15	2.918	0.113%
MOD15b	2.817	0.194%	S16	2.914	0.066%
MOD16	2.869	0.054%	S17	3.137	0.094%
MOD17	2.827	0.055%	S18	2.803	0.058%
MOD18b	2.844	0.042%	S19	2.890	0.104%
MOD19b	2.844	0.042%			
MOD20	2.848	0.097%			
MOD21a	2.820	0.076%			
MOD22	2.777	0.025%			
MOD23	2.807	0.032%			
MOD24	2.825	0.051%			
MAX	<b>3.0186</b>		MAX	<b>3.1368</b>	
MIN	<b>2.6240</b>		MIN	<b>2.7820</b>	
Mittelwert	<b>2.8338</b>		Mittelwert	<b>2.8744</b>	



## 6 Thermische Eigenschaften

### 6.1 Thermoanalyse

Abb. 12 zeigt den Verlauf der DSC-Heizkurve für das Modellglas MOD00, aufgenommen mit einer Heizrate von  $HR=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Der Verlauf ist typisch für die Modell- und Schlackengläser. Beim Aufheizen wird zuerst der Transformationsbereich durchlaufen. Der Übergang vom Feststoff in den Zustand der unterkühlten Schmelze ist durch die Änderung von thermodynamischen Eigenschaften wie z.B. der Wärmekapazität  $C_p$  gekennzeichnet. In der DSC äußert sich die Erhöhung von  $C_p$  in der Verschiebung der Grundlinie zu endothermen Werten. Es bildet sich eine Stufe im DSC-Verlauf. Mit weiterer Temperaturerhöhung wird aufgrund der abnehmenden Viskosität die Umlagerung von Molekülgruppen erleichtert und der Stofftransport durch Diffusion nimmt zu. Schließlich erfolgt die Kristallisation der unterkühlten Schmelze, welche durch ein exothermes Signal angezeigt wird. Mit weiterem Temperaturanstieg beginnen die gebildeten Kristallphasen zu schmelzen, gekennzeichnet durch den endothermen Reaktionpeak im DSC-Verlauf. Am Ende des Schmelzsignals wird die Liquidustemperatur  $T_{\text{liq}}$  bestimmt.

DSC	<Sample>	<Comment>	<Temp.program>ÄÜ ÄC/minÜ ÄminÜ		
	MKS Pulver	20C/min	1*	200.0- 200.0	20.00 20.00
<Name>	20.733 mg	-----	2*	200.0-1450.0	20.00 0.00
MKS_20.0	( 20.733 mg)	-----	<Gas>		
<Date>	<Reference>	-----	Argon	30.0 ml/min	
97/05/02 09:06	leer	-----	-----	0.0 ml/min	
	0.000 mg	<Sampling>			
		1.0 sec			

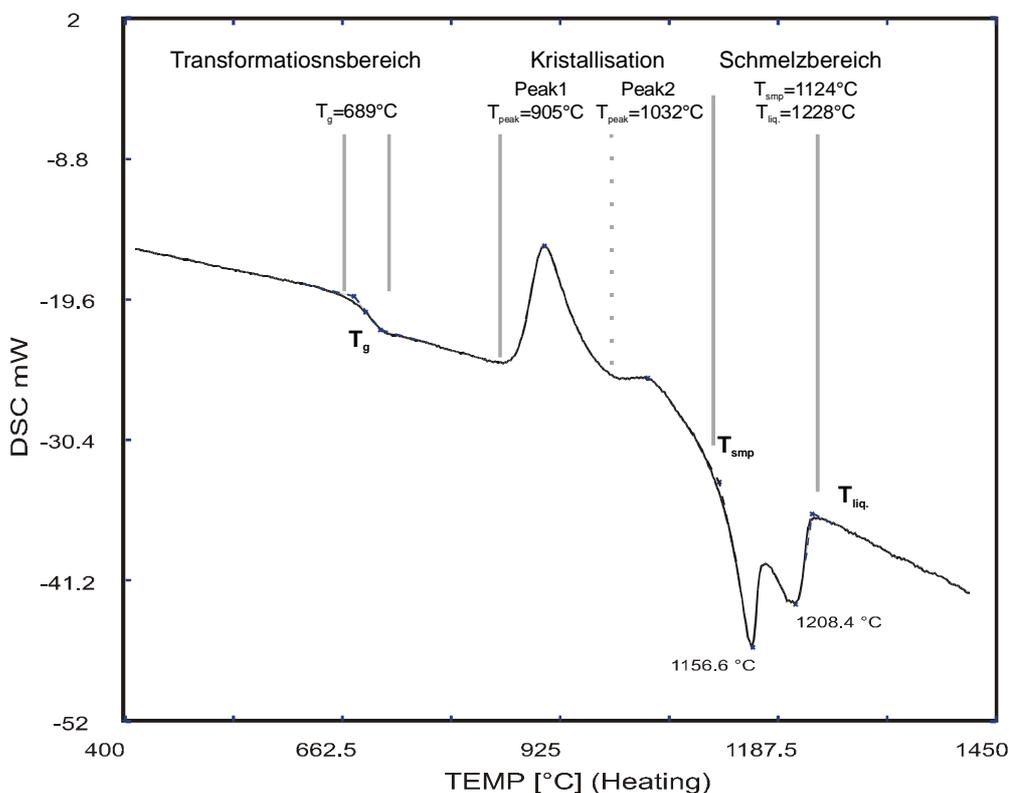


Abb. 12 DSC-Messung von Modellglas MOD00. Heizrate  $HR=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 6.1.1 Transformationsbereich

Beim kontinuierlichen Aufheizen in der DSC wird der Transformationsbereich durch den eintretenden Anstieg der Wärmekapazität als eine Verschiebung der Grundlinie in endotherme Richtung registriert. Anfang und Ende des Transformationsbereiches werden durch den oberen und unteren Schnittpunkt der Tangenten von Grundlinie und der endothermen Stufe bestimmt (s. Abb. 12). Die Temperatur am Wendepunkt wird als Transformationstemperatur  $T_g$  angegeben.

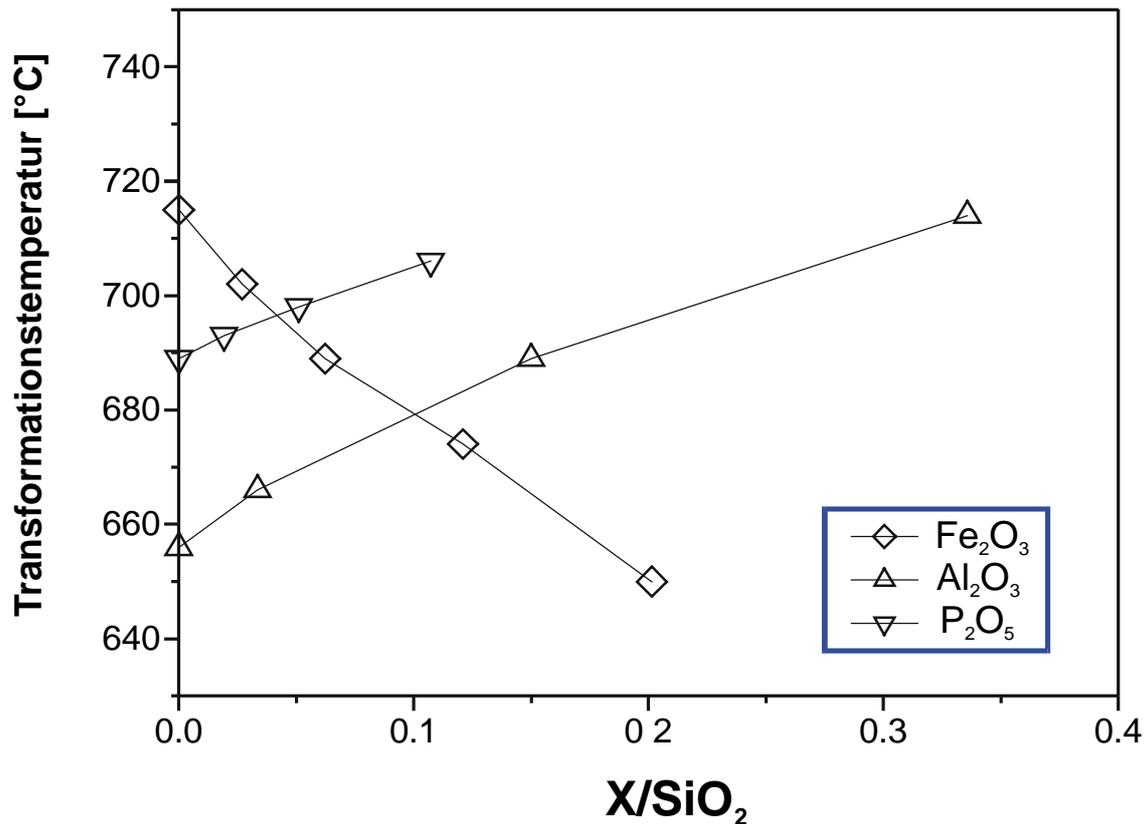
Der Transformationsbereich der Modellgläser und Schlacken liegt zwischen 650°C und 750°C. Die Transformationstemperatur  $T_g$  der Schlacken liegt um ca. 200°C höher als die von technischen Gläsern (z. B. Borosilikatglas Duran 50  $T_g=530^\circ\text{C}$ ). Sie kann mit der Transformationstemperatur von Gläsern mit einer Pyroxen- oder Feldspatzusammensetzung verglichen werden (NEUVILLE [1991], RICHET [1984], TURKDOGAN [1984]).

**Tabelle 12** Transformationstemperatur  $T_g$  für Modellgläser und HTMV-Schlacken im Vergleich mit technischen Gläsern und Gläsern mit Pyroxen und Feldspatzusammensetzung

Modellgläser	$T_g$ [°C]	HTMV-Schlacken	$T_g$ [°C]	Andere	$T_g$ [°C]
Mod00	689	S1	690	Duran 50	530
Mod01	667	S2	669	Kieselglas	1024
Mod02	677	S3	693	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Glas*	753
Mod03	715	S4	672	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Glas*	815
Mod04	656	S5	676	KAlSi <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Glas*	905
Mod05	650	S6	675	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -Glas*	813
Mod06	674	S7	709		
Mod07	702	S8	693		
Mod08	714	S9	681		
Mod09	666	S10	691		
Mod10	702	S11	678		
Mod11	668	S12	677		
Mod12	702	S13	672		
Mod13	667	S14	683		
Mod14	714	S15	675		
Mod15	683	S16	648		
Mod16	692	S17	648		
Mod17	660	S18	700		
Mod18	726	S19	682		
Mod19	682				
Mod20	684				
Mod21	687				
Mod22	706				
Mod23	698				
Mod24	693				
Mittelwert	686	Mittelwert	679		
MAX	726	MAX	709		
MIN	650	MIN	647		

\*Werte aus TURKDOGAN [1984]

Wie sich die Änderung der Zusammensetzung auf die Transformationstemperatur auswirkt wird an den Untersuchungen der Modellgläser deutlich und ist in Abb. 13 bis Abb. 15 dargestellt. Aufgetragen ist die auf den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt normierte Menge an Oxid in Molen gegen die Transformationstemperatur  $T_g$  in  $^\circ\text{C}$ . Durch Zugabe der Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  wird die Transformationstemperatur gesenkt. Hierbei ist der Einfluß von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  wesentlich größer als der von  $\text{K}_2\text{O}$ . Der Einfluß von Magnesiumoxid auf die Transformationstemperatur ist gering, während die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  eine deutliche Anhebung bewirkt.



**Abb. 13** Transformationstemperatur  $T_g$  der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zugabe der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

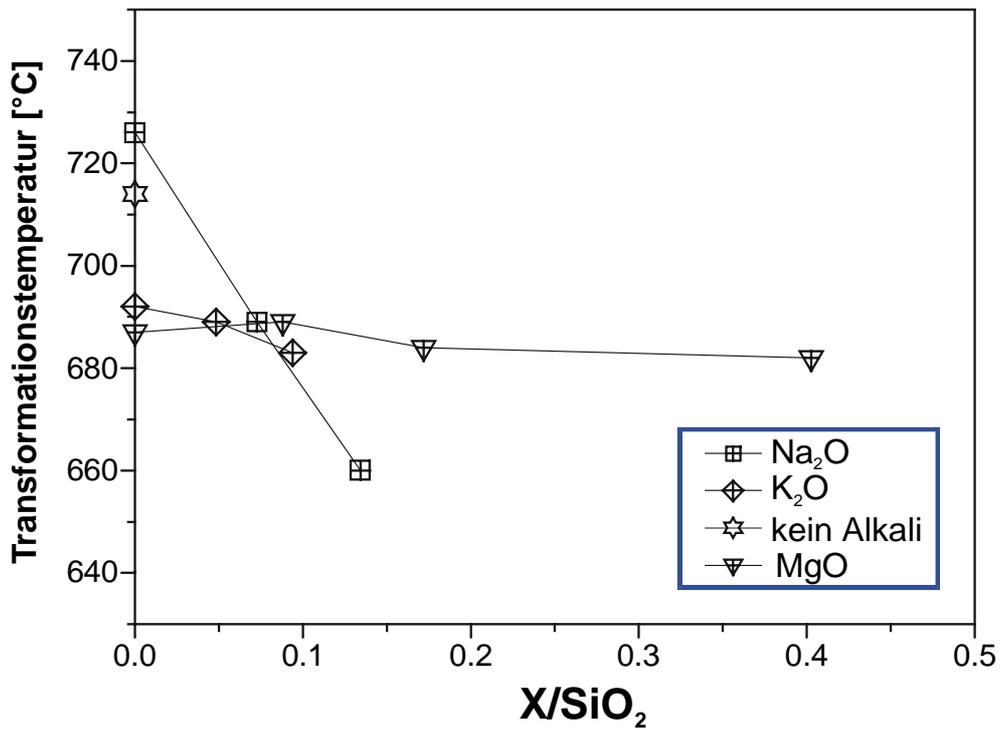


Abb. 14 Änderung von  $T_g$  bei Zugabe der Oxide  $MgO$ ,  $Na_2O$  und  $K_2O$

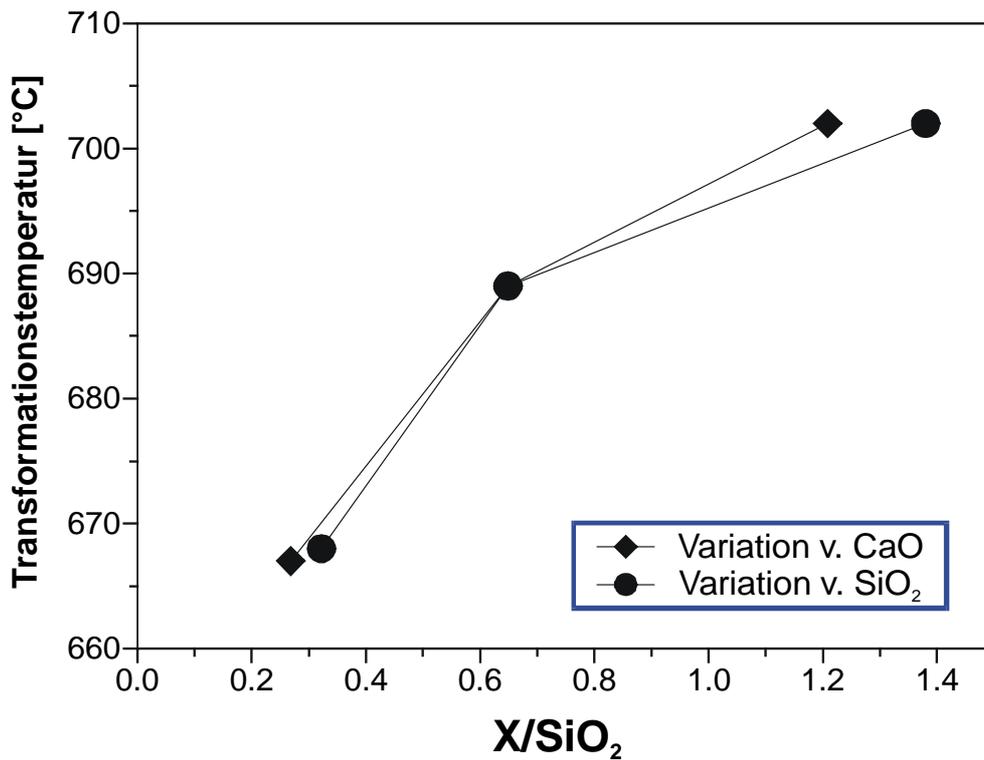
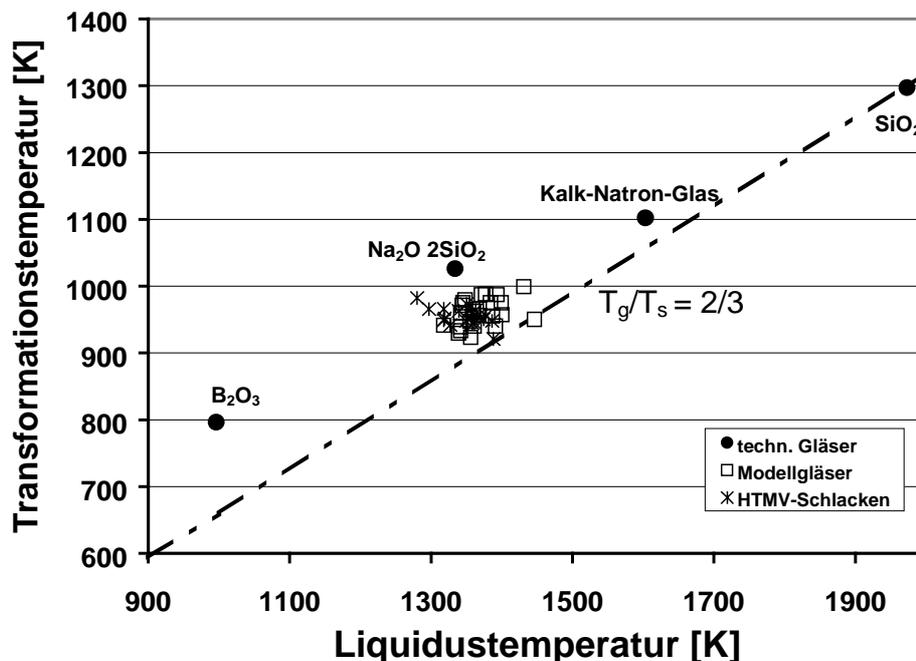


Abb. 15 Änderung von  $T_g$  bei Variation des  $SiO_2$ - und  $CaO$ -Gehaltes der Modellgläser ( $X=CaO$ -Gehalt)

Von KAUZMANN [1948] wurden die Transformationstemperatur  $T_g$  und die Schmelztemperatur durch eine empirische Regel verknüpft. Danach gilt in glasbildenden Systemen die Beziehung

$$\frac{T_g}{T_{liq.}} \approx \frac{2}{3}$$

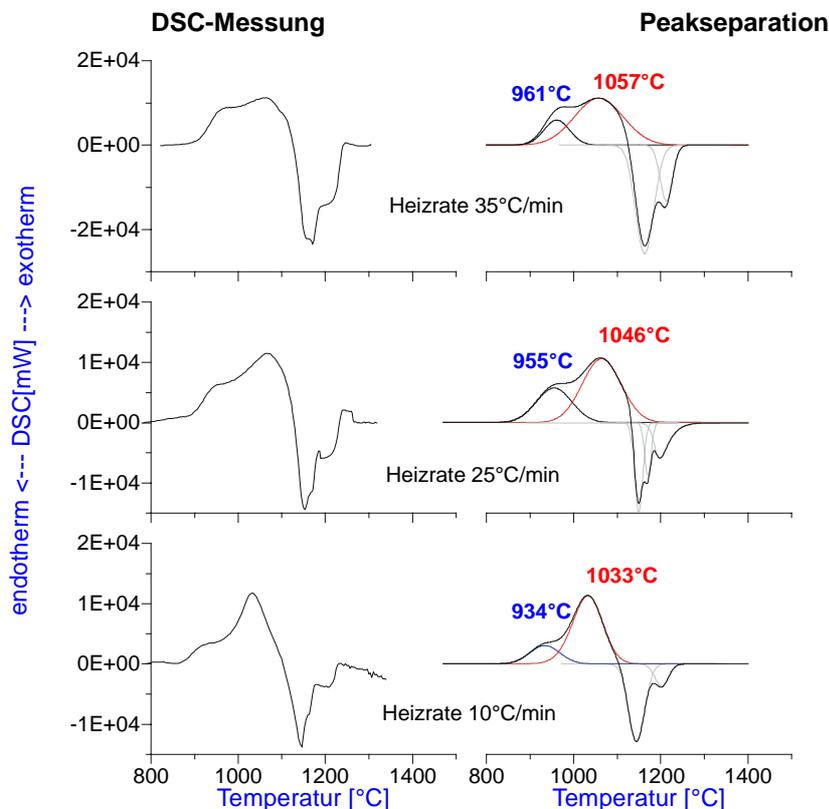
Für eine Vielzahl unterschiedlicher Substanzklassen ist diese Beziehung innerhalb weiter Temperaturgrenzen gut erfüllt bei Abschreckraten zwischen  $10^{-1}$  bis  $10^2$  K/sec. In Abb. 16 ist die Transformationstemperatur der Modellgläser und HTMV-Schlacken gegen die Liquidustemperatur in Kelvin aufgetragen. Zum Vergleich sind Literaturwerte von technischen Gläsern (SCHOLZE [1988]) mit dargestellt. Die gestrichelte Linie entspricht dem Verhältnis von  $T_g/T_{liq.}=2/3$ . Die Darstellung zeigt, daß  $T_g$  und  $T_{liq.}$  für die Schlacken und Modellgläser in einem begrenzten Temperaturintervall von ca.  $100^\circ\text{C}$  bzw.  $150^\circ\text{C}$  liegen. Auch diese Gläser erfüllen die Beziehung von Kauzmann [1943] recht gut.



**Abb. 16** Transformationstemperatur [K] in Abhängigkeit von der Liquidustemperatur [K] für HTMV-Schlacken, Modellgläser und einige technische Gläser.

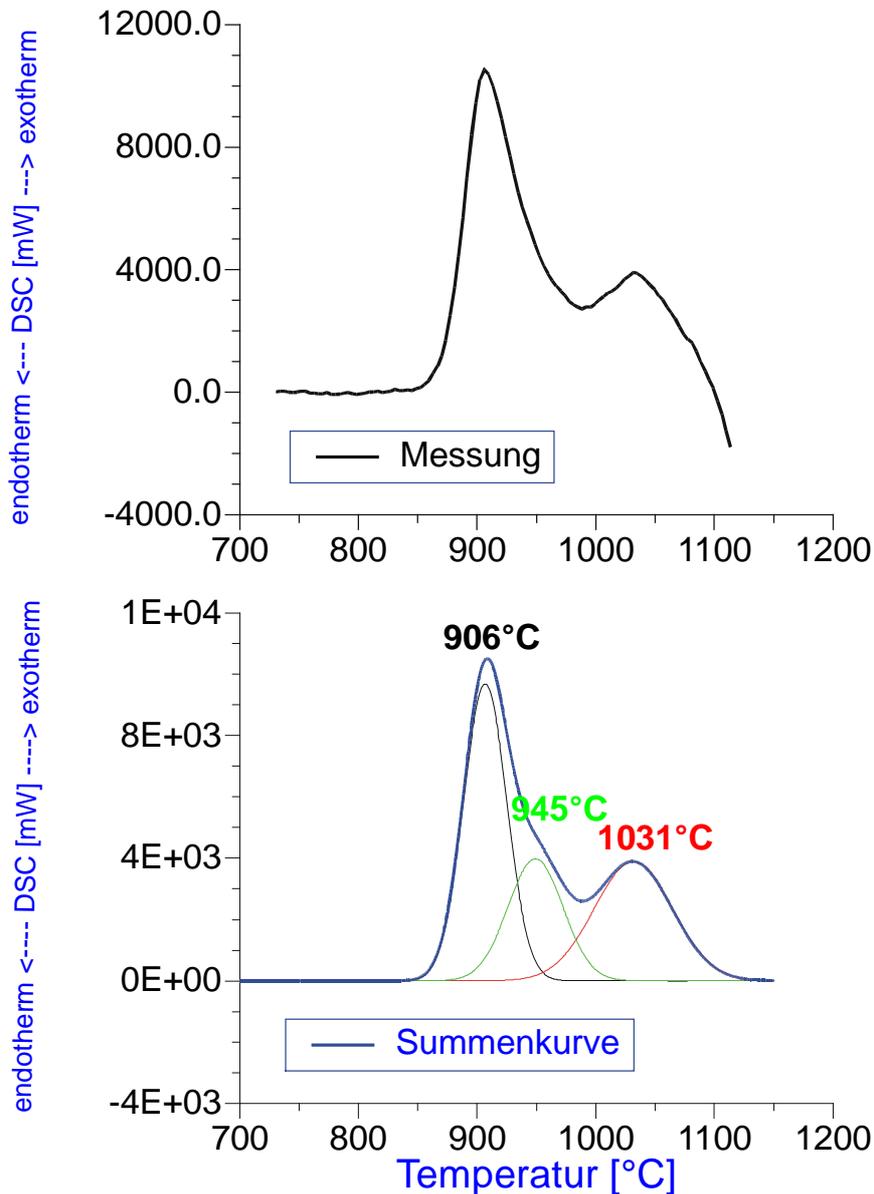
### 6.1.2 Entglasung

Nachdem der Glasübergang überschritten wurde, setzt mit weiterer Temperaturerhöhung die Kristallisation der Gläser ein, welche durch ein exothermes DSC-Signal registriert wird. Je nach Zusammensetzung kristallisieren in unterkühlten Schmelzen der HTMV-Schlacken und der Modellgläser Melilith, Pyroxen und Wollastonit, deren Kristallisationsmaxima bei unterschiedlichen Temperaturen liegen und deren Kristallisationspeaks sich zum Teil stark überlappen. Ein Beispiel für die Peaküberlappung ist das in Abb. 17 gezeigte Kristallisationssignal der Schmelze von der SSB-Schlacke S7. Im untersten Bild, welches den DSC-Verlauf zeigt, der mit einer Heizrate von  $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurde, ist bei  $T=930^{\circ}\text{C}$  eine Schulter im Kristallisationspeak zu erkennen. Das Maximum der Kristallisation liegt bei  $T=1030^{\circ}\text{C}$ . Mit zunehmender Heizrate ist ein Anwachsen der Schulter zu beobachten wobei das Maximum zu höheren Temperaturen verschoben wird. Mit Hilfe des Programmpakets PEAKFIT (Jandel Scientific Software) wurde eine Peakseparation vorgenommen, welche in der rechten Hälfte der Abb. 17 dargestellt ist. Das beobachtete Kristallisationsmaximum läßt sich durch zwei symmetrische Peaks ( $T_{\text{max}}=933^{\circ}\text{C}$  und  $1033^{\circ}\text{C}$ , für  $HR=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) angleichen. In der kristallisierten Schlacke werden Pyroxen und Wollastonit als kristalline Hauptphasen identifiziert. Durch die Analyse mit XRD konnte das erste Kristallisationssignal dem Wollastonit und das zweite dem Pyroxen zugeordnet werden.



**Abb. 17** Kristallisationspeaks im DSC-Verlauf von SSB-Schlacke S7, aufgenommen mit unterschiedlichen Aufheizraten. Wollastonit  $T_{\text{max}} = 933^{\circ}\text{C}$ ;  $HR = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; Pyroxen  $T_{\text{max}} = 1033^{\circ}\text{C}$ ;  $HR = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

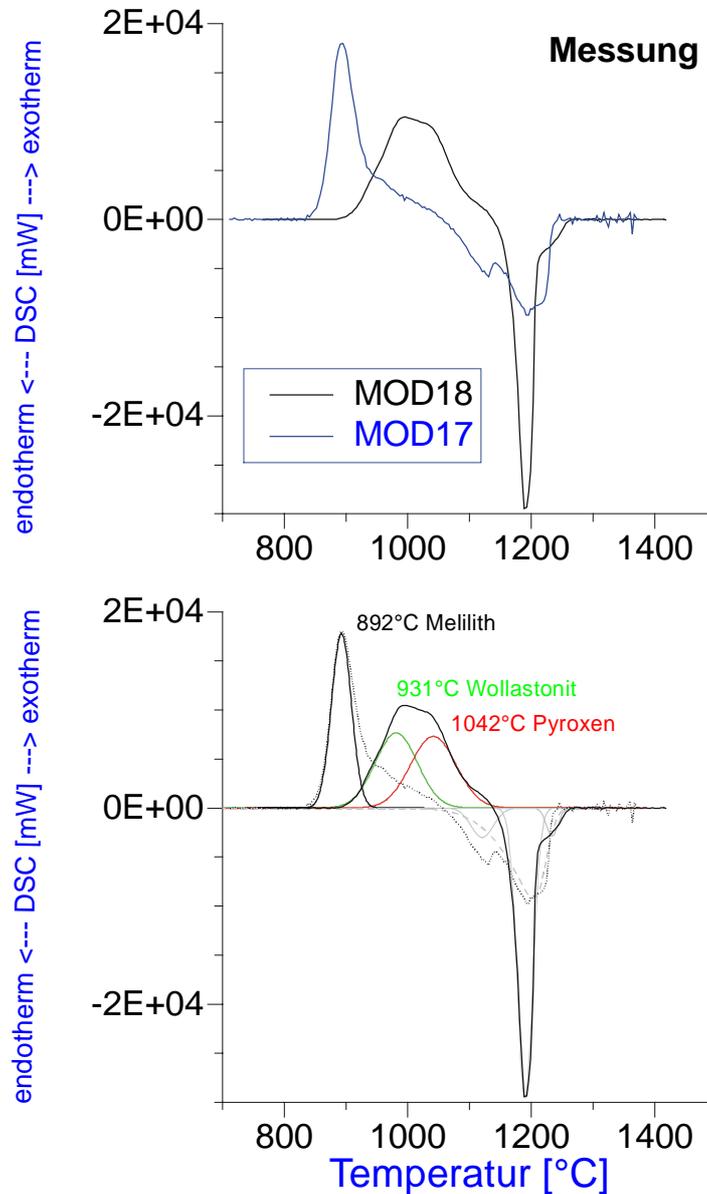
Abb. 18 zeigt den DSC-Verlauf des Modellglases MOD00 (s. a. Abb. 12), welches mit einer Heizrate von  $HR=20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen wurde. Auch hier wurde eine Peakseparation durchgeführt. Der experimentelle Kurvenverlauf läßt sich mit 3 symmetrischen Peaks angleichen, deren Peakmaxima bei  $906^{\circ}\text{C}$ ,  $945^{\circ}\text{C}$  und  $1031^{\circ}\text{C}$  liegen. Es läßt sich eine Kristallisationsabfolge ermitteln, mit Melilith beim ersten ( $T_{\text{Peak}} = 906^{\circ}\text{C}$ ), Wollastonit beim zweiten ( $T_{\text{Peak}} = 945^{\circ}\text{C}$ ) und Pyroxen beim dritten Kristallisationspeak ( $T_{\text{Peak}} = 1031^{\circ}\text{C}$ ).



**Abb. 18** Kristallisation in der DSC von MOD00 und Peakseparation.

Ein weiteres Beispiel für die Interpretation von Kristallisationspeaks bilden die Modellgläser MOD17 und MOD18 mit variierendem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt, deren DSC-Verlauf und Peakseparation in Abb. 19 dargestellt ist. Die beiden DSC-Verläufe zeigen ein recht unterschiedliches Kristallisationsverhalten an. Die Auswertung der isothermen Temperversuche ergibt, daß in der  $\text{Na}_2\text{O}$ -freien Zusammensetzung MOD18 nur Wollastonit und Pyroxen, in MOD17, mit 6 Mol-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , nur Melilith als kristalline kristallinen Phasen

auftreten. Im Gegensatz dazu werden bei der Kristallisation von Glas MOD00 alle drei Phasen gebildet (s. Abb. 18). Zusammen mit den isothermen Kristallisationsversuchen zeigen die DSC-Aufnahmen der Modellgläser MOD00, MOD17 und MOD18, daß die Erhöhung des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes in der Schmelze, die Kristallisation von Melilith begünstigt.



**Abb. 19** DSC-Verlauf der Modellgläser MOD17 ( $\text{Na}_2\text{O} = 6,30 \text{ Gew-}\%$ ) und MOD18 ( $\text{Na}_2\text{O} = 0,00 \text{ Gew-}\%$ ).

In Tabelle 13 sind die Onsettemperaturen der Kristallisationspeaks zusammen mit den für diese Temperaturen aus den VFT-Faktoren (Kapitel 6.2.1) berechneten Viskositäten aufgelistet. Die Onsettemperaturen der Kristallisation werden durch den Schnittpunkt der Tangenten von Grundlinie und Peakflanke am Kristallisationspeak bestimmt. Die Kristallisation der HTMV-Schlacken und der Modellgläser beim Aufheizen mit  $\text{HR} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$  wird im Temperaturbereich von  $770^\circ\text{C}$  und  $960^\circ\text{C}$  beobachtet. Die Viskosität liegt dabei zwischen  $\eta = 10^{4,7}$  und  $10^{7,8}$  Poise.

**Tabelle 13** Temperatur und Viskosität am Beginn des Kristallisationspeaks

Modellgläser	T <sub>onset</sub> (krist.)	log η [dPa*s]	HTMV-Schlacken	T <sub>onset</sub> (krist.)	log η [dPa*s]
MOD00	870	6,05	S1	861	6,15
MOD01	829	6,41	S2	867	5,57
MOD02	832	6,53	S4	904	4,81
MOD03	923	5,52	S5	920	5,08
MOD04	834	6,09	S6	911	4,89
MOD06	809	6,72	S7	908	5,73
MOD07	960	4,75	S8	929	4,68
MOD08	872	7,02	S9	942	4,77
MOD09	853	6,45	S10	883	5,43
MOD10	876	7,25	S11	868	6,11
MOD11	778	7,74	S12	902	5,24
MOD12	811	7,84	S13	867	5,40
MOD13	846	7,29	S14	896	5,49
MOD14	913	5,94	S15	804	6,69
MOD15	894	5,48	S18	891	6,03
MOD16	890	5,73			
MOD17	858	5,74			
MOD18	909	6,04			
MOD19	878	5,80			
MOD20	899	5,27			
MIN	778	4,75	MIN	804	4,68
MAX	960	7,84	MAX	942	6,69
Mittelwert		6,28	Mittelwert		5,47

### 6.1.3 Schmelz- und Liquidustemperatur

In Abb. 20 bis Abb. 22 ist die Änderung der Liquidustemperatur bei Zugabe von Oxidkomponenten für die Modellgläser MOD00 bis MOD24 graphisch dargestellt. Die Liquidustemperatur wurde an Gläsern bestimmt, welche zuvor bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  rekristallisiert wurden. Die Heizrate bei der DSC-Messung betrug hier  $HR = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . In der Darstellung ist  $T_{\text{liq}}$  in Abhängigkeit von der variierten Oxidmenge aufgetragen. Bei Zugabe von  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$  ist eine Zunahme der Liquidustemperatur zu beobachten.  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erniedrigen  $T_{\text{liq}}$ . Die Temperaturerhöhung beträgt bei der Zugabe von  $\text{MgO}$  ungefähr  $\Delta T \approx 120^{\circ}\text{C}$  für  $\text{K}_2\text{O}$  beträgt  $\Delta T \approx 40^{\circ}\text{C}$ . Die Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Gehaltes von 0,00 Mol-% auf 7,25 Mol-% bewirkt zunächst eine Erniedrigung von  $T_{\text{liq}}$  um ca.  $\Delta T \approx 100^{\circ}\text{C}$ , von  $T = 1325^{\circ}\text{C}$  auf  $T = 1230^{\circ}\text{C}$ . Bei weiterer Erhöhung bzw. Verdoppelung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf 14,88 Mol-% wird wiederum ein Anstieg Liquidustemperatur beobachtet. Ähnlich wie bei der Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist der Verlauf bei der Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

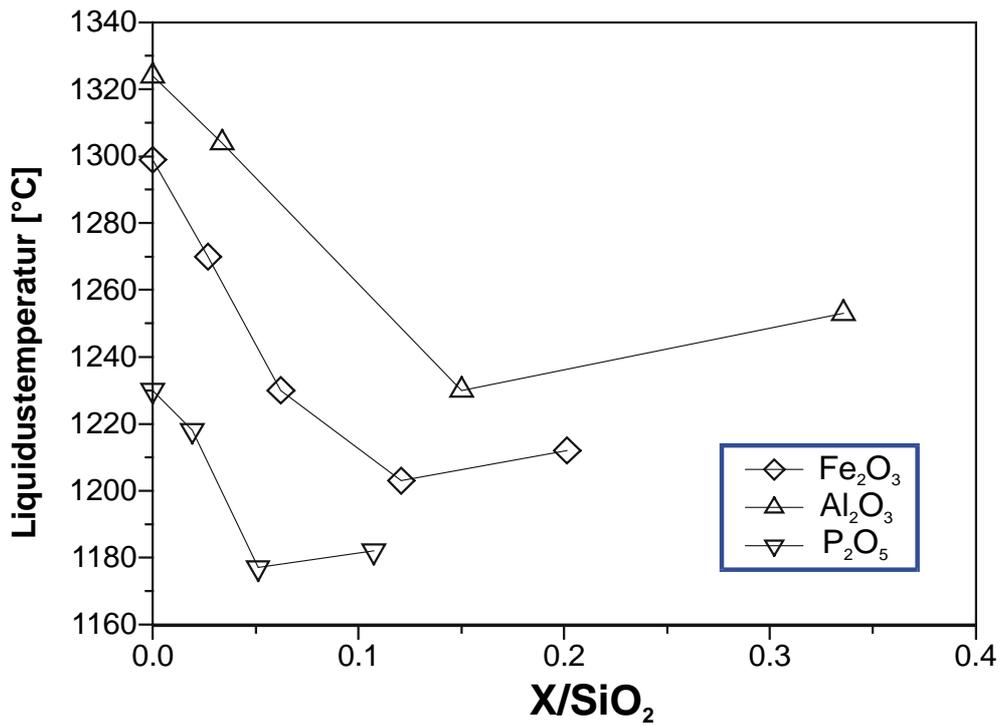


Abb. 20 Liquidustemperatur  $T_{liq}$  nach Zugabe von "netzwerkbildenden" Oxiden

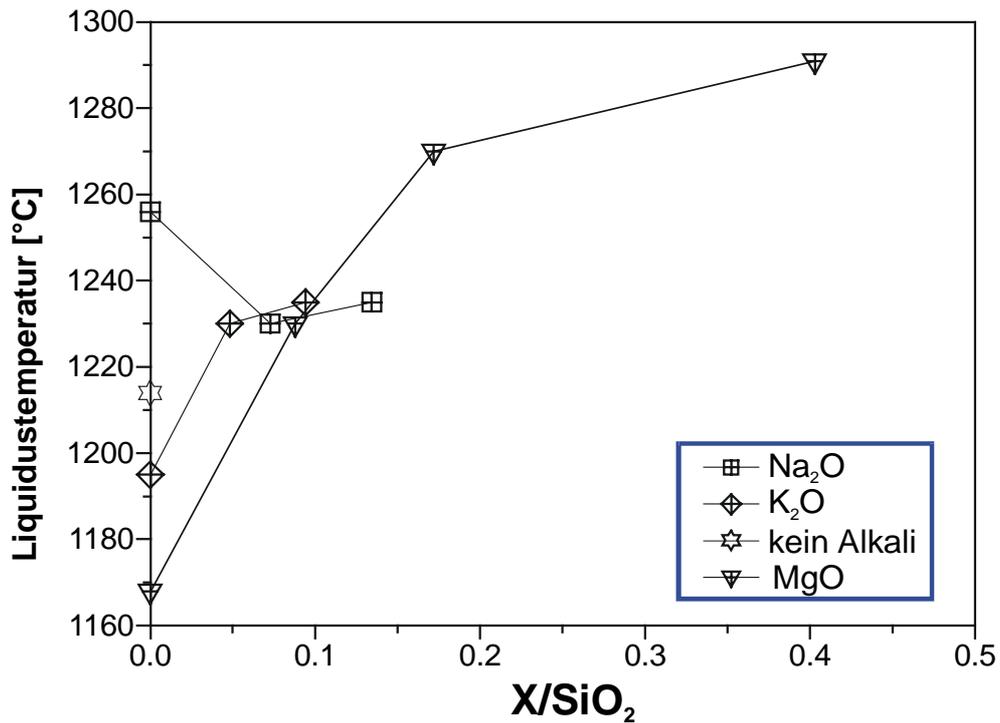
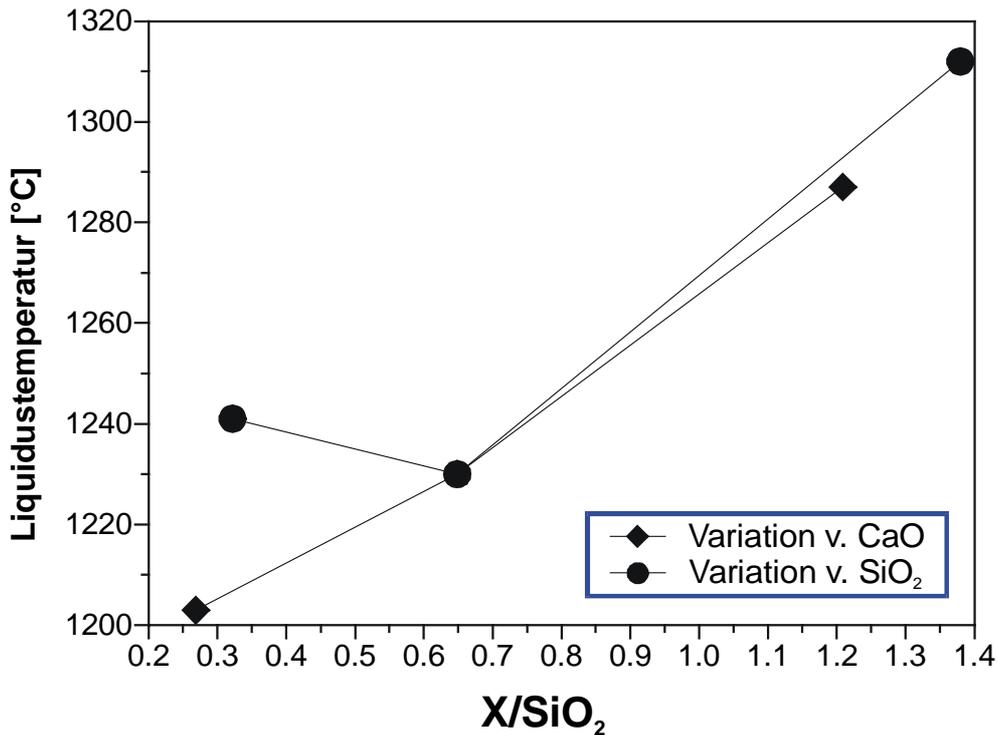


Abb. 21 Liquidustemperatur nach Zugabe von "netzwerk wandelnden" Oxiden



**Abb. 22** Liquidustemperatur nach Variation des CaO und SiO<sub>2</sub>-Gehaltes ( $X = \text{CaO}$ -Gehalt)

In Abb. 22 ist die Liquidustemperatur bei Variation des CaO- bzw. des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes dargestellt. Mit der Erhöhung von CaO steigt die Liquidustemperatur nahezu linear von  $T = 1203^\circ\text{C}$  auf  $T = 1287^\circ\text{C}$  um  $\Delta T = 85^\circ\text{C}$  an. Bei der Zugabe von CaO bleiben die Verhältnisse zwischen den restlichen Oxiden konstant. Anders entwickelt sich die Liquidustemperatur bei der Variation von SiO<sub>2</sub>. Hier sinkt zunächst mit der Abnahme des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes  $T_{\text{liq}}$  von  $T = 1241^\circ\text{C}$  auf  $T = 1230^\circ\text{C}$ . Eine weitere Verringerung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes führt zu einem Anstieg von  $T_{\text{liq}}$  auf  $T = 1312^\circ\text{C}$ .

## 6.1.4 Schlußfolgerung

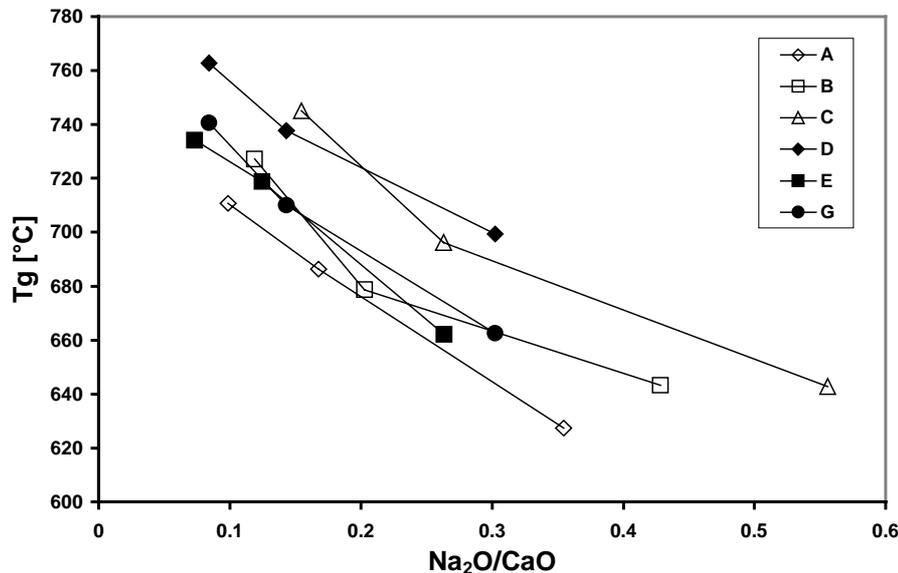
### 6.1.4.1 Glasübergang

Bei Gläsern ist der Übergang vom Festkörper in den metastabilen Zustand der unterkühlten Schmelze durch die Änderung von thermodynamischen und physikalischen Eigenschaften wie z. B. der Wärmekapazität  $C_p$ , der thermischen Ausdehnung  $\alpha$  und den Aktivierungsenergien für viskoses Fließen und für Diffusionsprozesse gekennzeichnet. Diese Eigenschaftsänderungen sind auf Relaxationseffekte in der Glasstruktur zurückzuführen. So wie kristalline Festkörper eine charakteristische Schmelztemperatur besitzen, können Gläser und amorphe Substanzen neben ihren Liquidustemperaturen durch die Transformationstemperatur  $T_g$  gekennzeichnet werden. Für die Verarbeitung und Formgebung von Glas ist die Kenntniss des Transformationsbereiches wichtig. Zur Vermeidung und zum Abbau von inneren Spannungen muß dieser Bereich beim Abkühlen besonders langsam durchfahren werden. Die Glasübergangstemperatur hängt von der zuvor durchlaufenen Temperaturgeschichte ab. Insbesondere die Schmelz- bzw. Homogenisierungstemperatur und die Abkühlgeschwindigkeit spielen hierbei eine wichtige Rolle. Da die Modellgläser und

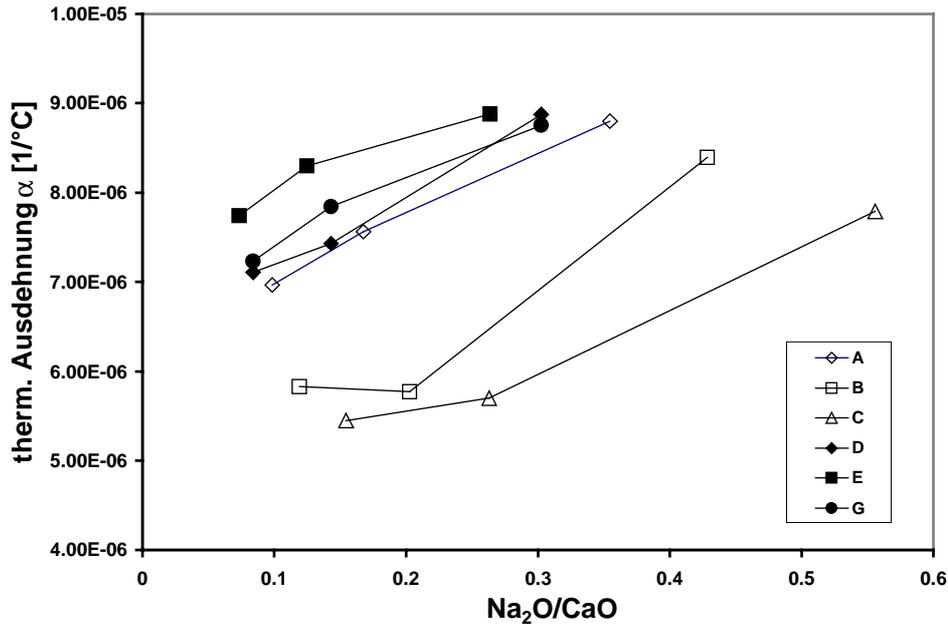
HTMV-Schlackengläser unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden, sind die gemessenen Transformationstemperaturen vergleichbar.

Der Transformationsbereich der untersuchten HTMV-Schlacken und Modellgläser liegt mit  $T_g=650^\circ\text{C}$  bis  $750^\circ\text{C}$  wesentlich höher als der von technischen Gläsern. Mit Hilfe der Modellgläser wurde der Einfluß der Zusammensetzung auf die Transformationstemperatur untersucht. Mit zunehmendem Kalziumgehalt kann eine Erhöhung von  $T_g$  beobachtet werden. Im Gegensatz dazu bewirkt die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{O}$  eine Erniedrigung von  $T_g$ . Versuche an Gläsern mit Albit- ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) und Anorthitzusammensetzung ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) (ARNDT & HABERLE [1973]) zeigen den Zusammenhang zwischen Sauerstoff-Kationen-Bindungsenergie, der Transformationstemperatur und der thermischen Ausdehnung  $\alpha$ . Ein Maß für die Sauerstoff-Kationen-Bindung ist die Feldstärke nach Dietzel ( $Z/a^2$ , mit  $Z$ =Ladungszahl des Kations und  $a$ = Kation-Sauerstoff-Abstand). Durch den Austausch von  $\text{Na}^+$  ( $Z/a^2=0,17$ ) durch  $\text{Ca}^{2+}$  ( $Z/a^2=0,35$ ) mit der höheren Sauerstoff-Kationen-Bindungsenergie wird die thermische Ausdehnung  $\alpha$  erniedrigt und gleichzeitig die Transformationstemperatur  $T_g$  erhöht.

Die Absenkung der Transformationstemperatur durch die Zugabe von  $\text{Na}_2\text{O}$  konnte auch an Gläsern im Fünfkomentensystem  $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Bezeichnung: XN-A bis XN-G; mit X=3, 5, 10 Gew-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) beobachtet werden.  $T_g$  und die thermische Ausdehnung  $\alpha$  für diese Gläser sind in Abb. 23 und Abb. 24 gegen den  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt aufgetragen. Man erkennt, wie mit dem Ersatz von  $\text{CaO}$  durch  $\text{Na}_2\text{O}$  die thermische Ausdehnung erhöht wird und die Transformationstemperatur abnimmt. Die vollständigen Daten der Gläser sind im Anhang aufgeführt.



**Abb. 23** Transformationstemperatur in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  für Modellgläser (XN-A bis XN-G; X=3, 5, 10 Gew-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) im 5-Komponentensystem  $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .



**Abb. 24** Thermische Ausdehnung  $\alpha$  in Abhängigkeit vom Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}$  für Modellgläser (XN-A bis XN-G; X=3, 5, 10 Gew-%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) im 5-Komponentensystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

Die Erhöhung des Kaliumgehalts im Glas hat nur geringe Auswirkung auf  $T_g$ , obwohl Kalium eine vergleichbare Feldstärke hat wie Natrium (Feldstärke Kalium  $Z/a^2 = 0,13$ ). Eine Erklärung hierfür könnte in der Größe des Kaliumkations liegen, durch die im Gegensatz zum kleineren  $\text{Na}^+$ , eine geringere Deformation der Glasstruktur resultiert (TURKDOGAN [1983]). Bei Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes wird ein Anstieg von  $T_g$  beobachtet, was auf die, im Vergleich zum Kalzium, höhere Feldstärke ( $Z/a^2 = 0,97$ ) zurückgeführt werden kann (BRANDA et al. [1981]).

Die Absenkung von  $T_g$  mit zunehmendem Fe-Gehalt läßt sich mit der oben geführten Argumentation der Sauerstoff-Kationen-Bindungsenergieen nicht erklären. Der Grund hierfür könnte sein, daß Eisen ( $Z/a^2 = 0,20$ ) als Nebengruppenelement mit besetzten d-Orbitalen keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung besitzt, wie sie für die Argumentation mit der Dietzel'schen Feldstärke vorausgesetzt wurde.

#### 6.1.4.2 Entglasung

Während des Aufheizens wird bei den HTMV-Schlacken und Modellgläsern zwischen  $T = 770^\circ\text{C}$  und  $T = 960^\circ\text{C}$  Kristallisation beobachtet. Aus der Lage der Kristallisationspeaks und der Peakform lassen sich Informationen über den auftretenden kristallinen Phasenbestand gewinnen. Die Kristallisation wird von Diffusions- und Umlagerungsprozessen in der Glas- bzw. Schmelzstruktur kontrolliert. Deshalb muß die Viskosität bei der Betrachtung von Kristallisationsprozessen in Gläsern und Schmelzen berücksichtigt werden. Erst wenn die Viskosität in der unterkühlten Schmelze so niedrig ist, daß sich Baugruppen in der Struktur umlagern und Stofftransport genügend schnell erfolgen kann, tritt Kristallisation ein. Der Vergleich der Onsettemperaturen der Kristallisationspeaks und der Viskosität zeigt, daß die

Kristallisation der Modellgläser und HTMV-Schlacken in einem begrenzten Temperatur- bzw. Viskositätsbereich zwischen  $\eta = 10^{4,7}$  und  $10^{7,6}$  Poise erfolgt.

### 6.1.4.3 Schmelztemperatur

Durch DSC-Messungen von zuvor kristallisierten Gläsern der HTMV-Schlacken und Modellgläsern wurden die Temperaturbereiche der stabilen Schmelzen ermittelt. Bei den Modellgläsern liegt er zwischen  $T = 1168^\circ\text{C}$  und  $T = 1400^\circ\text{C}$ . Das Modellglas MOD02 ohne die Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  zeigt die höchste Liquidustemperatur von  $T \approx 1400^\circ\text{C}$ . Die Liquidustemperaturen der HTMV-Schlacken liegen zwischen  $T = 1163^\circ\text{C}$  und  $1260^\circ\text{C}$ .

Der Einfluß einzelner Oxidkomponenten auf die Liquidustemperatur wurde ermittelt. Hier zeigte sich, daß die Zugabe von MgO von 0,00 Mol-% auf 16,90 Mol-% eine Erhöhung von  $T_{\text{liq}}$  um ca.  $\Delta T = 120^\circ\text{C}$  zur Folge hat. Ebenso wird durch die Erhöhung des CaO-Gehaltes bzw. die Erniedrigung der  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes die Liquidustemperatur deutlich erhöht ( $\Delta T \approx 85^\circ\text{C}$  bzw.  $\Delta T \approx 70^\circ\text{C}$ ). Die Zugabe der Oxide  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  erniedrigt  $T_{\text{liq}}$ .

## 6.2 Viskosität

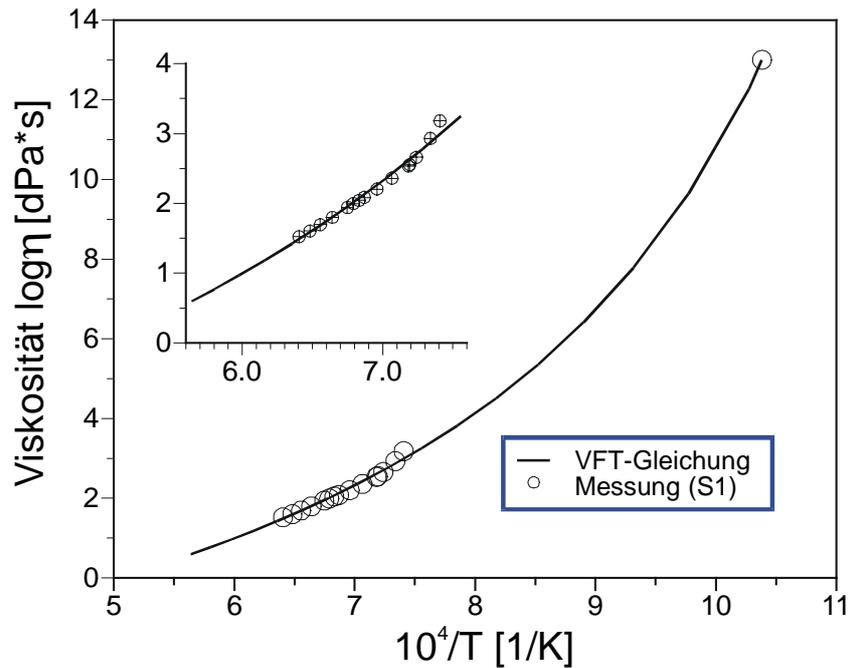
### 6.2.1 Faktoren der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT)

In der Glastechnologie läßt sich der temperaturabhängige Viskositätsverlauf bis zum Transformationsbereich mit der Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Gleichung hinreichend genau beschreiben. Sie hat die Form

$$\log \eta = A_0 + \frac{B}{(T - T_0)}$$

Hierbei sind  $\eta$  die Viskosität in  $[\text{dPa}\cdot\text{s}]$  und  $T$  die Temperatur in  $[\text{C}]$ .  $A_0$ ,  $B$  und  $T_0$  sind Konstanten, die aus den experimentell ermittelten Viskositätsdaten im Temperaturbereich von  $1100^\circ\text{C}$  bis  $1450^\circ\text{C}$  bestimmt werden. Für  $T_g$  wird ein Viskositätswert von  $\eta = 10^{13}$   $\text{dPa}\cdot\text{s}$  angenommen. (RICHEL & BOTTINGA [1995])

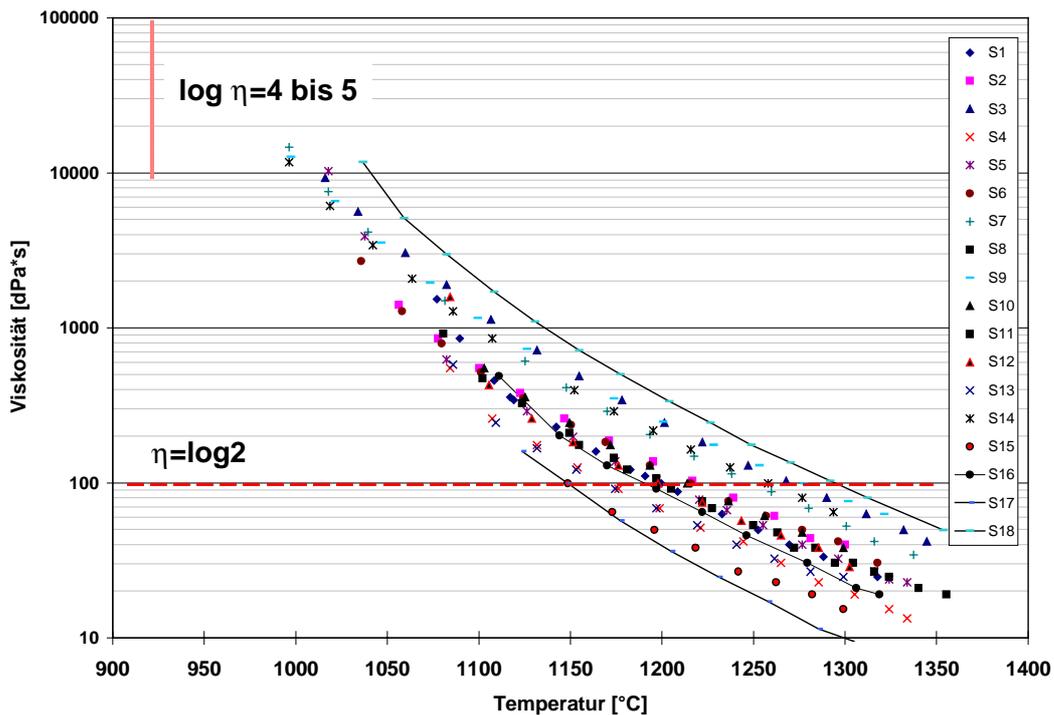
Zur Bestimmung der VFT-Faktoren wird obige Gleichung als Geradengleichung der Form  $y = ax + b$  formuliert. Die Messwerte von  $\log \eta$  werden gegen  $1/(T - T_0)$  aufgetragen. Für  $T_0$  wird eine Zahl zwischen 200 und 500 gewählt. Dann wird  $T_0$  optimiert, so daß das Bestimmtheitsmaß einen maximalen Wert erreicht. Nach der Optimierung ergeben sich die Faktoren  $A_0$  und  $B$  aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse bzw. aus der Steigung der Geraden. Die VFT-Faktoren der Gläser und das Bestimmtheitsmaß nach der Optimierung von  $T_0$  sind in Anhang B aufgeführt. Die Abb. 25 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen Messung und dem aus der VFT-Gleichung berechneten Viskositätsverlauf am Beispiel der SSB-Schlacke S1.



**Abb. 25** Vergleich der Meßwerte mit dem, aus der VFT-Gleichung berechneten Viskositätsverlauf der Schlacke S1 (VFT-Faktoren  $A_0 = -2,88$ ,  $B = 3608,67$ ,  $T_0 = 461,80$ )

### 6.2.2 Viskositätsbereich

Die Abb. 26 zeigt die Viskositätsmessungen der HTMV-Schlacken im Temperaturbereich zwischen  $T = 1000^\circ\text{C}$  und  $T = 1350^\circ\text{C}$ . Die Schlacken zeigen in der logarithmischen Darstellung einen nahezu linearen Anstieg der Zähigkeit mit abnehmender Temperatur. Die Viskositätskurven der Schmelzen verlaufen nahezu parallel. Der Temperaturbereich, in dem die Schlacken eine Viskosität von  $\eta = 10^2$  dPa\*s erreichen, erstreckt sich von ca.  $1150^\circ\text{C}$  bis  $1300^\circ\text{C}$ . In der Glastechnologie ist dies der Gieß- bzw. Läuterbereich einer Glasschmelze. Während der Messung kristallisieren die Schmelzen unterhalb von  $T = 1100^\circ\text{C}$ , was sich in einem überproportionalen Viskositätsanstieg bemerkbar macht. Bei einsetzender Kristallisation wurde die Messung abgebrochen. Besonders Schmelzen mit niedriger Zähigkeit, wie die Schlacken und Modellgläser mit hohem CaO-Anteil, kristallisieren bereits bei relativ hohen Temperaturen. Zur Beschreibung des temperaturabhängigen Viskositätsverlaufes wurden in der Glastechnologie Viskositätsfixpunkte definiert. In der Tabelle 14 sind die Temperaturgrenzen einiger Viskositätsfixpunkte für die untersuchten SSB-Schlacken und Modellgläser aufgelistet. Ebenfalls dargestellt sind die Viskositätsbereiche der Schlacken bei  $T=1200^\circ\text{C}$  und  $T=1300^\circ\text{C}$ .



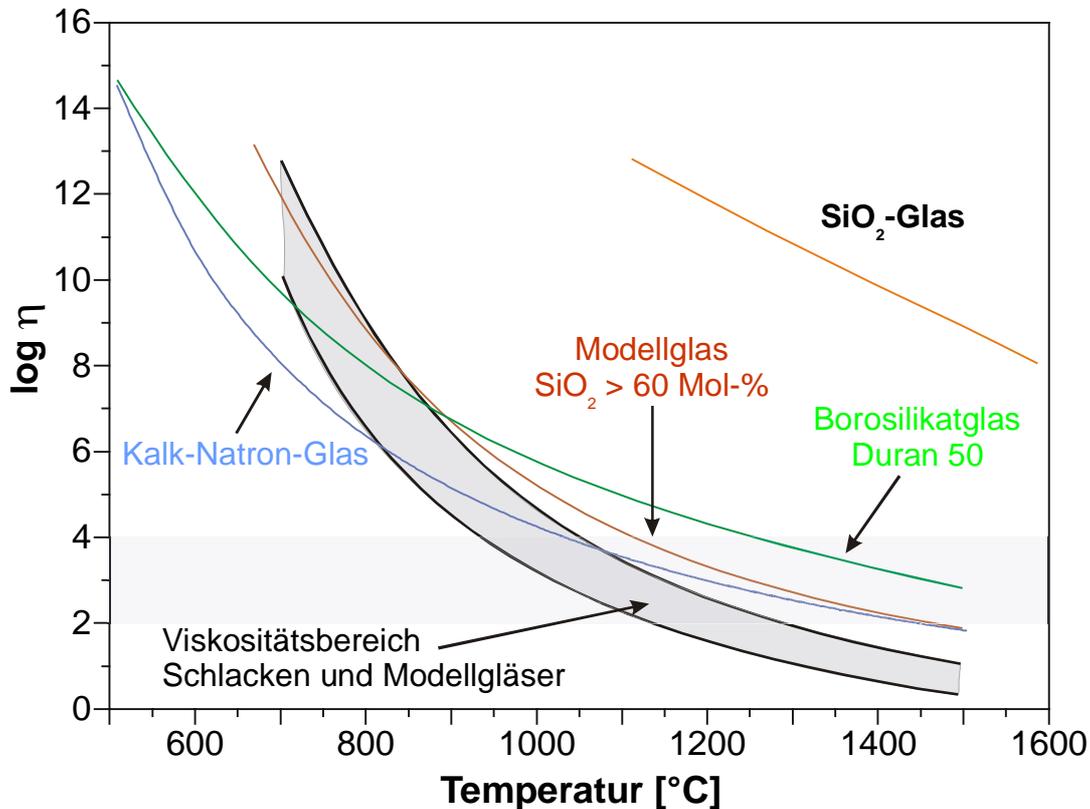
**Abb. 26** Viskositätsmeßwerte der HTMV-Schlacken S1 - S18 im Temperaturbereich von  $T=1000^{\circ}\text{C}$  bis  $T=1350^{\circ}\text{C}$

**Tabelle 14** Viskositätsbereiche von HTMV-Schlacken und Modellgläsern

			MAX	MIN
<b>T = 1200°C</b>	HTMV	<b>log η</b>	2.56	1.67
	Modellgläser	<b>log η</b>	3.39	1.61
<b>T = 1300°C</b>	HTMV	<b>log η</b>	1.96	1.18
	Modellgläser	<b>log η</b>	2.78	1.04
<b>log η = 7,6 Erweichungspunkt</b>	HTMV	<b>T</b>	830°C	775°C
	Modellgläser	<b>T</b>	859°C	757°C
<b>log η = 4 Verarbeitungspunkt</b>	HTMV	<b>T</b>	1034°C	937°C
	Modellgläser	<b>T</b>	1121°C	927°C
<b>log η = 2 Gießpunkt</b>	HTMV	<b>T</b>	1292°C	1146°C
	Modellgläser	<b>T</b>	1471°C	1137°C

In Abb. 27 ist der Viskositätsbereich der HTMV-Schlacken und der Modellgläser graphisch dargestellt und wird mit den Daten von Kieselglas, Borosilikatglas und Kalknatronglas verglichen. Im Temperaturbereich zwischen  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  und  $T = 1500^{\circ}\text{C}$  liegt die Zähigkeit der untersuchten Schmelzen unter der von technischen Gläsern. Sie sind also kürzer. Der

Temperaturbereich, bei dem eine Viskosität von  $\eta = 10^2$  dPa\*s unterschritten wird, erstreckt sich von  $T = 1150^\circ\text{C}$  bis  $T \approx 1300^\circ\text{C}$ . Der Viskositätsverlauf der Modellgläser MOD10 und MOD12, mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil von 65 Mol-% und 59 Mol-%, liegt zwei Größenordnungen über dem der restlichen Schmelzen.



**Abb. 27** Viskositätsbereich der HTMV-Schlacken (S1 – S18), Modellgläser (MOD00 – MOD24), von technischen Gläsern und von Kieselglas.

### 6.2.3 Abhängigkeit von der Zusammensetzung

In Abb. 28 bis Abb. 29 ist der auf  $\text{SiO}_2$  normierte Gehalt des variierten Oxids X gegen die Viskosität bei  $T = 1300^\circ\text{C}$  aufgetragen. Die Abbildungen zeigen, daß die Viskosität der Modellgläser, mit Ausnahme der Gläser mit hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, MOD10  $\eta = 10^{2.53}$  dPa\*s und MOD13  $\eta = 10^{2.78}$  dPa\*s, bei der Temperatur von  $T = 1300^\circ\text{C}$  unter dem Wert von  $\eta = 10^2$  dPa\*s liegen. Die Gläser sind somit gießfähig. Die Zugabe der „Netzwerk wandlerkationen“ wie Na, Mg und von „Fe“, bewirkt eine Absenkung der Viskosität. Einen geringen Einfluß auf den Viskositätsverlauf hat die Zugabe von  $\text{K}_2\text{O}$  von 0,00 Mol-% auf 4,44 Mol-%. Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  führt zu einem linearen Anstieg der Zähigkeit.

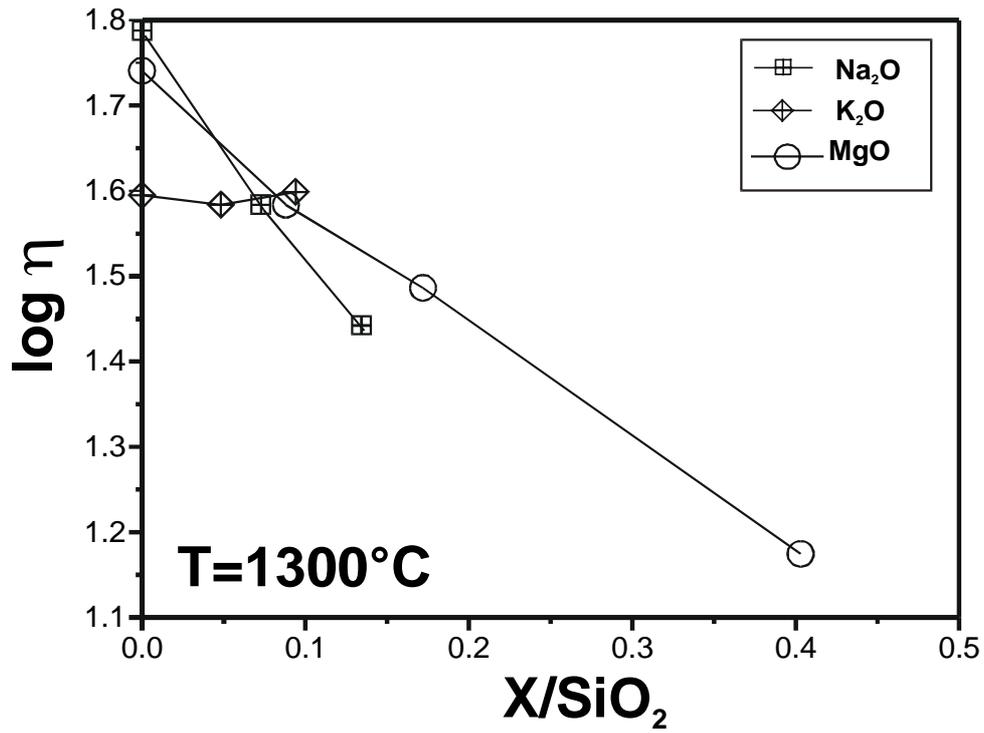


Abb. 28 Viskosität bei  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  als Funktion der Zugabe von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{MgO}$ .

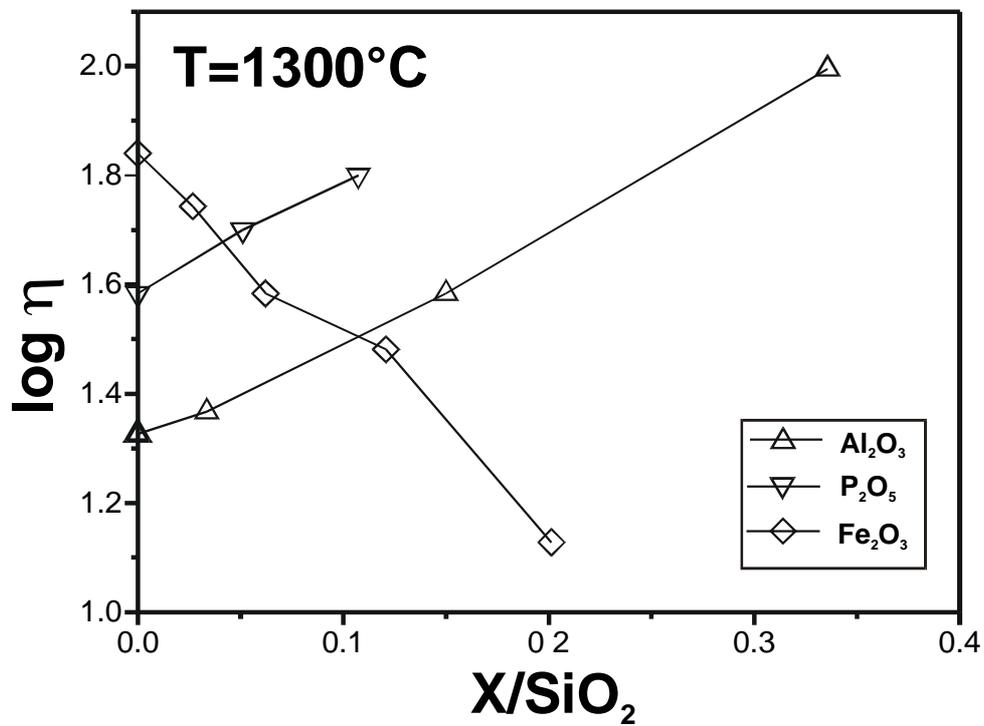
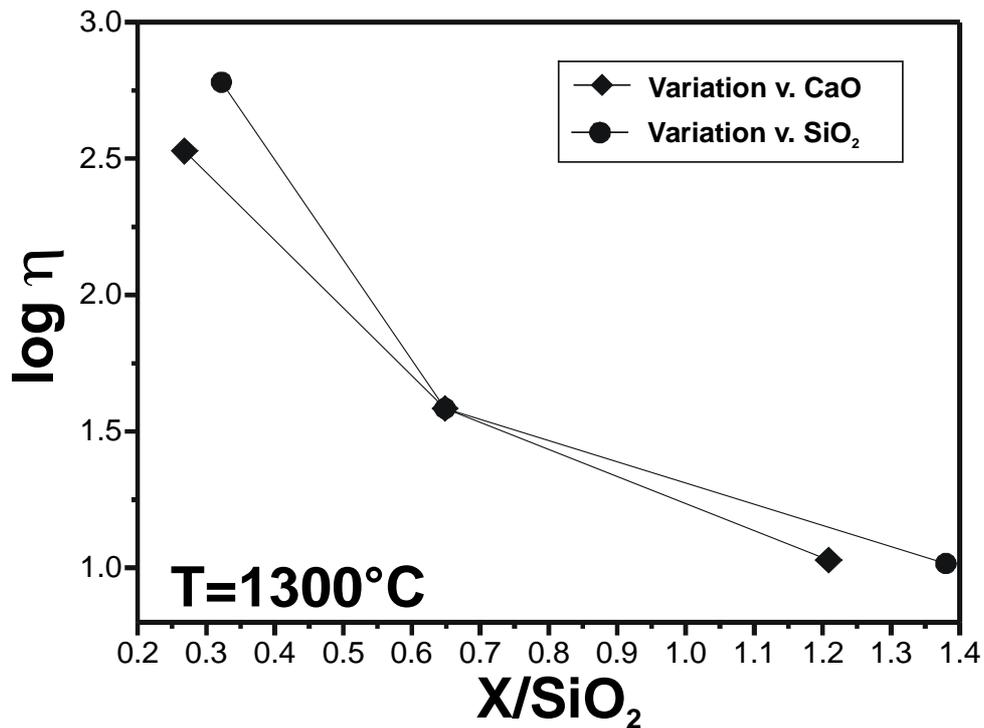
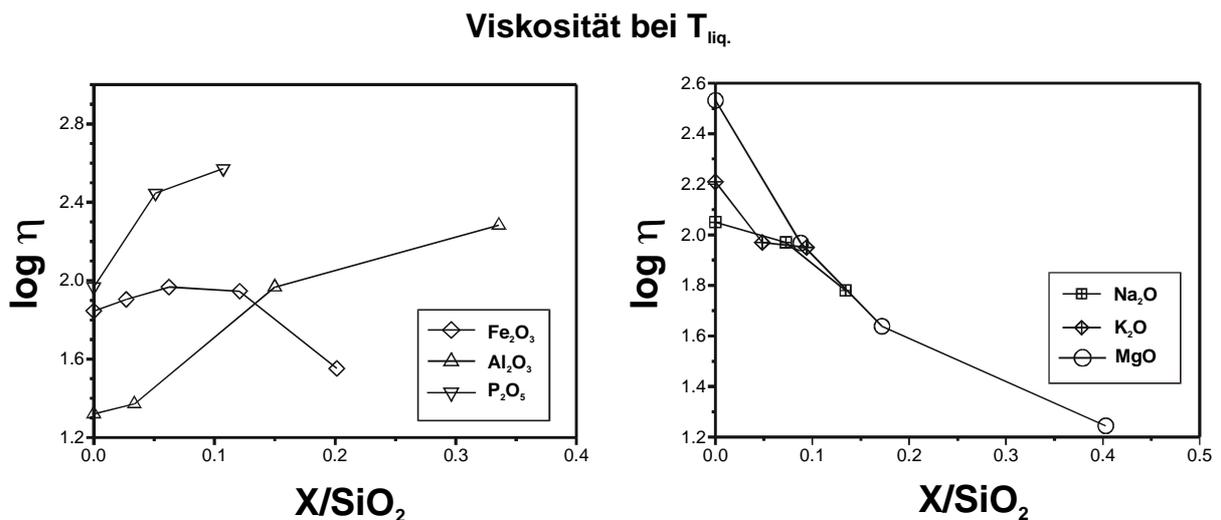


Abb. 29 Viskosität bei  $T = 1300^{\circ}\text{C}$  als Funktion des Gehaltes an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$



**Abb. 30** Viskosität bei  $T = 1300^\circ\text{C}$  und variierendem CaO- bzw. SiO<sub>2</sub>-Gehalt ( $X = \text{CaO}$ -Gehalt)

In Abb. 31 ist die Viskosität bei Liquidustemperatur gegen die Änderung des Oxidgehaltes aufgetragen. Die Liquidustemperaturen wurden aus DSC-Messungen gewonnen. Durch die Zugabe von MgO, K<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>O nimmt die Viskosität ab. Sie steigt mit der Zunahme des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes. Die Erhöhung des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes bis 3 Mol-% führt zunächst zu einem Anstieg der Viskosität. Die weitere Zugabe führt dann zu einer niedrigeren Viskosität.



**Abb. 31** Viskosität bei Liquidustemperatur der Modellgläser als Funktion des Oxidgehaltes  $X$  ( $X = \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{MgO}$ )

Im Bereich der Liquidustemperaturen liegen die Viskositäten zwischen  $\eta = 10 \text{ dPa}\cdot\text{s}$  und  $1300 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ . Dabei zeigen die Gläser MOD10 und MOD13 mit  $\text{SiO}_2$ -Gehalten von 65,31 Mol-% bzw. 59,17 Mol-% die höchsten Zähigkeiten. Läßt man diese Zusammensetzungen außer Betracht, so erstreckt sich der Viskositätsbereich bei Liquidustemperatur von  $\eta = 10 \text{ dPa}\cdot\text{s}$  bis  $500 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ .

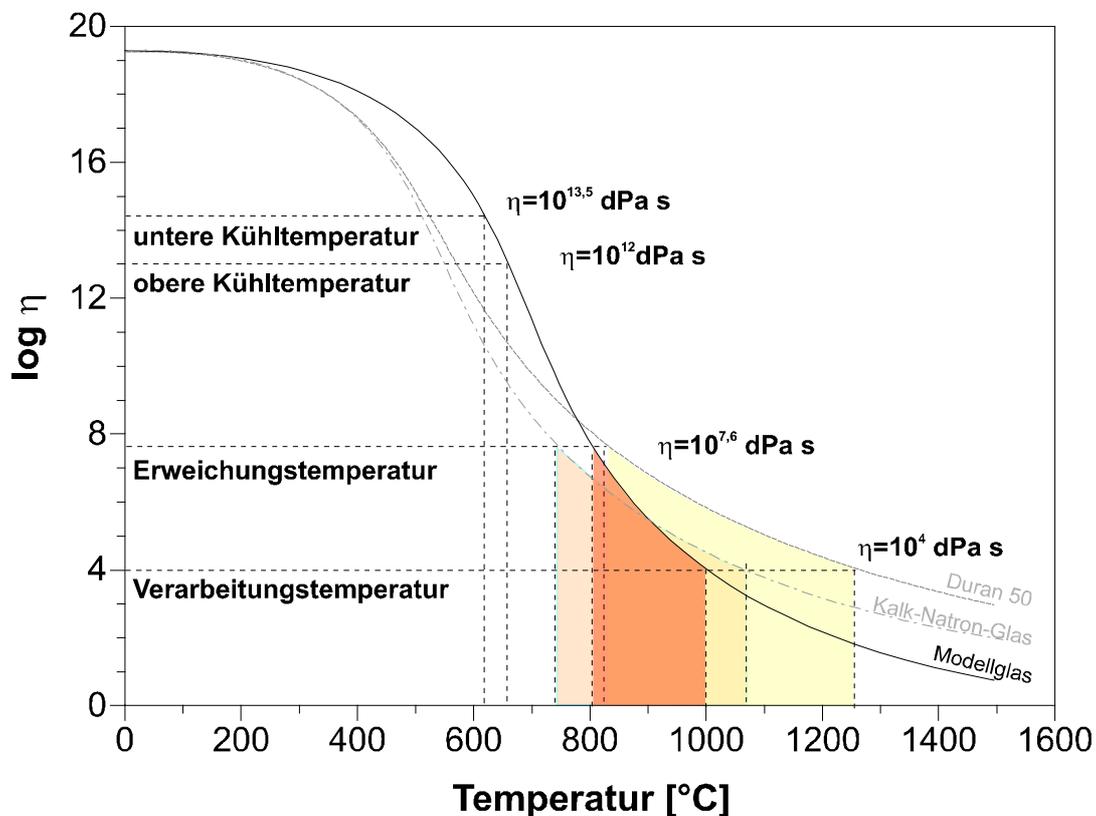
**Tabelle 15** Viskositätsbereiche bei  $T_{\text{liq}}$  der HTMV-Schlacken und Modellgläser

	MIN $T_{\text{liq}}$ [°C]	MAX $T_{\text{liq}}$ [°C]	MAX $\eta$ [dPa*s]	MIN $\eta$ [dPa*s]	Mittelwert $\eta$
<b>HTMV</b>	1261	1164	513	28	138
<b>MOD</b>	1400	1168	1318	9,5	79

### 6.2.4 Schlußfolgerung

#### 6.2.4.1 Viskositätsfixpunkte

Für ein Abgießen oder die Formgebung von silikatischen Schmelzen ist die Viskosität die beherrschende Eigenschaft. In der Glastechnologie werden zur Beschreibung ihres temperaturabhängigen Verlaufes Fixpunkte definiert. Die Abb. 32 zeigt diese Fixpunkte und den temperaturabhängigen Viskositätsverlauf von Modellglas MOD00 im Vergleich zum Borosilikatglas (Duran50) und einem Kalknatronglas.



**Abb. 32** Extrapolierter Viskositätsverlauf und Viskositätsfixpunkte von Modellglas MOD00 und technischen Gläsern

Die zum Erzeugen einer homogenen Schmelze notwendige Zähigkeit liegt üblicherweise unterhalb von  $\eta=10^2 \text{dPa}\cdot\text{s}$ . In diesem Viskositätsbereich erfolgt in der industriellen Glasproduktion die Läuterung und Homogenisierung der Glasschmelze. Im Bereich der unteren ( $\eta=10^{13,5} \text{dPa}\cdot\text{s}$ ) und oberen ( $\eta=10^{12} \text{dPa}\cdot\text{s}$ ) Kühltemperatur liegt der Transformationsbereich. Beträgt die Zeit um Spannungen im Glas nahezu vollständig abzubauen bei der oberen Kühltemperatur ca. 15 min, erhöht sich die dazu benötigte Zeit bei der oberen Kühltemperatur auf bis zu 15 h (SCHOLZE [1988]). Bei der Produktion und der Verarbeitung von Glas muß dieser Temperaturbereich beim Abkühlen besonders langsam durchfahren werden, damit Spannungen im Glas abgebaut werden können. Weitere Fixpunkte sind Erweichungstemperatur und Fließtemperatur ( $\eta=10^3 \text{dPa}\cdot\text{s}$  bis  $\eta=10^{7,6} \text{dPa}\cdot\text{s}$ ). Je nach Größe dieses Temperaturintervalls unterscheidet man zwischen „langen“ und „kurzen“ Gläsern und kann so Aussagen über die Verarbeitbarkeit treffen, denn die wichtigsten, in der Glastechnologie angewendeten Verarbeitungs- und Formgebungsverfahren, liegen in diesem Temperaturbereich. Im Vergleich mit technischen Gläsern sind die HTMV-Schlacken kurze Gläser mit einem Temperaturintervall von  $\Delta T=100^\circ\text{C}$  zwischen Erweichungs- und Fließtemperatur. Weitere Fixpunkte sind die Verarbeitungs- ( $\eta=10^4 \text{dPa}\cdot\text{s}$ ) und Deformationstemperatur.

#### 6.2.4.2 Kristallisation

Bei den Viskositätsmessungen handelt es sich um Messungen im thermischen Gleichgewicht der Schmelzen. Für reproduzierbare und vergleichbare Meßergebnisse ist das Erreichen des Gleichgewichtszustands notwendig (TURKDOGAN [1983]). Bei der Messung betrug die Haltezeit zur Equilibrierung 20-30 Minuten. Dabei kristallisierten viele der Gläser, was sich in einem überproportionalen Anstieg der Viskosität bemerkbar machte, da die Kristalle mit der Schmelze Suspensionen ausbilden (EINSTEIN [1906]). Ab  $1250^\circ\text{C}$  konnte bei den  $\text{SiO}_2$ -armen Zusammensetzungen bereits Kristallisation beobachtet werden, so daß die Messung bereits nach wenigen Temperaturschritten abgebrochen wurde.

Solange nach dem Unterschreiten der Liquidustemperatur nur eine geringe kristalline Volumenfraktion auftritt ist der Einfluß auf die Viskositätsmessung gering im Vergleich zum Effekt den eine Änderung des Chemismus hervorrufen würde. Erst bei höheren Volumenfraktionen von ca. 40 % wird das Meßergebnis durch die Kristallisation erheblich beeinflusst (RICHET & BOTTINGA [1995]). Aus den experimentellen Viskositätsdaten läßt sich der mit Hilfe der VFT-Gleichung der Viskositätsverlauf auch unterhalb der Kristallisationstemperatur beschreiben.

Für die meisten Schlacken und Modellgläser läßt sich die Viskosität auch unterhalb der Liquidustemperatur bestimmen, denn bei Unterschreitung von  $T_{\text{liq}}$  ist die zur Kristallisation notwendige Keimbildungshäufigkeit zu gering. Die Kristallisation wird durch die Keimbildungshäufigkeit und die Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt. Beide Größen sind temperaturabhängig wobei die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit höher ist als die der maximalen Keimbildungshäufigkeit. Wird nun bei der Viskositätsmessung der Schmelzpunkt unterschritten, so unterbleibt die Kristallisation, da die dazu notwendigen Keime noch nicht gebildet werden konnten. Je größer die

Temperaturdifferenz zwischen den Maxima der Keimbildungshäufigkeit und Kristallisationsgeschwindigkeit und je geringer die Überlappung der beiden Häufigkeitkurven ist, um so größer ist die Glasbildungstendenz der silikatischen Schmelze.

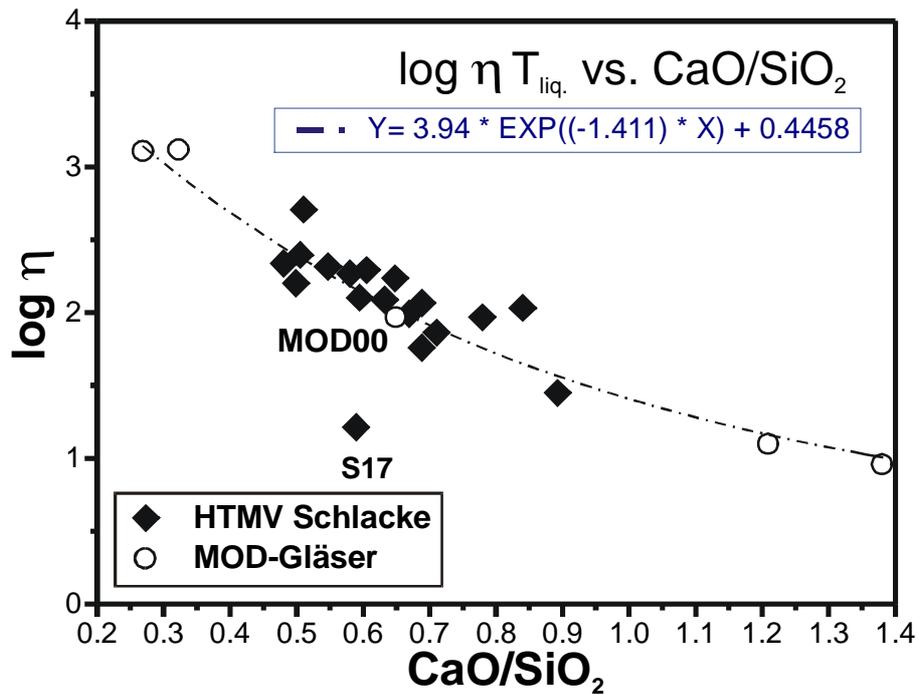
### 6.2.4.3 Einfluß der Zusammensetzung auf die Viskosität

An den Modellgläsern MOD00 bis MOD23 läßt sich der Einfluß von einzelnen Oxidkomponenten auf die Viskosität bestimmen. Nach der Netzwerkhypothese von ZACHARIASEN [1933] und dem Prinzip von "netzwerkbildenden" und "netzwerk wandelnden" Kationen, führt eine Zugabe von Alkali- und Erdalkalioxiden zu einer Erniedrigung der Viskosität, während netzwerkbildende Kationen wie  $P^{5+}$  und  $Al^{3+}$  einen Viskositätsanstieg bewirken. Im Gegensatz zum Natrium ist bei Zugabe von Kalium keine wesentliche Viskositätserniedrigung zu verzeichnen. Die Zugabe von Eisen führt zu einer Abnahme der Viskosität.

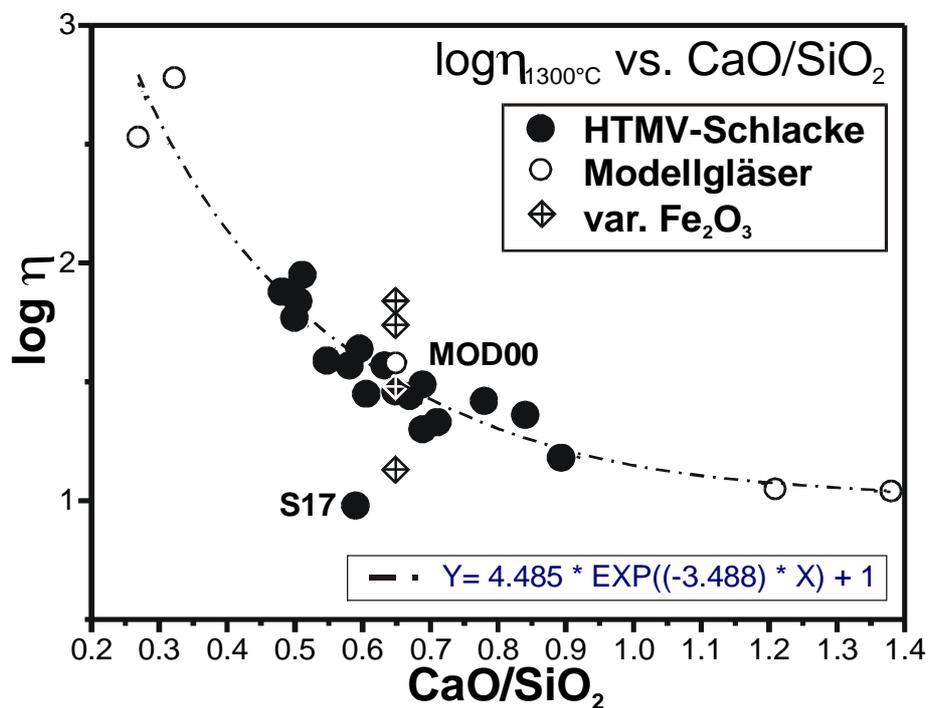
Die Zusammensetzung der Schlacken und Modellgläser wird vom CaO- und  $SiO_2$ -Gehalt dominiert. In Abb. 33 bzw. Abb. 34 ist die Viskosität ( $\log \eta$ ) bei Liquidustemperatur  $T_{liq}$  und bei  $1300^\circ C$  gegen das CaO/ $SiO_2$ -Verhältnis (Mol-%) der HTMV-Schlacken und der vier Modellgläser mit variierendem CaO- bzw.  $SiO_2$ -Gehalt (MOD00, MOD10, MOD11, MOD12 und MOD13) aufgetragen. Es ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang, der mit einer Exponentialfunktion der Form

$$Y = A \cdot e^{(B \cdot x)} + C$$

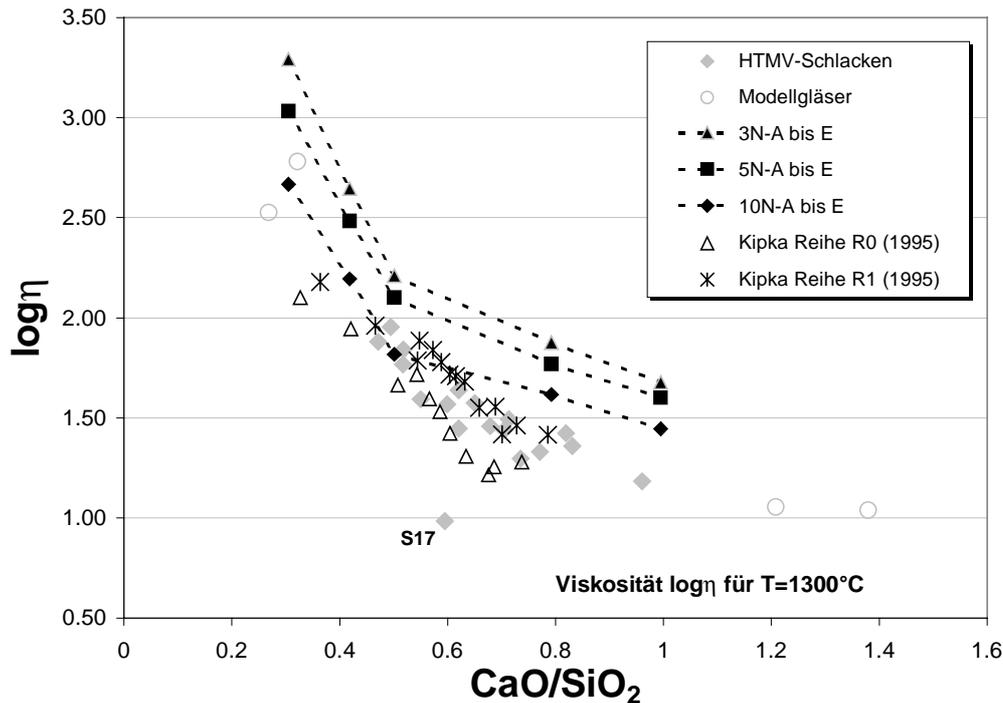
beschrieben werden kann. Obwohl die Schlacken und Modellgläser recht unterschiedlich in ihrer Zusammensetzung sind, ergibt sich eine gute Korrelation. Lediglich die Schlacke S17, mit einem überdurchschnittlich hohen  $Fe_2O_3$ -Gehalt, zeigt einen wesentlich niedrigeren Viskositätswert. Bei den Modellgläsern ist, bei gleichbleibendem Verhältnis von CaO/ $SiO_2$ , eine nahezu lineare Abnahme der Viskosität mit zunehmendem Eisengehalt festzustellen. Aus den unterschiedlichen Gehalten der restlichen Oxidkomponenten resultiert eine Schwankungsbreite der Viskositätswerte. Für die Zugabe von  $Fe_2O_3$ , bei gleichbleibendem CaO/ $SiO_2$ -Verhältnis, ist die Schwankungsbreite in Abb. 34 dargestellt. In der Abb. 35 werden die Viskositätswerte mit Werten von Modellgläsern aus der Braunkohlenflugaschenverglasung verglichen. Sie zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Modellgläser und HTMV-Schlacken. Zusätzlich eingezeichnet ist der Viskositätsverlauf der Modellgläser XN-A bis E (mit X=3, 5, 10 Gew-%  $Na_2O$ ). Sie zeigen bis zu einem niedrigen CaO/ $SiO_2$ -Verhältnis dieselbe Steigung wie die HTMV-Schlacken und Modellgläser. Im CaO-reichen Bereich ab  $CaO/SiO_2 \approx 0,5$  liegt die Viskosität dieser Gläser jedoch deutlich höher. Aus der Auftragung der Kurven der 5-Komponentengläser wird die Viskositätserniedrigung durch die Erhöhung des  $Na_2O$ -Gehaltes bei gleichbleibendem CaO/ $SiO_2$ -Verhältnis ersichtlich.



**Abb. 33** Viskosität bei Liquidustemperatur der HTMV-Gläser S1 – S18 und der Modellgläser mit variierenden CaO- und SiO<sub>2</sub>-Gehalt als Funktion des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses



**Abb. 34** Viskosität bei  $T=1300^\circ\text{C}$  der HTMV-Gläser S1 – S18 und Modellgläser mit variierenden CaO und SiO<sub>2</sub>-Gehalt als Funktion des CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses



**Abb. 35** Vergleich der Viskosität bei  $T=1300^{\circ}\text{C}$  von HTMV-Schlacken, den Modellgläsern MOD 10 – MOD13 und den Modellgläsern aus der Braunkohleflugaschenverglasung KIPKA [1995].

Einen Ansatz zur Beschreibung der Viskosität in Abhängigkeit vom Chemismus, der für Kupferschlacken empirisch abgeleitet wurde, ist in TURKDOGAN [1983] beschrieben. In der Beziehung wird das Ionen-Sauerstoffpotential  $Z/r$  berücksichtigt. Der Quotient  $V_r$  der folgenden Gleichung wird als modifiziertes Viskositätsverhältnis (modified viscosity ratio) bezeichnet.

$$V_r = \frac{\sum (Z/r)_{NWB} \times \text{at} - \% \text{ NWB}}{\sum (Z/r)_{NWW} \times \text{at} - \% \text{ NWW}}$$

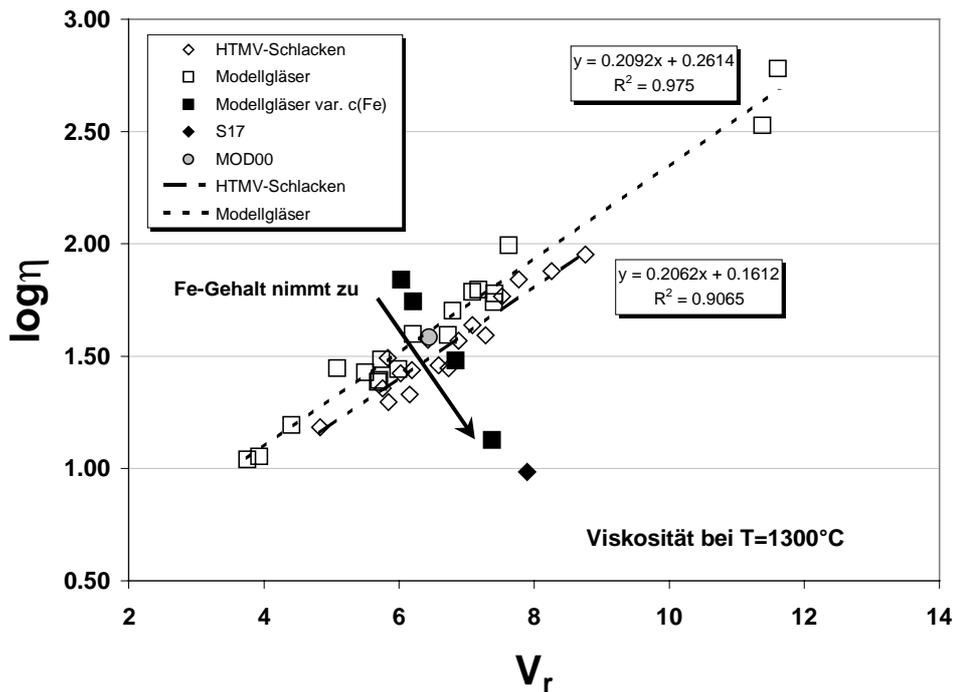
$NWB =$  netzwerkbildende Kationen  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ ,  $(\text{Fe}^{3+})$

$NWW =$  netzwerk wandelnde Kationen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,

$Z =$  Ladungszahl

$r =$  Radius des Kations

Die Schmelzen der HTMV-Schlacken und Modellgläser zeigen in der Auftragung in Abb. 36 für  $T=1300^{\circ}\text{C}$  eine lineare Abhängigkeit der Viskosität ( $\log \eta_{1300^{\circ}\text{C}}$ ) vom Verhältnis  $V_r$ . Die linearen Ausgleichsgeraden der HTMV-Schlacken und Modellgläser verlaufen parallel. Wird Eisen zu den netzwerkbildenden (NWB) Kationen addiert, so ergibt sich eine Gerade mit negativer Steigung. Sie steht vertikal auf der Ausgleichsgeraden der restlichen Modellgläser und HTMV-Schlacken, was wiederum auf eine Trennstellenbildung hindeutet, die durch die Zugabe von Eisen hervorgerufen wird.



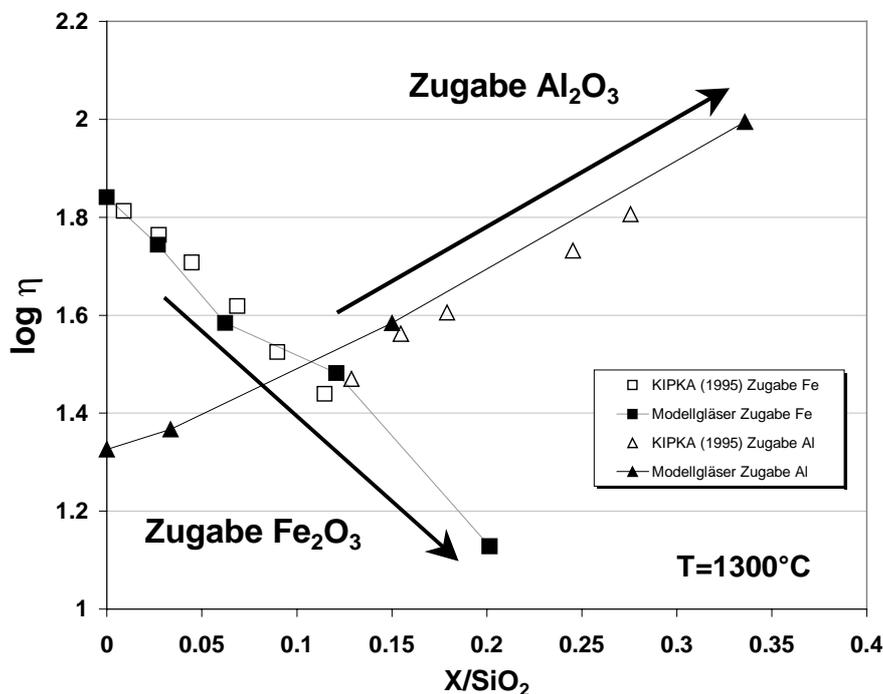
**Abb. 36** Viskosität ( $\log \eta$ ) bei  $T=1300^\circ\text{C}$  und modifiziertes Viskositätsverhältnis  $V_r$  für Schmelzen der HTMV-Schlacken und Modellgläser.

Die Viskositätsmessungen zeigen, daß sich der Eisengehalt wesentlich auf die rheologischen Eigenschaften von silikatischen Schmelzen auswirken kann. Nach der klassischen Netzwerkhypothese hat  $\text{Fe}^{2+}$  netzwerk wandlende und  $\text{Fe}^{3+}$  in tetraedrischer Koordination netzwerkbildende Eigenschaften (DINGWELL et al. [1987]). Die Viskositätsmessung zeigt, daß Eisen in silikatischen Schmelzen die Funktion eines Trennstellenbildners hat. Mit zunehmendem Fe-Gehalt nimmt die Viskosität nahezu linear ab (vgl. Abb. 29), obwohl unter oxidierenden Bedingungen (Luft statisch) gearbeitet wurde und der größte Teil des Eisens als  $\text{Fe}^{3+}$ , bzw. als netzwerkbildendes Kation vorliegt. An Modellglas MOD00 konnte durch Mössbauerspektroskopie ein  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil von 87% ermittelt werden. Im Modellglas MOD10 mit hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt beträgt der  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil 66% des Gesamteisengehalts. Für Glas MOD11 mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 30 Gew-% ergibt die Mössbauerspektroskopie einen  $\text{Fe}^{3+}$ -Anteil von 100%. Neben den Gläsern mit variierendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wurden für die zink- und chromhaltigen Modellgläser ebenfalls das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis mit Mössbauerspektroskopie bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen befinden sich im Anhang A.

Bei Untersuchungen an Modellgläsern der Flugascheverglasung (KIPKA [1995]) kann ebenfalls die Abnahme der Viskosität mit steigendem Fe-Gehalt beobachtet werden (Abb. 35). Dieselbe Beobachtung machten MYSEN et al. [1985] und DINGWELL et al. [1987] bei ihren Untersuchungen an Schmelzen im System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ . bzw.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ . Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten könnte ein erhöhtes  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$ -Verhältnis ( $\Rightarrow$  mehr Trennstellen durch  $\text{Fe}^{2+}$ ) bei hohen Temperaturen sein.

Dagegen spricht jedoch, daß bei gleicher Temperatur die Schmelzen mit höherem Fe-Gehalt niedrigere Viskositäten aufweisen, obwohl ihr Anteil an tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$ , bei gleichem Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})$  höher sein müßte.

In Abb. 37 sind die Viskositäten gegen den auf  $\text{SiO}_2$  normierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der untersuchten Modellgläser sowie der Literaturwerte für die Modellgläser der Braunkohleflugaschenverglasung (KIPKA [1995]) aufgetragen (Vgl. Abb. 28 & Abb. 29). Mit zunehmendem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt nimmt die Viskosität ab, während bei konstantem Fe-Gehalt, durch Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , die Viskosität linear ansteigt. Die Steigung der Geraden von den untersuchten HTMV- und Flugaschenmodellgläsern sind nahezu identisch. Im Gegensatz zum Eisen erweist sich Aluminium wiederum als Netzwerkbildner. Für die Viskositätserniedrigung bei Zugabe von Eisen kann die Netzwerkhypothese keine befriedigende Antwort bieten. Aufgrund seiner Stellung im Periodensystem als Nebengruppenelement mit besetzten d-Orbitalen und seinen unterschiedlichen Oxidationsstufen, läßt sich, im Gegensatz zum Aluminium, der Einfluß des Eisens auf die Struktur von Schmelzen und Gläsern mit dem vereinfachten Modell der Netzwerkhypothese nicht beschreiben. MYSEN et al. [1985] versuchen die Viskositätserniedrigung mithilfe des Entropieterms (configurational Entropy) in der Theorie von ADAM & GIBBS [1965] und RICHET [1984] zu deuten. Sie stützen sich dabei auf Strukturdaten aus Raman-Messungen und der Bestimmung von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  durch Mössbauerspektroskopie.



**Abb. 37** Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehaltes auf die Viskosität bei  $T=1300^\circ\text{C}$ . Für Modellgläser MOD und Modellgläser der Braunkohleflugaschenverglasung (KIPKA [1995])

## 7 Kristallisation

### 7.1 Kinetik der Kristallisation von HTMV-Schmelzen

In diesem Kapitel wird die Kinetik der Kristallisation von HTMV-Schmelzen behandelt. Basierend auf experimentell ermittelten Kristallisationsraten wird ein Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm (ZTU) erstellt und die lineare kritische Abkühlgeschwindigkeit berechnet.

#### 7.1.1 Grundlagen

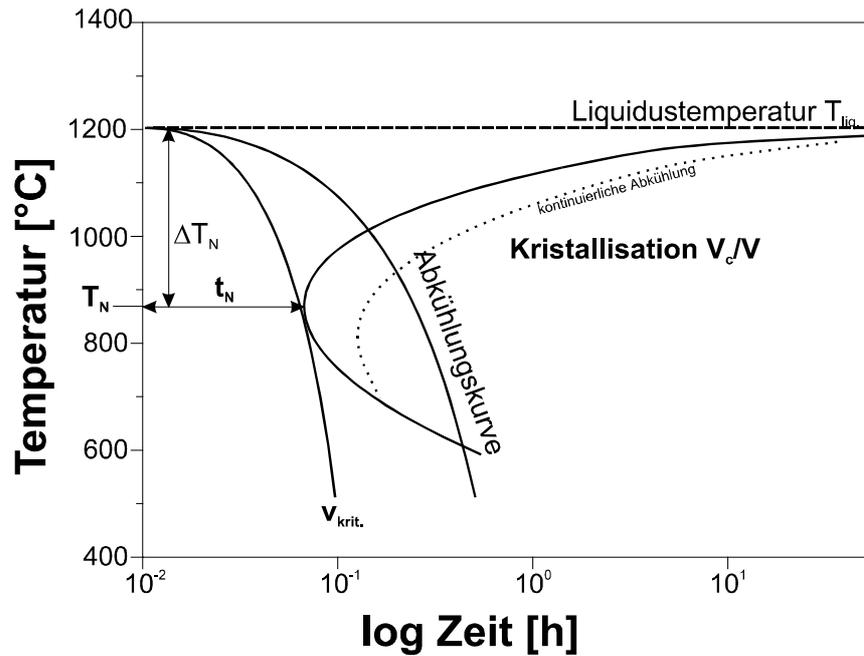
Für die Glasbildung ist die Kristallisationsneigung einer Schmelze von Bedeutung. Kristallisation kann nur dann auftreten, wenn die Liquidustemperatur unterschritten wird. Sie wird bestimmt durch die Keimbildungsrate  $I_v$  und Kristallisationsgeschwindigkeit  $u$ .  $I_v$  und  $u$  sind temperaturabhängige Größen. Generell ist Glasbildung gegeben, wenn  $I_v$  und  $u$  entweder gering sind, oder wenn die Temperaturen, bei denen beide ihren Maximalwert erreichen, weit auseinanderliegen, d. h. wenn sich ihre Häufigkeitskurven nur wenig überlappen. In der Praxis zeigt sich, daß der Glaszustand fast immer erreicht werden kann, wenn die Abkühlgeschwindigkeiten hoch genug sind. Es stellt sich deshalb die Frage, wie schnell eine silikatische Schmelze abkühlen muß, damit die Kristallisation unterdrückt wird und ein homogener Glaskörper erhalten werden kann.

Umfangreiche Arbeiten über die Kinetik der Glasbildung und von Kristallisationsprozessen stammen von UHLMANN [1972], KIRCKPATRICK [1981] und DOWTY [1980]. Unter der Voraussetzung, daß die temperaturabhängigen Verläufe der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Keimbildungsrate bekannt sind, kann die Zeit für die Kristallisation eines definierten Volumenfragmentes  $V_c/V$  als Funktion der Temperatur ermittelt werden. (UHLMANN [1972])

$$\frac{V_c}{V} \approx \frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4$$

Hier ist  $V_c/V$  das kristallisierte Volumenfragment,  $t$  die Zeit,  $I_v$  die Keimbildungsrate und  $u$  die Kristallisationsgeschwindigkeit.

Die Zeit, welche zur Kristallisation des vorgegebenen Volumenelementes  $V_c/V$  bei einer vorgegebenen Temperatur  $T$  benötigt wird, kann gegen die Temperatur aufgetragen werden und man erhält ein Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm ZTU (Abb. 38).



**Abb. 38** Zeit-Temperatur-Umwandlungs-(ZTU)-Diagramm für ein definiertes kristallines Volumenelement  $V_c/V$ . Bei der sog. “Nasentemperatur”  $T_N$  ist die Zeit  $t_N$  bis zu Kristallisation am geringsten. Aus der Temperatur  $T_N$  und der Zeit  $t_N$  der Kristallisationskurve ergibt sich die kritische Abkühlgeschwindigkeit  $v_{krit.}$ .

Die “Nasenform” der ZTU-Kurve ist darauf zurückzuführen, daß bei geringer Unterkühlung (nahe der Liquidustemperatur  $T_{liq}$ ) die Kristallisationszeiten sehr lang sind. Der Grund hierfür ist, daß mit abnehmender Unterkühlung die Keimbildungsenergie unendlich groß wird und somit die Keimbildungsrate  $u$  gegen Null geht. Mit steigender Unterkühlung nehmen Keimbildungsrate und Kristallwachstumsrate höhere Werte an, die Kristallisationszeiten verkürzen sich, bis an der, nach der Kurvenform benannten Nasentemperatur  $T_N$ , ein Minimum erreicht ist. Aufgrund der ansteigenden Viskosität werden nach Durchschreiten von  $T_N$  die Kristallisationszeiten wieder länger. Der verlangsamte Stofftransport (Diffusion) und die Behinderung von Umlagerungsprozessen beeinträchtigen dann die Kinetik der Kristallisation.

Mit Hilfe der ZTU-Diagramme kann die kritische Abkühlgeschwindigkeit  $v_{krit.}$  ermittelt werden. Sie ergibt sich aus:

$$v_{krit.} = \frac{\Delta T_N}{t_N}$$

$\Delta T_N$  ist die Differenz von Liquidus- und Nasentemperatur und  $t_N$  die Zeit an der Nasenspitze.

### 7.1.2 Verwendete Gläser

Für vier homogene HTMV-Gläser wurden ZTU-Diagramme erstellt. Ihr Chemismus und die in der DSC bestimmten Liquidustemperaturen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 16** Zusammensetzung und Liquidustemperaturen der für die ZTU-Bestimmung verwendeten HTMV-Schlacken (Angaben sind in Gew-%)

Gew-%	S1	S2	S7	S18
Na <sub>2</sub> O	2.81%	3.75%	2.53%	2.38%
MgO	3.03%	2.47%	3.20%	2.74%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.80%	10.04%	12.00%	16.43%
SiO <sub>2</sub>	36.97%	44.09%	45.82%	45.08%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3.42%	2.82%	2.51%	2.19%
K <sub>2</sub> O	2.78%	3.44%	1.35%	0.85%
CaO	26.88%	22.51%	25.44%	21.49%
TiO <sub>2</sub>	1.76%	1.81%	1.55%	1.70%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.17%	0.19%	0.51%	0.25%
MnO	0.31%	0.23%	0.28%	0.14%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.64%	6.53%	4.69%	5.93%
CuO	0.25%	0.18%	0.12%	0.67%
ZnO	1.02%	1.48%	0.02%	0.08%
PbO	0.09%	0.43%	0.00%	0.00%
SO <sub>3</sub>	0.06%	0.00%	0.00%	0.05%
Cl	0.02%	0.03%	0.02%	0.01%
NiO	0.00%	0.01%	0.04%	0.00%
T <sub>liq.</sub>	1215°C	1172°C	1207°C	1252°C

### 7.1.3 Kristallisationsgeschwindigkeit

Die Kristallisationsgeschwindigkeit wurde, wie in Abschnitt 3.1.6 beschrieben, in zeitabhängigen isothermen Temperaturbehandlungen ermittelt. Die ermittelten Kristallisationsraten  $u$  sind in Tabelle 17 aufgeführt.

**Tabelle 17** Experimentell bestimmte Kristallisationsraten  $u$  in [mm/min] der untersuchten HTMV-Gläser

T [°C]	S1 [mm/min]	S2 [mm/min]	S7 [mm/min]	S18 [mm/min]
850°C	9.12x10 <sup>-06</sup>	3.16x10 <sup>-06</sup>	8.71x10 <sup>-07</sup>	3.31x10 <sup>-05</sup>
900°C	1,23x10 <sup>-05</sup>	5.75x10 <sup>-05</sup>	2.57x10 <sup>-05</sup>	0.00043
1000°C	0.0055	0.00447	0.00236	0.00836
1050°C	0.0085	0.008	0.0035	0.0105
1100°C	0.0163	0.01046	0.007	0.01633
1125°C	0.0148	0.0064	0.008	0.0164
1145°C	0.0120	0.003147	0.0037	0.0131
1165°C	0.00812			

### 7.1.4 ZTU-Diagramme

Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist, im Gegensatz zur Keimbildungsrate, experimentell relativ leicht zugänglich. Die Keimbildungsrate kann unter der Annahme, daß homogene Keimbildung zur Kristallisation führt, abgeschätzt werden (UHLMANN [1972]). Dies entspricht einem idealisierten Fall, denn in der Realität wird Kristallisation in Schmelzen so gut wie immer durch heterogene Keimbildung an Verunreinigungen und Oberflächen initialisiert. Deshalb muß diese Bedingung mindestens erfüllt sein damit, bei definierter Abkühlgeschwindigkeit, Glasbildung erfolgen kann. Tritt selbst bei Anwesenheit von Heterogenitäten keine Kristallisation ein, so unterbleibt sie erst recht im Fall der homogenen Keimbildung.

Mit den genannten Vereinfachungen und der Kenntnis der Viskosität läßt sich die Keimbildung wie folgt berechnen (UHLMANN [1972], KIRCKPATRICK [1981]):

$$I_v \approx \frac{N_v k T}{3 \pi a_0^3 \eta} \exp \left( - \frac{B}{T_r^3 \Delta T_r^2} \right)$$

$N_v$ = Anzahl von Atomen pro Volumenelement [ $m^{-3}$ ]

$k$  = Boltzmann Konstante

$T$ = Temperatur [K]

$a_0$ = Distanz zwischen Atomen[m]

$\eta$ = Viskosität dPa\*s

$B$ = Konstante 1024

$T_r$ = Reduzierte Temperatur  $T/T_{liq}$

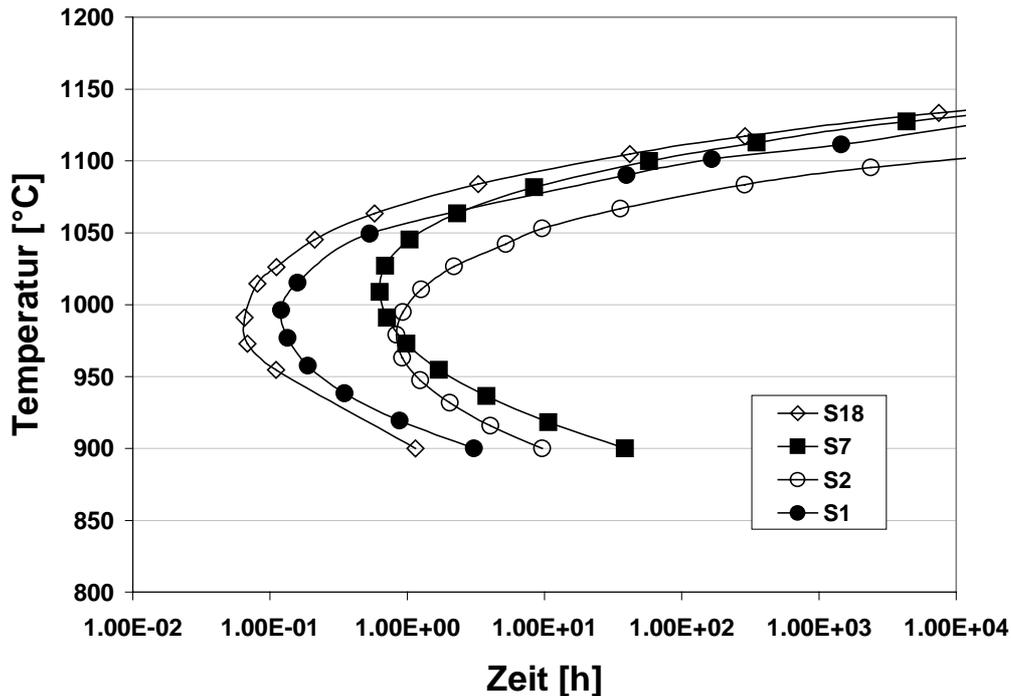
$\Delta T_r$ =  $(T_{liq}-T)/T_{liq}$

Aus den experimentell bestimmten Kristallisationsraten und den berechneten Keimbildungsraten werden die Zeit-Temperatur-Umwandlungs-(ZTU)-Diagramme für ein kristallisiertes Volumenelement von  $V_c/V = 10^{-6}$  erstellt. Ein kristallines Volumenelement  $V_c/V < 10^{-6}$  entspricht nach UHLMANN [1972] einem homogenen Glas. Die Abb. 39 zeigt die auf diese Weise berechneten ZTU-Kurven.

Aus den ZTU-Diagrammen wird die Temperatur und die Zeit  $t_N$  bestimmt. Bei Annahme von linearer Abkühlung wird die kritische Abkühlgeschwindigkeit ermittelt. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Modellrechnungen zur Kristallisations-, bzw. Glasbildungskinetik der vier HTMV-Schmelzen zusammengefaßt.

**Tabelle 18** Werte aus den berechneten ZTU-Diagrammen für ein kristallines Volumenelement  $V_c/V = 10^{-6}$  bei linearer Abkühlung

	S1	S2	S7	S18
$T_N$ [°C]	986	978	909	918
$\Delta T_N$ [°C]	229	231	298	334
$t_N$ [sec]	432	2983	2261	235
$v_{krit.}$ [°C/min]	31,82	4,65	7,91	85,43

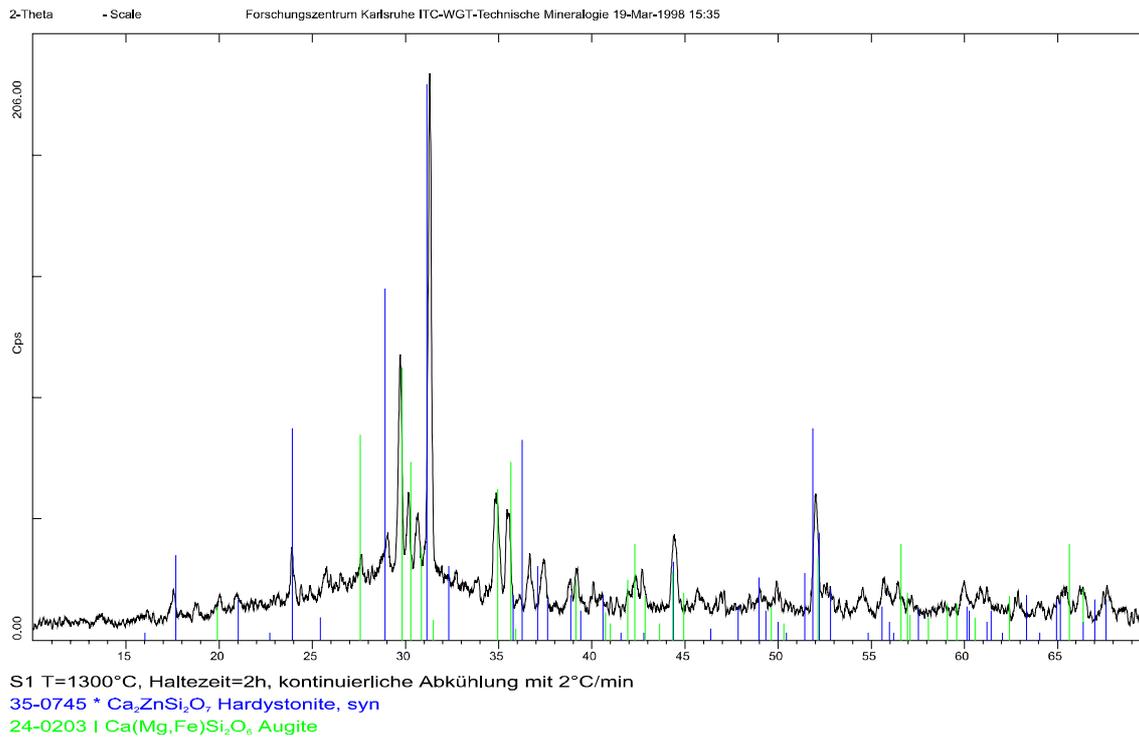


**Abb. 39** ZTU-Diagramme der Schlacken S1, S2, S7 und S18 für ein kristallisiertes Volumenelement von  $V_c/V=10^{-6}$ .

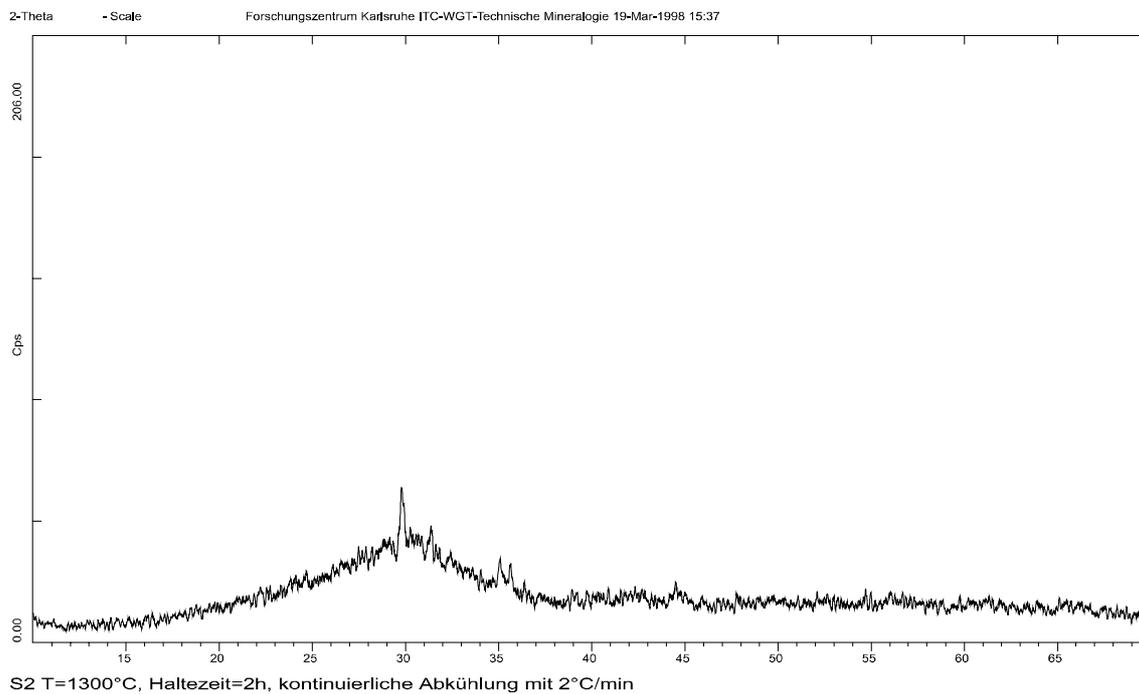
### 7.1.5 Kontinuierliche Abkühlung

In Versuchen mit kontinuierlicher Abkühlung von  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  von den Liquidustemperaturen auf  $660^\circ\text{C}$  konnte in allen vier HTMV-Gläsern Kristallisation beobachtet und röntgenographisch nachgewiesen werden. Die Intensitäten in den XRD-Aufnahmen Abb. 40 bis Abb. 43 zeigen, daß die Gläser S1 und S18 nahezu vollständig kristallin vorliegen, während die Gläser S7 und insbesondere S2 noch einen erheblichen Glasanteil aufweisen. Dieser Befund steht im Einklang mit den ZTU-Diagrammen, denn die Schmelzen S1 und S18, welche eine hohe Abkühlrate benötigen um glasig zu erstarren, zeigen höhere Intensitäten als die Schlacken S7 und S2, deren Abkühlrate geringer ist. Dies zeigt, daß in diesen Schlacken ein größeres kristallisiertes Volumen vorhanden ist, was darauf zurückzuführen ist, daß die Kristallisation bereits bei höheren Temperaturen einsetzt. Deshalb können in einem längeren Zeitintervall, bei niedriger Viskosität, Umlagerungs- und Diffusionsprozesse wirken.

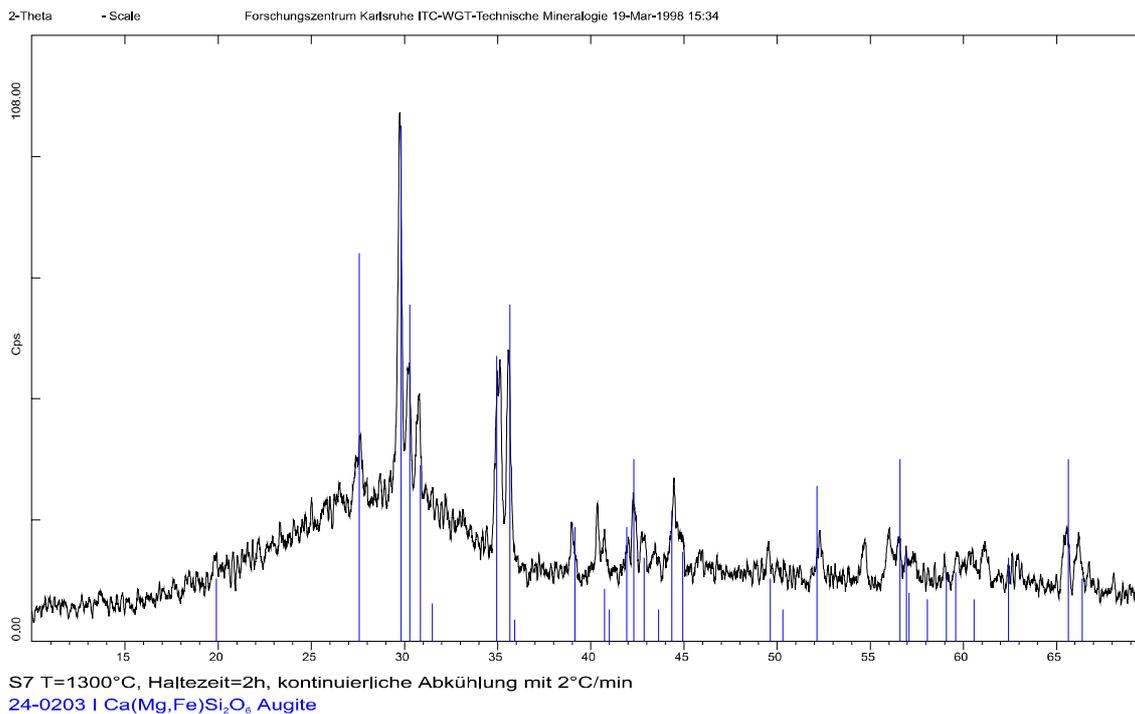
## 7. Kristallisation



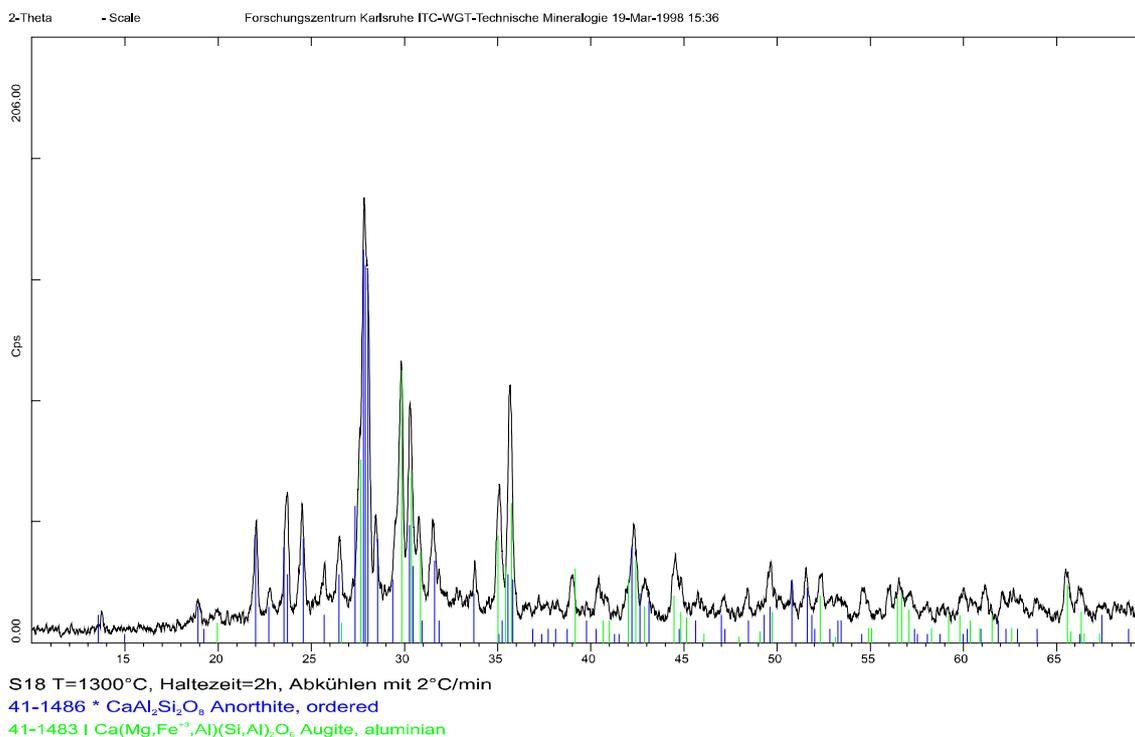
**Abb. 40** XRD der HTMV-Schlacke S1 nach Aufschmelzen bei  $T=1300^\circ\text{C}$  und kontinuierlicher Abkühlung mit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$



**Abb. 41** XRD der HTMV-Schlacke S2 nach Aufschmelzen bei  $T=1300^\circ\text{C}$  und kontinuierlicher Abkühlung mit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$



**Abb. 42** XRD der HTMV-Schlacke S7 nach Aufschmelzen bei  $T=1300^{\circ}\text{C}$  und kontinuierlicher Abkühlung mit  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$



**Abb. 43** XRD der HTMV-Schlacke S18 nach Aufschmelzen bei  $T=1300^{\circ}\text{C}$  und kontinuierlicher Abkühlung mit  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$

### 7.1.6 Schlußfolgerung

Für vier homogene Gläser der Hochtemperaturmüllverbrennung wurden isotherme ZTU-Diagramme erstellt. Die Untersuchung zeigt, daß je nach Zusammensetzung der Gläser die kritischen Abkühlgeschwindigkeiten  $v_{kr}$  für die Glasbildung ( $V_c/V < 10^{-6}$ ) unterschiedlich sind. Durch die Beobachtung der auftretenden Kristallisation bei kontinuierlicher Abkühlung mit  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  konnte die Lage der ZTU-Kurven qualitativ bestätigt werden.

Die Berechnungen der Glasbildung wurden unter der Annahme gemacht, daß die Kristallisation temperaturunabhängig ist, d. h. im Temperaturbereich zwischen  $T_{liq}$  und  $T_N$  erfolgt die Kristallisation mit derselben Geschwindigkeit wie bei  $T_N$ . Da dies aber in Realität nicht der Fall ist, sind die berechneten Zeiten zu klein. Eine bessere Näherung wird erreicht wenn man die Temperaturabhängigkeit des Kristallisationsverhaltens berücksichtigt. ONORATO et al. [1976] macht dies z.B. durch die Konstruktion von ZTU-Diagrammen für kontinuierliche Abkühlung. Grundsätzlich wird bei kontinuierlicher Abkühlung der Beginn der Kristallisation zu längeren Zeiten und niedrigeren Temperaturen verschoben. (vgl. Abb. 38 gestrichelte Linie), so daß hier geringere kritische Abkühlgeschwindigkeiten zu erwarten sind. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß homogene Keimbildung vorliegt. In realen Systemen sind jedoch immer Verunreinigungen vorhanden, welche zum einen als Keime fungieren oder die Keimbildung fördern. Somit wird in silikatischen Schmelzen der HTMV die Kinetik der Kristallisation wesentlich höher sein als in den hier dargestellten idealisierten Fällen. Die Untersuchung gibt jedoch Aufschluß darüber, wie stark der Chemismus der Schmelze die Kinetik beeinflusst.

## 7.2 Isotherme Kristallisation und Kristallisationsprodukte

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der isothermen Kristallisationsversuche vorgestellt. Die kristallinen Phasen nach der Entglasung werden ermittelt und das Gefüge, sowie die Verteilung der Elemente auf die Kristallphasen und die Restschmelze, werden bestimmt. Im Hinblick auf eine Wiederverwertung oder die thermische Nachbehandlung (z. B. durch Sintern) von HTMV-Schlackengranulaten oder eingeschmolzenen MV-Aschen, ist die Kenntnis des möglichen kristallinen Phasenbestandes bei sich änderndem Chemismus der Schlacken von Bedeutung.

### 7.2.1 Kristallisation von HTMV-Schlacken

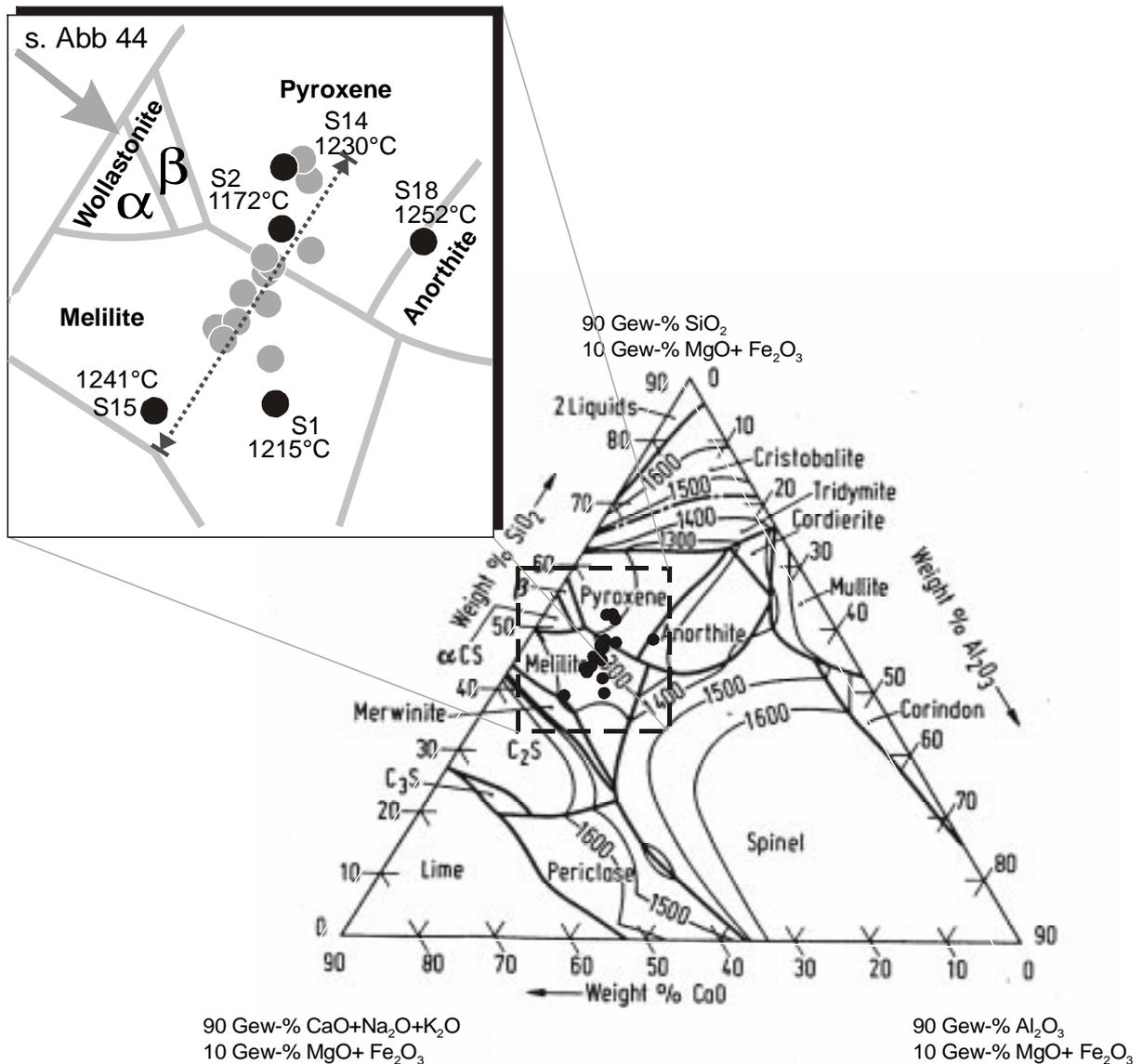
In HTMV-Schlacken werden durch isotherme Temperaturbehandlung Pyroxen, Melilith und Wollastonit als Hauptphasen gebildet. Spinell (Chromit,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) und Kalziumphosphat (Whitlockit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ )) treten mit einem Gehalt  $< 1$  Vol-% als kristalline Nebenphasen auf. Wegen ihrer geringen Menge können die Nebenphasen röntgenographisch nicht leicht nachgewiesen werden. Sie sind jedoch mit Hilfe von REM und der Durchlichtmikroskopie zu identifizieren. In der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Zusammensetzung von S18, welche aus der Siemens-Schwel-Brenn-Anlage in Yokohama (Japan) stammt, entstehen Feldspat (Anorthit) und Pyroxen als kristalline Phasen. In Schlacken mit hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (S3, S9 und S14) kristallisieren Pyroxen und Wollastonit. In Schlacke S17, welche bei der Verbrennung einer Autoschredderfraktion angefallen ist und damit einen überdurchschnittlich hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt aufweist, können neben Pyroxen (Esseneite  $\text{Ca}(\text{Fe}_{1,4}, \text{Al}_{0,6})\text{SiO}_6$ ) auch Spinell und Magnetit nachgewiesen werden. In Tabelle 19 sind die nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T = 1050^\circ\text{C}$ , mit XRD identifizierten kristallinen Phasen aufgelistet.

Qualitativ läßt sich die Kristallisation der HTMV-Gläser im quarternären System  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$  beschreiben. Für die Darstellung werden die Hauptoxide  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  berücksichtigt, welche insgesamt ca. 95 Gew-% der Schlackenzusammensetzung bilden. Auf 100% normiert, werden zur Darstellung  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  zum  $\text{CaO}$ -Gehalt und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum  $\text{MgO}$ -Gehalt gezählt. In Abb. 44 sind die Zusammensetzungen in diesem Vierstoffsystem, in der Ebene 10 Gew-%  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  dargestellt. Die Summe  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  liegt zwischen 7 und 10 Gew-%. Der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{MgO}$ -Gehalt sowie deren Summe ist in Spalte 2 der Tabelle 19 separat aufgeführt. Es zeigt sich, daß der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Schlacken zwischen 8 Gew-% und 10 Gew-% liegt. Einen höheren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von ca. 15 Gew-% zeigen die Schlacken S1, S16 und S18. Die in der DSC gemessenen Liquidustemperaturen liegen zwischen  $1170^\circ\text{C}$  und  $1260^\circ\text{C}$  und sind somit um ca.  $100^\circ\text{C}$  niedriger als die von vergleichbaren Zusammensetzungen im reinen Vierstoffsystem (MUAN et al. [1965]).

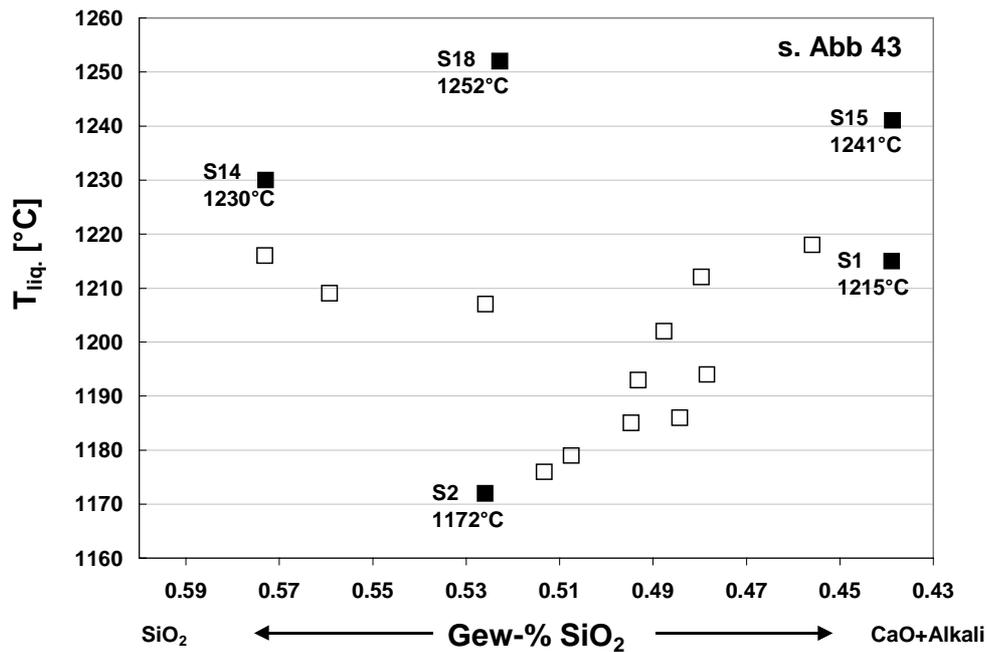
**Tabelle 19** Röntgenographische Phasenanalyse von getemperten HTMV-Schlacken ( $T = 1050^{\circ}\text{C}$ ) vgl. Abb. 44

Probe	Phasen	MgO; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MgO+ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O; K <sub>2</sub> O; CaO Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O+CaO	T <sub>liq.</sub> [°C]
S1	Melilith Pyroxen	3,26; 6,07 9,33	3,02; 2,99; 28,93 34,95	1215
S2	Pyroxen Melilith	2,66; 7,03 9,70	4,04; 3,71; 24,25 31,99	1172
S3	Pyroxen Wollastonit	2,79; 4,92 7,71	3,68; 2,07; 24,33 30,08	1209
S4	Melilith	3,39; 5,75 9,14	4,82; 3,34; 27,98 36,15	1212
S5	Melilith Pyroxen	2,90; 7,23 10,12	4,38; 2,95; 25,75 33,09	1179
S6	Melilith Pyroxen	2,90; 6,62 9,52	4,49; 3,04; 25,16 32,69	1176
S7	Pyroxen Wollastonit	3,37; 4,94 8,30	2,66; 1,42; 26,77 30,85	1207
S8	Melilith Pyroxen	3,61; 4,98 8,59	4,56; 2,08; 28,95 35,59	1193
S9	Pyroxen Wollastonit	2,27; 5,08 7,34	3,06; 2,98; 23,83 29,86	1216
S10	Pyroxen Melilith	3,39; 4,94 8,33	3,45; 1,59; 28,08 33; 13	1188
S11	Pyroxen	3,09; 8,73 11,82	5,21; 2,63; 25,83 33,67	1186
S12	Melilith	3,02; 5,67 8,69	4,18; 3,05; 27,81 35,03	1202
S13	Melilith Pyroxen	2,84; 8,96 11,97	3,83; 2,91; 27,97 34,72	1194
S14	Pyroxen Wollastonit	2,91; 4,48 7,39	3,97; 1,99; 24,71 30,67	1230
S15	Melilith	3,27; 5,65 8,91	4,22; 3,12; 33,30 40,63	1241
S16	Melilith Pyroxen	2,83; 4,64 7,47	2,00; 1,07; 33,07 36,14	1218
S17*	Esseneite, Magnetit, Spinell	3,61; 19,64 23,25	1,74; 0,83; 22,55 25,13	1203
S18	Pyroxen Anorthit	2,89; 6,25 9,14	2,51; 0,90; 22,64 26,05	1252

\* Schlacke S17 mit einem überdurchschnittlich hohen Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt ist in Abb. 44 nicht dargestellt



**Abb. 44** Lage der HTMV-Schlacken im quarternären System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . Dargestellt ist die Ebene mit 10 Gew-%  $\text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der Alkaligehalt wird zum  $\text{CaO}$ -Gehalt addiert. Die 7 Hauptoxide bilden 95 Gew-% der Schlackenzusammensetzung. Die schwarzen Zusammensetzungspunkte sind in Abb. 45 mit ihren Liquidustemperaturen dargestellt.



**Abb. 45** Liquidustemperatur der HTMV-Schlacken in der Ansicht SiO<sub>2</sub> - CaO+Alkali. Die ausgefüllten Zusammensetzungspunkte sind auch in Abb. 44 gekennzeichnet.

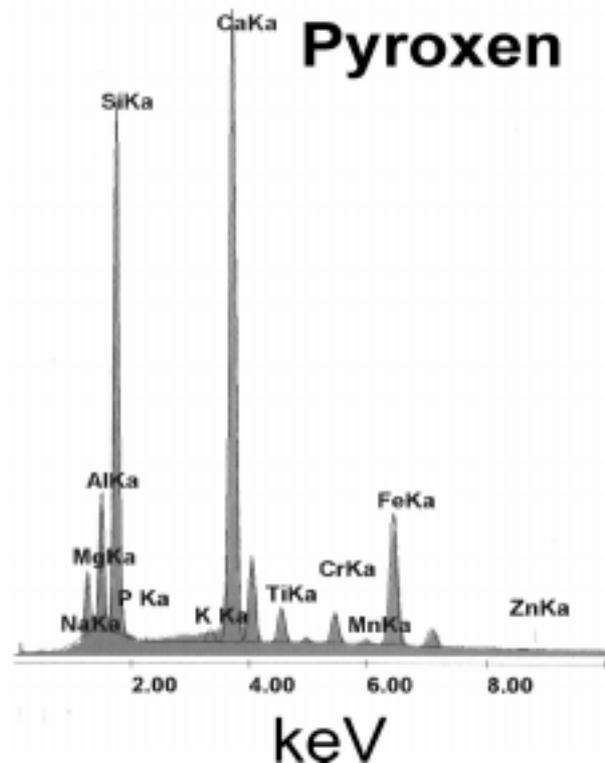
Werden, wie in Abb. 45, die Liquidustemperaturen der HTMV-Schmelzen gegen den SiO<sub>2</sub>- und CaO+Alkali-Gehalt aufgetragen, so zeigt sich der Trend, daß zunächst mit zunehmenden SiO<sub>2</sub>-Gehalt die Liquidustemperatur abnimmt. Die niedrigste Liquidustemperatur von T<sub>liq</sub>=1172°C zeigt Schlacke S2. Die SiO<sub>2</sub>-reichen Zusammensetzungen S3, S9 und S14 zeigen wiederum höhere Liquidustemperaturen. Die höchste Liquidustemperatur mit T<sub>liq</sub>=1252°C kann für Schlacke S18 mit dem höchsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt verzeichnet werden. Die Schwankungen in den Liquidustemperaturen sind zum einen auf die Messgenauigkeit der DSC-Messung zurückzuführen und zum anderen sind sie die Folge der unterschiedlichen Gehalte von Alkali, Magnesium und Eisen, welche in der Summendarstellung nicht berücksichtigt werden. Nicht berücksichtigt wird außerdem der Einfluß von Oxiden, welche nur in geringen Mengen in der Zusammensetzung vorhanden sind (z. B. ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO etc).

### 7.2.1.1 Pyroxen

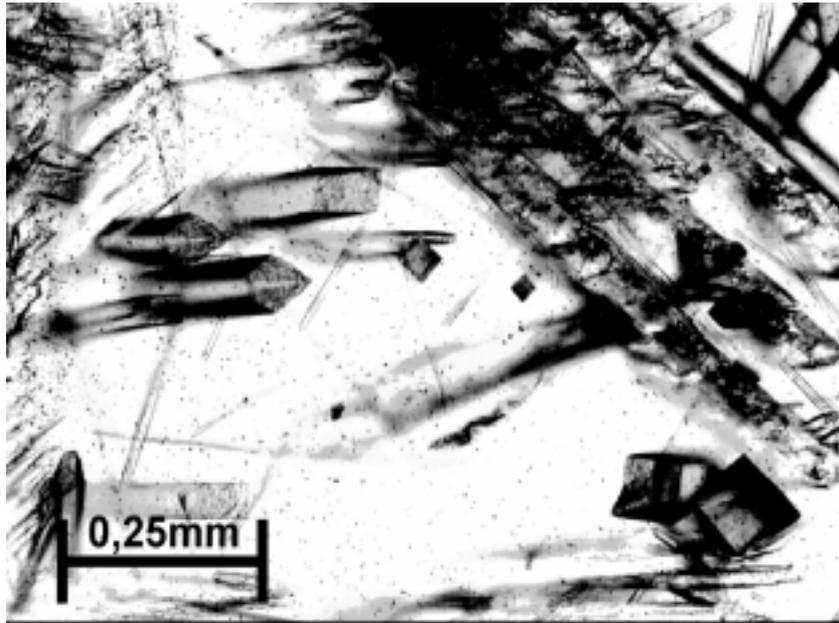
In den HTMV-Schlacken wurde nach isothermer Temperaturbehandlung Pyroxen mit unterschiedlicher Zusammensetzung beobachtet. Die Zusammensetzungsgrenzen und der sich ergebende Mittelwert sind in Tabelle 20 aufgeführt. Es handelt sich bei diesen Pyroxenen um Mischkristalle, welche kein Alkali enthalten. Im Vergleich zur Matrix und zum Ausgangsglas ist der Fe-Gehalt mit einem durchschnittlichen Wert von 3,6 Mol-% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deutlich erhöht. Ebenso zeigen die Pyroxene im Mittel einen vergleichsweise hohen Gehalt an Chrom. Ein typisches EDS-Spektrum von Pyroxen in den kristallisierten Schlacken zeigt Abb. 46. Das Gefüge aus Pyroxen und Wollastonit in der, bei T=1100°C getemperten Schlacke S14 ist in Abb. 47 zu sehen.

**Tabelle 20** Mittlere Zusammensetzung in Mol-% von Pyroxen in den kristallisierten HTMV-Schlacken

Mol-%	Max	Min	Mittelwert
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00
MgO	16.92	7.49	12.93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.13	1.52	4.82
SiO <sub>2</sub>	50.43	34.56	43.91
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.56	0.00	0.42
K <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00
CaO	31.59	26.01	28.63
TiO <sub>2</sub>	1.99	0.41	0.92
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70	0.16	0.70
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,87	1,59	3,59
ZnO	0.46	0.00	0.22



**Abb. 46** EDS-Spektrum von Pyroxenkristallen in den kristallisierten HTMV-Schlacken. Auffällig ist hier der relativ hohe Eisen- und Chromgehalt



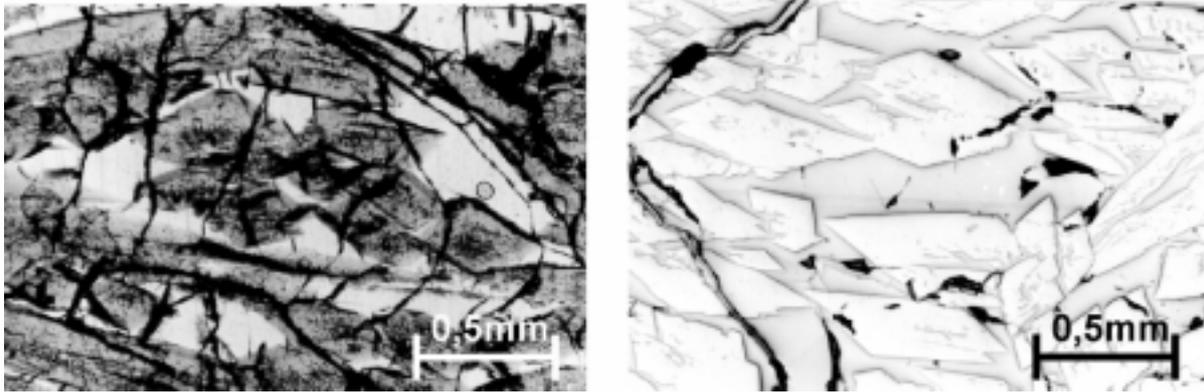
**Abb. 47** Gefüge einer HTMV-Schlacke mit Pyroxen und Wollastonit. Dünnschliffaufnahme der Schlacke S14 nach isothermer Auslagerung bei  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  für  $t = 24\text{h}$ .

**Tabelle 21** Zusammensetzung von Pyroxen im Gefüge der Schlacke S14 bei  $T = 1100^{\circ}\text{C}$

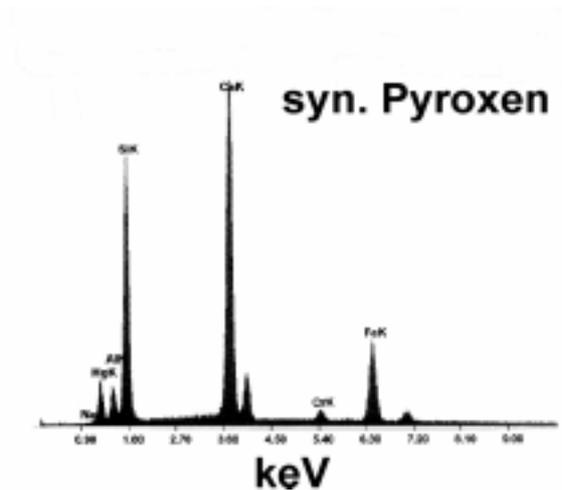
S14	Gew-%	Mol-%
<b>MgO</b>	12,09	17,38
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,05	2,30
<b>SiO<sub>2</sub></b>	51,11	49,24
<b>CaO</b>	25,10	25,91
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,37	0,91
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,29	4,26

Pyroxenkristalle in HTMV-Schlacken kristallisieren mit nadeligem Habitus und haben nahezu quadratische Basisflächen. Im Dünnschliff zeigen sie eine grünliche Färbung. Aufgrund ihres hohen Eisengehaltes besitzen sie im Rückstreuelektronenbild des REM einen erhöhten Materialkontrast, wodurch sie sich von der umgebenden Glasmatrix und von Melilith gut unterscheiden lassen.

Da sich in den Schlackengläsern mehrphasige Gefüge bilden, wurde Pyroxen zur besseren Charakterisierung synthetisch im Labor hergestellt. Die Aufnahmen der synthetisch erzeugten Pyroxenkristalle im Durchlicht- und Auflichtmikroskop zeigt die Abb. 48. Bei der vorgegebenen Kristallisationstemperatur von  $T=1300^{\circ}\text{C}$  koexistieren Pyroxenkristalle und Schmelze im Gleichgewicht. In den Aufnahmen erkennt man große rautenförmige Pyroxenkristalle in einer homogenen und optisch isotropen Glasmatrix. Die Zusammensetzungen der Pyroxenkristalle und der verbleibenden Glasmatrix wurden mit EDS bestimmt und sind in der Tabelle 22 aufgeführt. Abb. 49 zeigt das EDS-Spektrum von synthetischen Pyroxen.



**Abb. 48** Durchlicht- und Auflichtaufnahmen von synthetischem Pyroxen nach der Kristallisation aus der Schmelze bei  $T=1300^{\circ}\text{C}$ .



**Abb. 49** EDS-Spektrum der synthetischen Pyroxene

**Tabelle 22** Zusammensetzung von synthetischen Pyroxenkristallen, Glasmatrix und Ausgangszusammensetzung (quantitative EDS-Analyse)

	Pyroxen		Glasmatrix		Schmelze	
	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%	Gew-%	Mol-%
<b>MgO</b>	8,72	13,49	3,13	4,96	8,84	13,14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	7,76	4,75	9,94	6,22	8,33	4,90
<b>SiO<sub>2</sub></b>	44,60	46,31	45,14	47,91	44,74	44,62
<b>CaO</b>	26,50	29,48	32,16	36,57	28,63	29,10
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,24	0,51	0,29	0,12	1,80	0,71
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,19	4,37	8,34	3,33	8,76	3,43

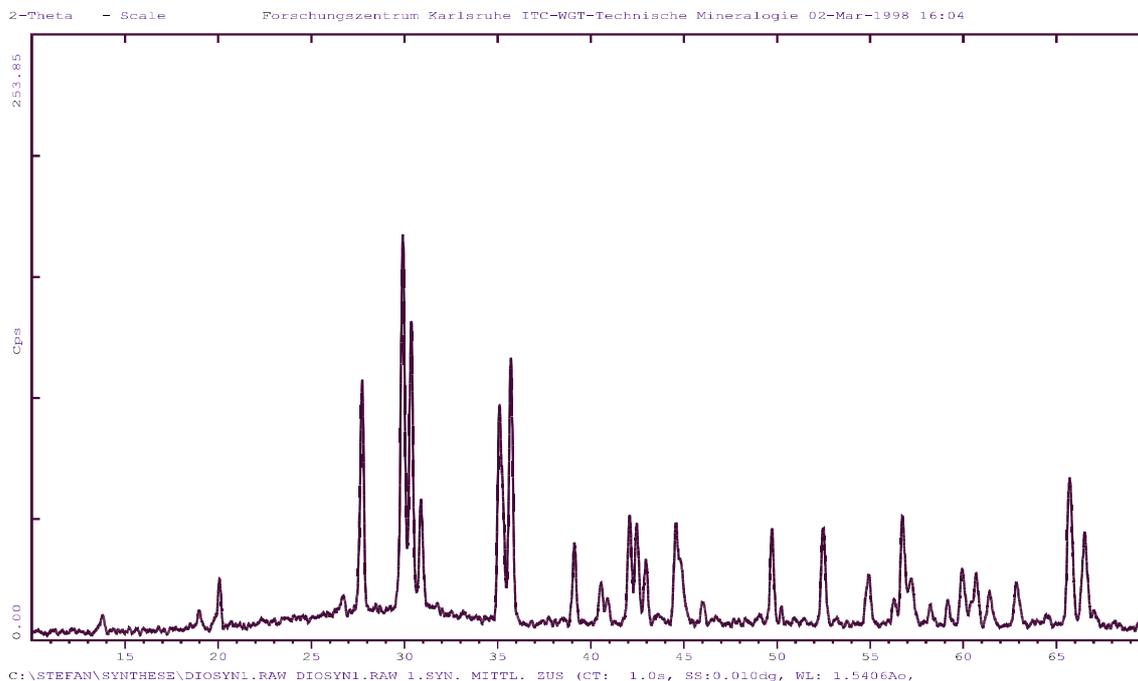
Aus der ermittelten Zusammensetzung ergibt sich die Summenformel des synth. Pyroxens wie folgt:



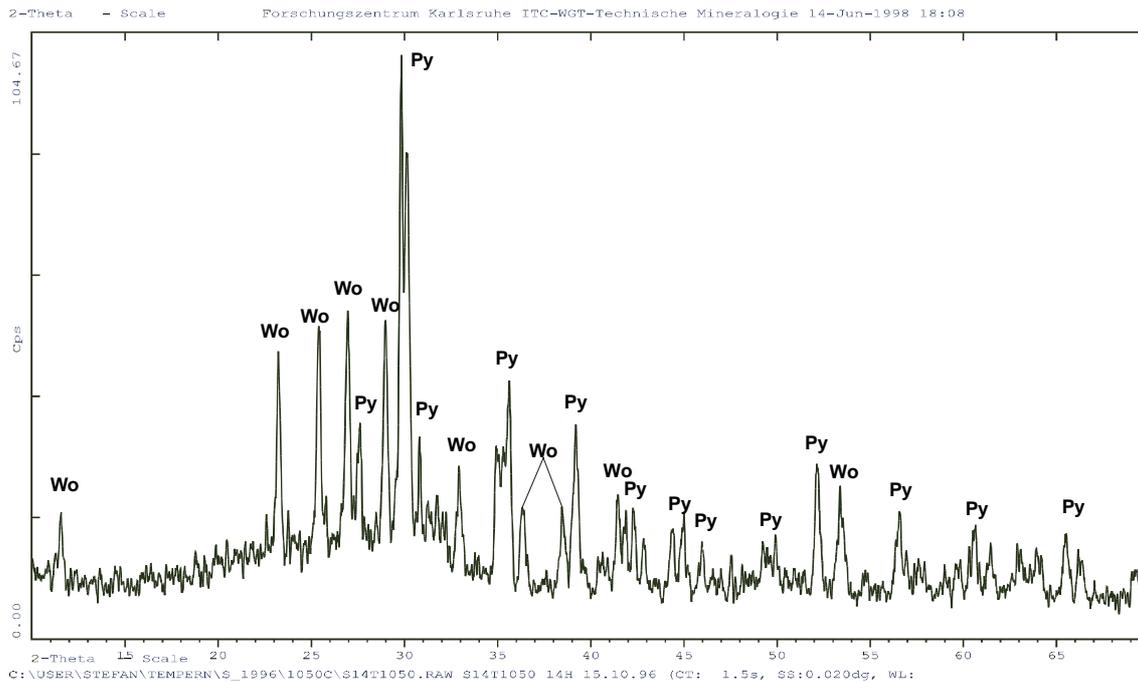
Die Pyroxene der Müllverbrennungsschlacken fallen durch ihre hohen Eisengehalte auf und sind in der Lage, Chrom in ihrer Struktur zu fixieren; denn sie zeigen gegenüber dem Ausgangsglas und der Restglaszusammensetzung nach der Temperaturbehandlung erhöhte Chromgehalte.

Das Pulverdiagramm des synthetischen Pyroxens zeigt die Abb. 50. Die Gitterkonstanten wurden verfeinert. Das Ergebnis der Verfeinerungsrechnung ist in Tabelle 23 aufgeführt. Die Gitterkonstanten der synthetischen Probe wurden mit Literaturdaten der JCPDS-Datei verglichen. Das vollständige Verfeinerungsprotokoll ist im Anhang aufgeführt.

Der Vergleich der Gitterkonstanten und die Ergebnisse der Elementanalyse zeigen, daß es sich im vorliegenden Fall um einen Mischkristall von Diopsid ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) und Essentit  $\text{Ca}(\text{Al},\text{Fe}^{3+})\text{SiO}_6$  handelt. Im Vergleich dazu zeigt die Abb. 51 eine Pulverdiffraktometeraufnahme der Schlacke S14 nach einer 12-stündigen isothermen Temperaturbehandlung bei  $T=1050^\circ\text{C}$ . Die wichtigsten Peaks von Pyroxen und Wollastonit sind gekennzeichnet.



**Abb. 50** Pulverdiffraktometeraufnahme von synthetischem Pyroxen

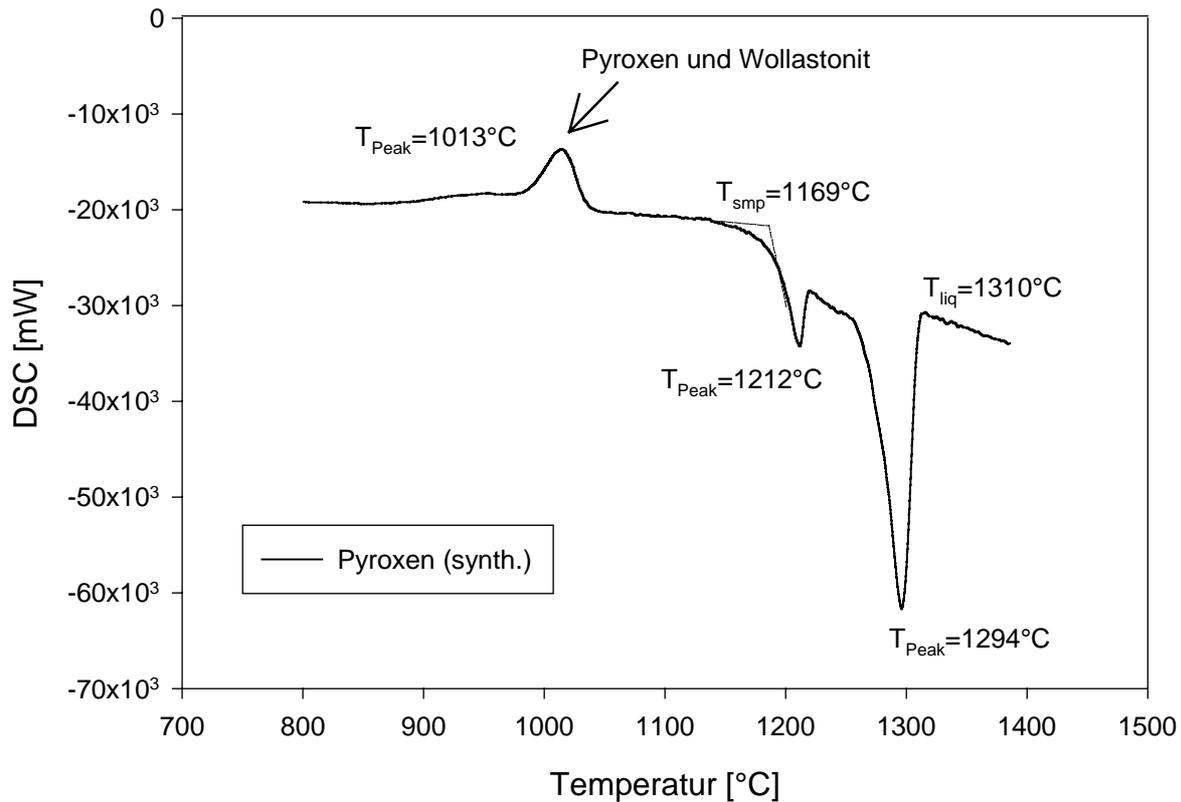


**Abb. 51** XRD von Schlacke S14 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T=1050^{\circ}\text{C}$  für  $t=12\text{h}$ . Eingezeichnet sind die wichtigsten Reflexionsmaxima für Wollastonit (Wo, JCPDS-Nr. 43-1460) und Pyroxen (Py, JCPDS-Nr. 41-1370)

**Tabelle 23** Verfeinerte Gitterkonstanten von Pyroxen (syn.) und Vergleich mit Literaturdaten

monoklin (C2/c)	Pyroxen (syn)	Diopsid	Augite (aluminian)	Esseneite
<b>Formel</b>		$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	$\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe}^{3+},\text{Al})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$	$\text{Ca}(\text{Fe}_{1,4},\text{Al}_{0,6})\text{SiO}_6$
<b>JCPDS-Nr.</b>	--	<b>41-1370</b>	<b>41-1483</b>	<b>25-0143</b>
<b>d-Wert a [Å]</b>	9,7756	9,732	9,743	9,840
<b>d-Wert b [Å]</b>	8,8934	8,867	8,894	8,825
<b>d-Wert c [Å]</b>	5,3246	5,279	5,272	5,398
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	445,38	438,12	438,92	451,26
<b>Winkel β</b>	105,8°	105,9°	106,1°	105,7°

Der DSC-Verlauf der synthetischen Pyroxenprobe wird in Abb. 52 abgebildet. Beim Aufheizen zeigt die Probe ein ausgeprägtes exothermes Signal, welches auf die Kristallisation der restlichen Glasphase zurückzuführen ist. Neben Pyroxen kristallisiert bei  $T=1013^{\circ}\text{C}$  ein geringer Anteil Wollastonit, der nach einem isothermen Heizexperiment bei  $T=1015^{\circ}\text{C}$  röntgenographisch nachgewiesen werden konnte. Beim erneuten Aufheizen der bei  $T=1015^{\circ}\text{C}$  getemperten Probe in der DSC erscheint dieses exotherme Kristallisationssignal nicht mehr. Im Schmelzbereich zeigt die Probe zwei voneinander getrennte Schmelzpeaks. Das erste Schmelzmaximum bei  $T_{\text{Peak}}=1212^{\circ}\text{C}$  beruht auf der früher einsetzenden Reaktion der feinkristallinen Matrix, das zweite Maximum bei  $T_{\text{Peak}}=1294^{\circ}\text{C}$  ist dem Aufschmelzen der primär gebildeten Pyroxenkristalle zuzuordnen. Die Liquidustemperatur liegt bei  $T=1310^{\circ}\text{C}$ , die Schmelztemperatur (Onset) bei  $T=1169^{\circ}\text{C}$ .



**Abb. 52** Aufheizkurve von synth. Pyroxen in der DSC von  $T=800^{\circ}\text{C}$  bis  $T=1400^{\circ}\text{C}$  mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  und unter Argonatmosphäre. Man erkennt ein exothermes Signal bei  $T=1013^{\circ}\text{C}$  welches auf Kristallisation der restlichen Schmelzmatrix zurückzuführen ist.

### 7.2.1.2 Melilith

Melilithen haben die allgemeine Formel  $\text{A}_2\text{BX}_2\text{O}_7$  und sind meist Mischkristalle der Reihe Äkermanit ( $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ) und Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$ ). Phasen mit Melilithstruktur gibt es in multikomponenten Systemen mit der generellen Formel:



Zwischen den isotypen Endgliedern besteht eine weitgehende Mischbarkeit.

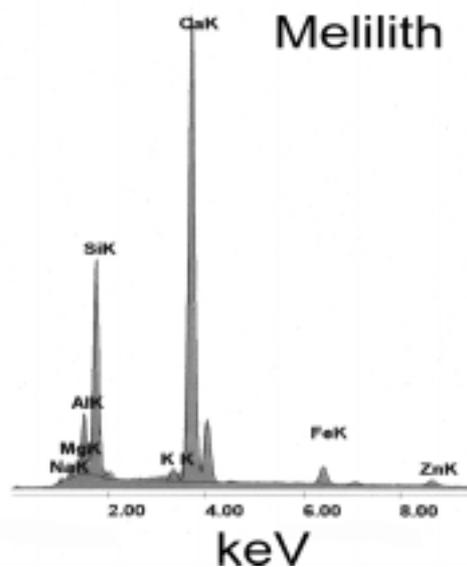
Die Bestimmung der Zusammensetzung der Melilith zeigt, daß sich in den kristallisierten HTMV-Schlacken Mischkristalle der Form



bilden, mit durchschnittlich 3,30 Gew-%  $\text{Na}_2\text{O}$  und 2,41 Gew-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Der Zinkgehalt von Melilith ist gegenüber der Zusammensetzung des Ausgangsglases erhöht und liegt zwischen 2,02 Gew-% und 4,59 Gew-%  $\text{ZnO}$ . Die mittlere Zusammensetzung und der Zusammensetzungsbereich von Melilith in HTMV-Schlacken ist in Tabelle 24 dargestellt. Ein typisches EDS-Spektrum von Melilith in den HTMV-Schlacken zeigt die Abb. 53.

**Tabelle 24** Zusammensetzungsbereich und mittlere Zusammensetzung von Melilith in HTMV-Schlacken

Mol-%	Mittelwert	MAX	MIN
Na <sub>2</sub> O	3,21	3,49	2,95
MgO	7,80	8,90	6,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,07	6,61	2,57
SiO <sub>2</sub>	40,02	41,82	36,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,58	1,45	0,07
CaO	38,94	40,93	37,62
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,01	1,11	0,94
ZnO	2,65	3,36	1,54

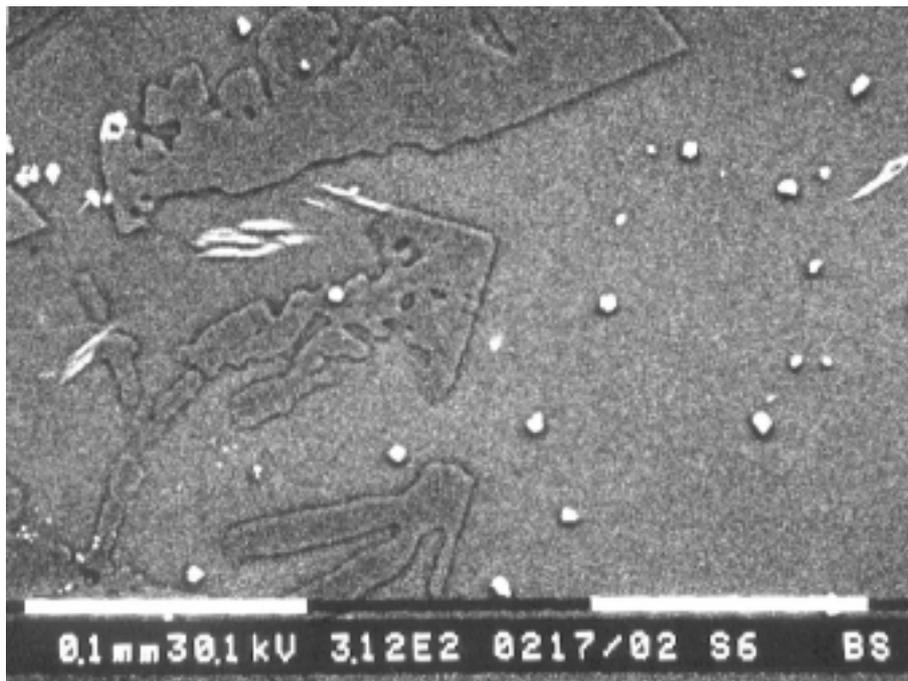


**Abb. 53** EDS-Spektrum von Melilith in kristallisierten HTMV-Schlacken. Die Elementanalyse zeigt, daß in Melilith Zink angereichert wird.

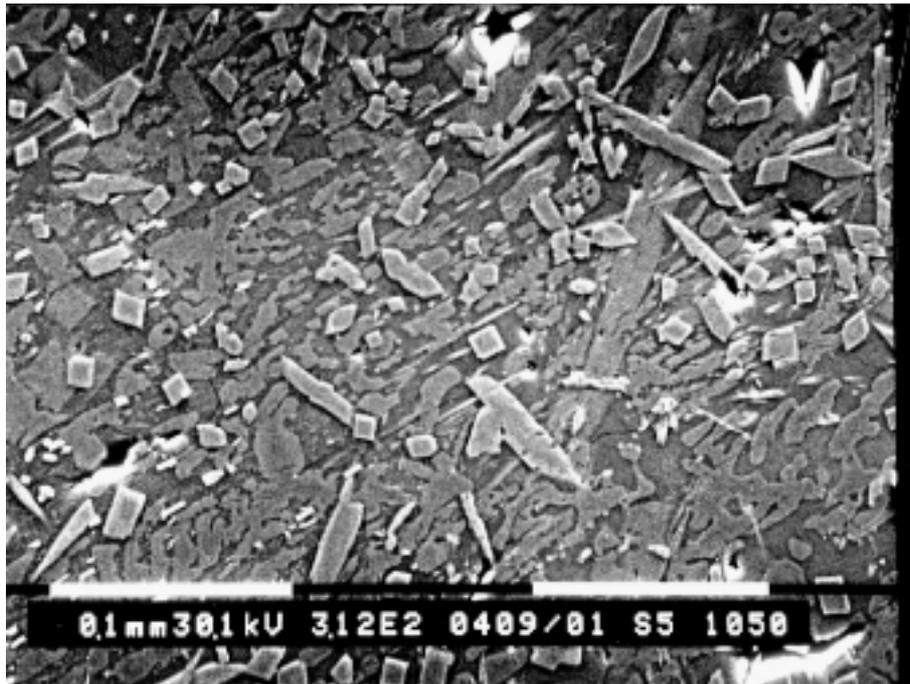
**Tabelle 25** Zusammensetzung von Melilith in der bei  $T = 1100^{\circ}\text{C}$  für  $t = 12\text{h}$  getemperten HTMV-Schlacke S5

S5	Gew-%	Mol-%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3,09	2,97
<b>MgO</b>	5,45	8,05
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,24	3,06
<b>SiO<sub>2</sub></b>	42,25	41,82
<b>CaO</b>	36,06	38,25
<b>FeO</b>	2,55	2,11
<b>ZnO</b>	4,10	3,00

Abb. 54 zeigt Melilithkristalle in der bei  $1100^{\circ}\text{C}$  ausgelagerten Schlacke S6. Zu sehen ist ebenfalls die kristalline Nebenphase Whitlockit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Abb. 55 zeigt die REM-Aufnahme eines Gefüges bestehend aus Melilith und Pyroxen, das durch eine 12-stündige isotherme Temperaturbehandlung bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  erzeugt wurde. Verglichen mit Pyroxen zeigt Melilith im Rückstreuelektronenbild nur geringen Materialkontrast, so daß er sich nur wenig von der umgebenden Glasmatrix abhebt.

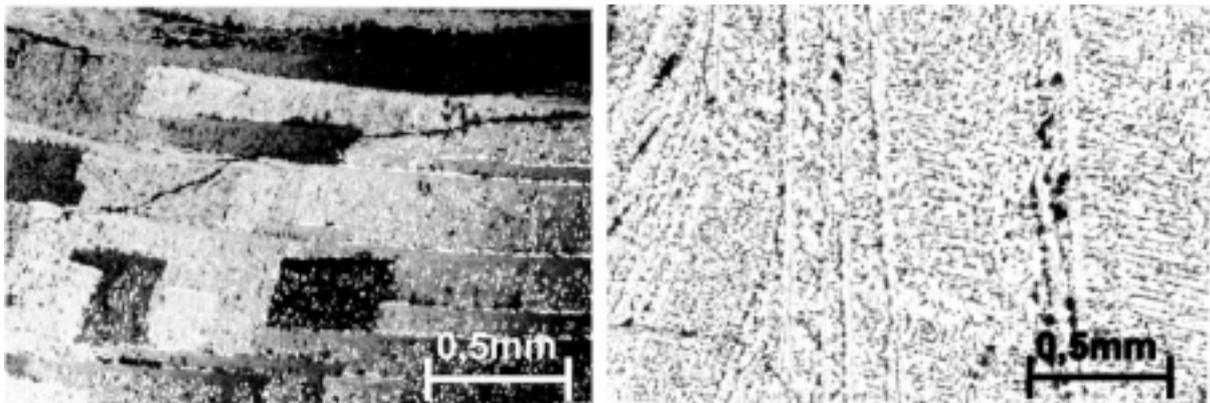


**Abb. 54** REM-Aufnahme von Melilith in der bei  $T=1100^{\circ}\text{C}$  und  $t=12\text{h}$  rekristallisierten HTMV-Schlacke S6. Bei den hellen Kristallen handelt es sich um die Nebenphase Whitlockite ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ). Zur besseren Unterscheidung von Melilith und Glasmatrix wurde der Anschliff vor der REM-Untersuchung mit verd. HF geätzt.



**Abb. 55** Durchlicht- und REM-Aufnahme eines Gefüges aus Melilith und Pyroxen (Schlacke S5,  $T=1050^{\circ}\text{C}$ )

Wie zuvor bei Pyroxen, wurde zur besseren Charakterisierung Melilith mit einer mittleren Zusammensetzung synthetisch hergestellt. Die Abb. 56 zeigt den synthetischen Melilith im Dünnschliff bei gekreuzten Polarisatoren und im Anschliff. Die Probe ist vollständig kristallisiert. Die Kristalle sind dendritisch gewachsen und man erkennt langgestreckte Bereiche mit ondulöser Auslöschung. Die Zusammensetzung des Meliliths wurde mit Hilfe von EDS ermittelt und ist in Tabelle 26 aufgeführt.

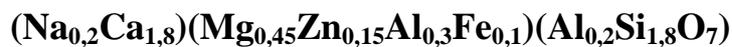


**Abb. 56** Auflicht- und Durchlichtmikroskopie von synthetischem Melilith. Der Anschliff wurde mit verd. HF behandelt. Die Melilith sind dendritisch gewachsen und im Dünnschliff zeigen sich rechteckige Zonen mit ondulöser Auslöschung.

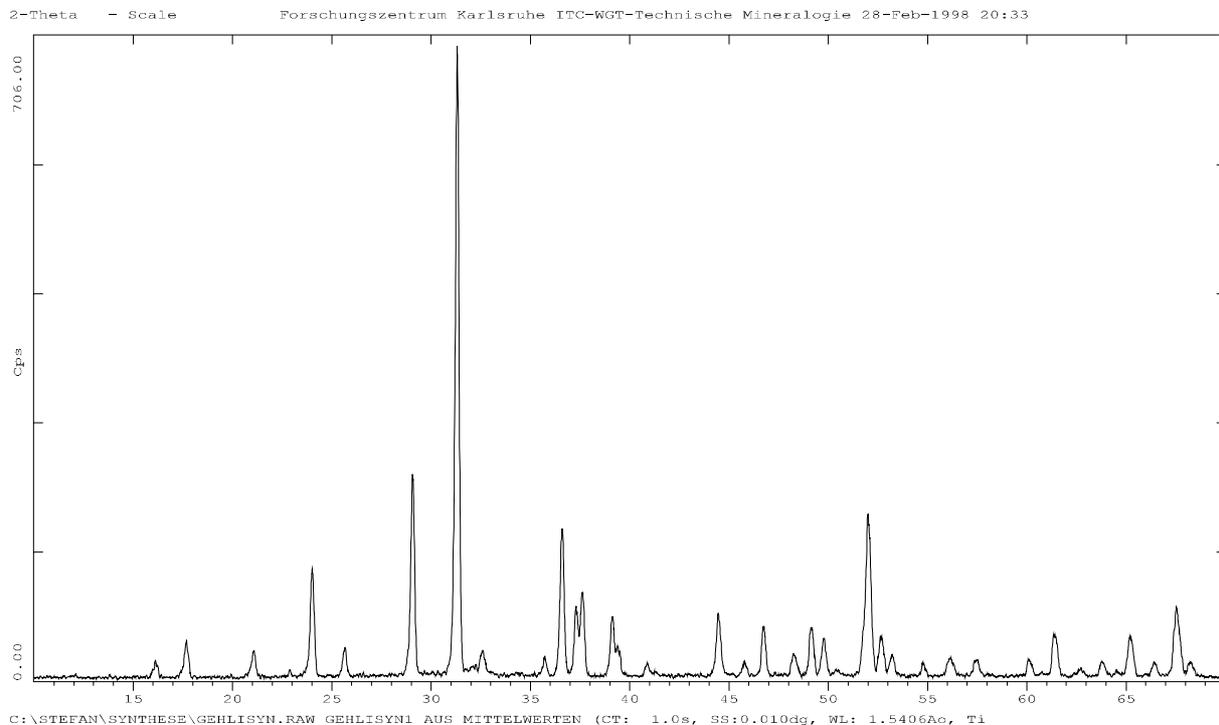
**Tabelle 26** Zusammensetzung von synth. Melilith (quantitative EDS-Analyse)

Oxid	Gew-%	Mol-%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2.52	2.45
<b>MgO</b>	7.20	10.78
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9.17	5.43
<b>SiO<sub>2</sub></b>	38.59	38.77
<b>CaO</b>	36.35	39.13
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	3.12	1.18
<b>ZnO</b>	3.07	2.26

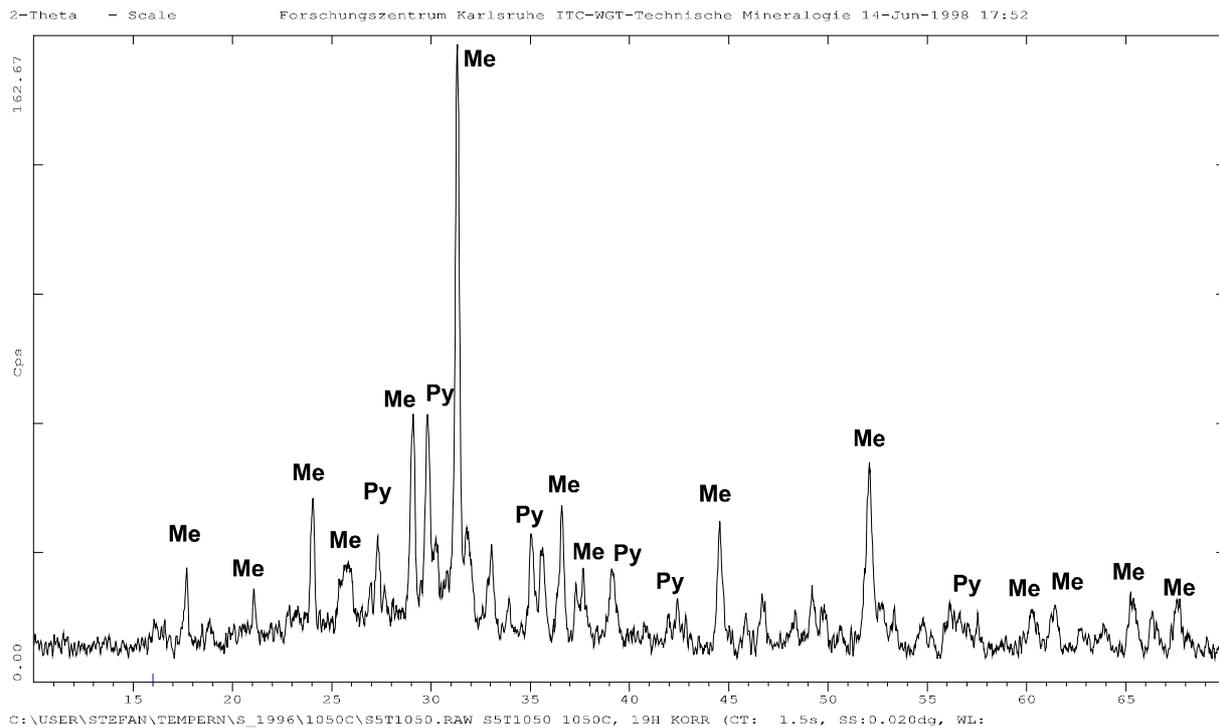
Aus der Zusammensetzung ergibt sich die Summenformel



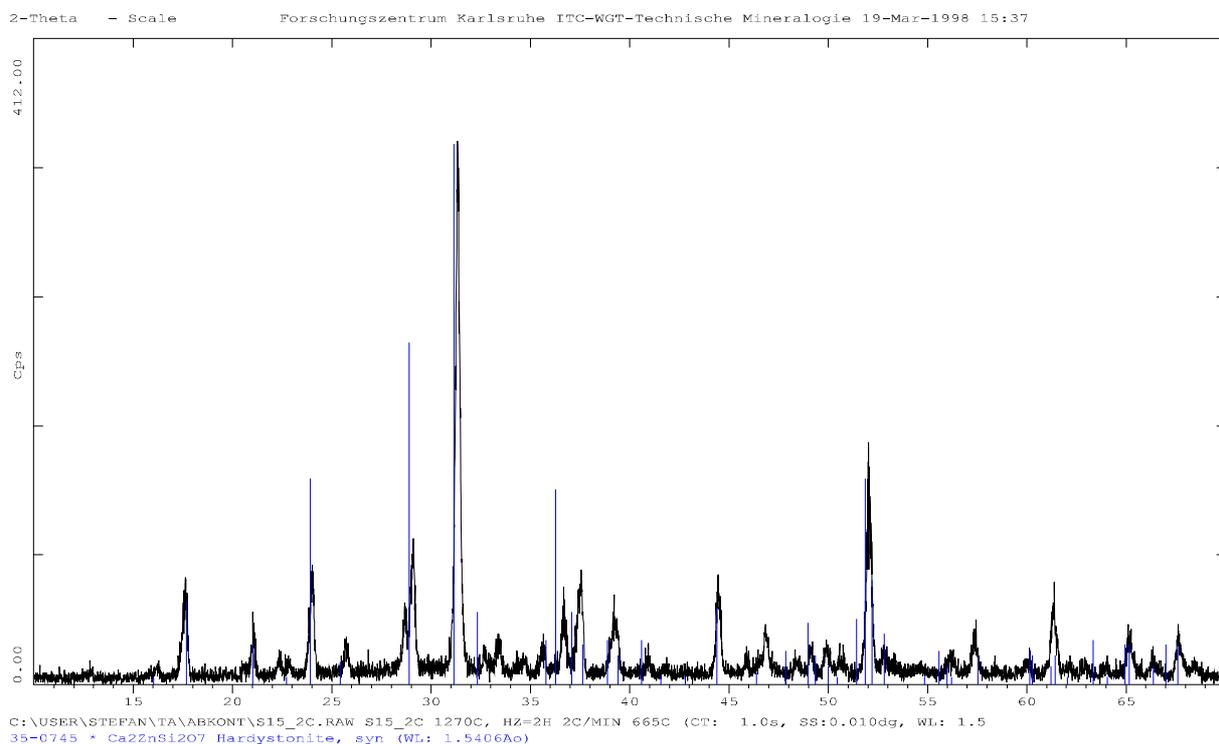
In Abb. 57 ist das Pulverdiffraktogramm des synthetischen Meliliths abgebildet. Aus Röntgenbeugungsaufnahmen mit Silizium als internem Standard wurden die Gitterparameter verfeinert. Die Daten sind in Tabelle 27 aufgeführt. Das ausführliche Protokoll der Verfeinerung befindet sich im Anhang C. Zum Vergleich ist in Abb. 58 das Pulverdiffraktogramm der HTMV-Schlacke S5 mit einem Gefüge aus Melilith und Pyroxen abgebildet und in Abb. 59 das der Schlacke S15, aus der nach dem Tempern nur Melilith kristallisiert. Die Zusammensetzung dieser Schlacke ist in Abb. 44 eingezeichnet.



**Abb. 57** Pulverdiffraktogramm des synthetischen Meliliths kristallisiert bei  $T = 1175^\circ\text{C}$  für  $t = 24\text{h}$



**Abb. 58** Pulverdiffraktogramm der HTMV-Schlacke S5 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  und  $t = 12\text{h}$

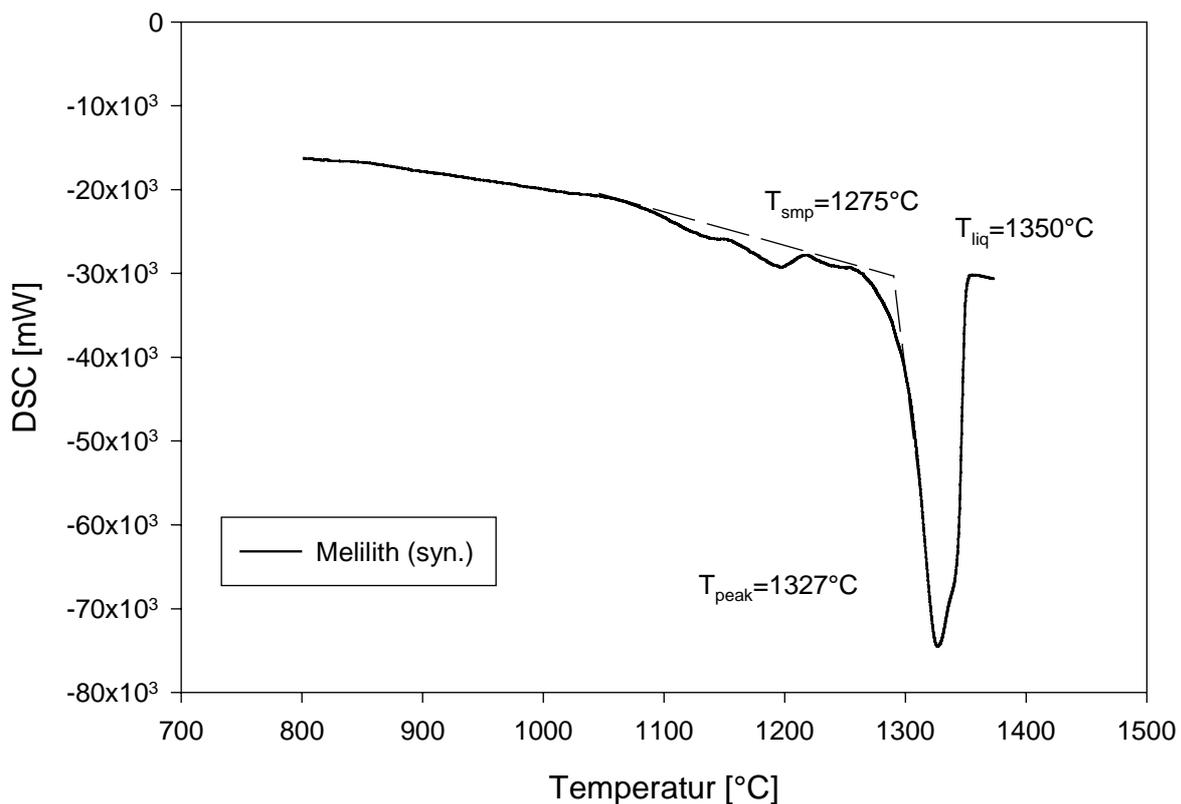


**Abb. 59** XRD von Schlacke S15 nach dem Tempern bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  und  $t = 12\text{h}$  und Reflexlagen von Hardystonit ( $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ )

**Tabelle 27** Gitterparameter von Melilith (syn.), Åkermanit, Gehlenit und Hardystonit

tetragonal ( $P\bar{4}2m$ )	Melilith (syn)	Åkermanit	Gehlenit	Hardystonit
<b>Formel</b>		$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	$\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$
<b>JCPDS-Nr.</b>	--	35-592	35-755	35-745
<b>d-Wert a [Å]</b>	7,7767	7,8332	7,6858	7,8250
<b>d-Wert c [Å]</b>	5,0259	5,0069	5,0683	5,0153
<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	303,95	307,22	299,39	307,09
<b>Winkel</b>	90°	90°	90°	90°

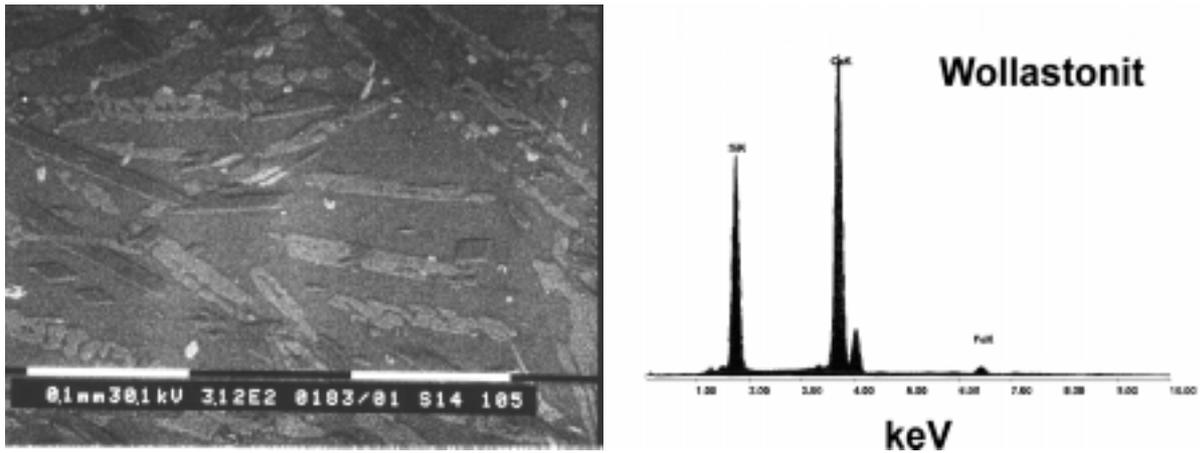
Der Schmelzpunkt des synthetisierten Meliliths wurde mit der DSC bestimmt. Der Verlauf der Messung ist in Abb. 60 dargestellt. Die Schmelztemperatur beträgt  $T_{\text{smp}} = 1275^\circ\text{C}$ , die Liquidustemperatur liegt bei  $T_{\text{liq}} = 1350^\circ\text{C}$  und die Peaktemperatur bei  $T = 1327^\circ\text{C}$ .



**Abb. 60** DSC-Aufheizkurve von synthetischem Melilith mit  $HR = 10^\circ\text{C}/\text{min}$  im Temperaturbereich von  $T = 800^\circ\text{C}$  bis  $1400^\circ\text{C}$ .

### 7.2.1.3 Wollastonit

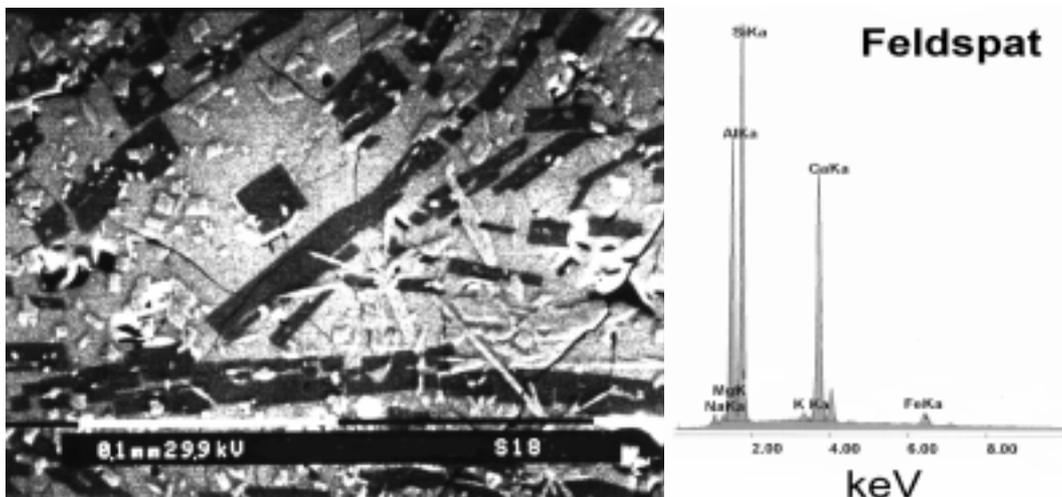
Die Abb. 61 zeigt ein Gefüge aus Wollastonit und Pyroxen von Schlacke S14. Wie in der EDS-Analyse zu entnehmen ist, baut Wollastonit so gut wie keine Fremdatome in seine Struktur ein.



**Abb. 61** Pyroxen und Wollastonit in der Schlacke S14, nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$ . Zwischen den gut ausgebildeten Kristallen erkennt man die weißen Kristalle der Nebenphase Whitlockit.

#### 7.2.1.4 Anorthit

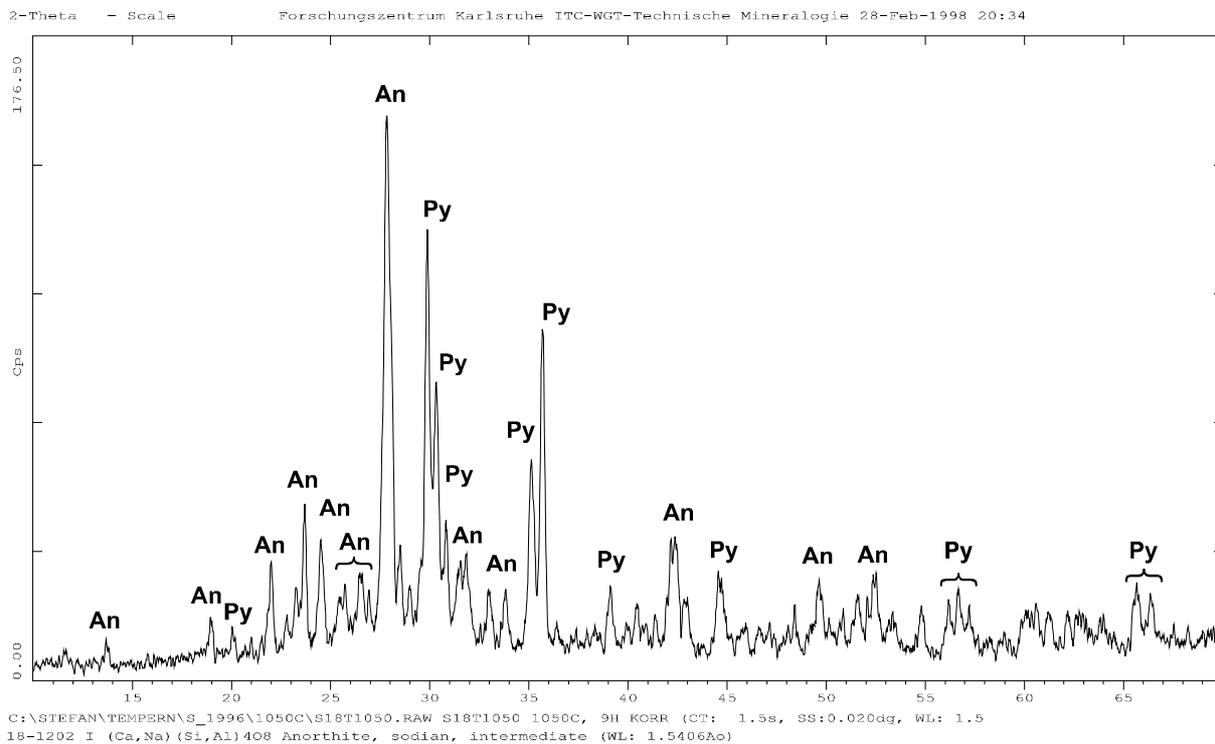
Anorthit findet sich nur in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Schlacke S18 aus der S-S-B-Anlage in Yokohama (Japan). Das Gefüge aus Pyroxen und Feldspat bei  $T=1100^{\circ}\text{C}$  und einer Haltezeit von  $t=12\text{h}$  (s. XRD-Diagramm Abb. 63), ist in der REM-Aufnahme Abb. 62 gezeigt. Die dunklen Feldspatkristalle lassen sich leicht von der umgebenden Matrix und den Pyroxenen unterscheiden. Im EDS-Spektrum zeigt sich, daß Anorthit hier ausschließlich aus Al, Ca und Si besteht und nur geringe Anteile von Alkali und Eisen enthält. Die mit EDS ermittelte Zusammensetzung von Feldspat ist in Tabelle 28 aufgeführt.



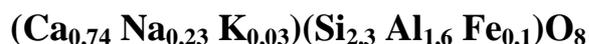
**Abb. 62** Feldspat in Schlacke S18 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T = 1100^{\circ}\text{C}$ . Die Zusammensetzung der Feldspatkristalle wurde mit EDS bestimmt

**Tabelle 28** Zusammensetzung von Feldpat in Schlacke S18 aus der S-S-B-Anlage in Yokohama (JPN)

Oxid	Gew-%	Mol-%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	2,87	3,12
<b>MgO</b>	1,46	2,43
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	29,18	19,29
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,37	55,38
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,48	0,34
<b>CaO</b>	14,90	17,91
<b>FeO</b>	1,22	1,15

**Abb. 63** XRD-Diagramm von Schlacke S18 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T=1050^{\circ}\text{C}$  und  $t=12\text{h}$ . Die Hauptreflexlagen des Feldspats sind mit An, die des Pyroxens mit Py gekennzeichnet.

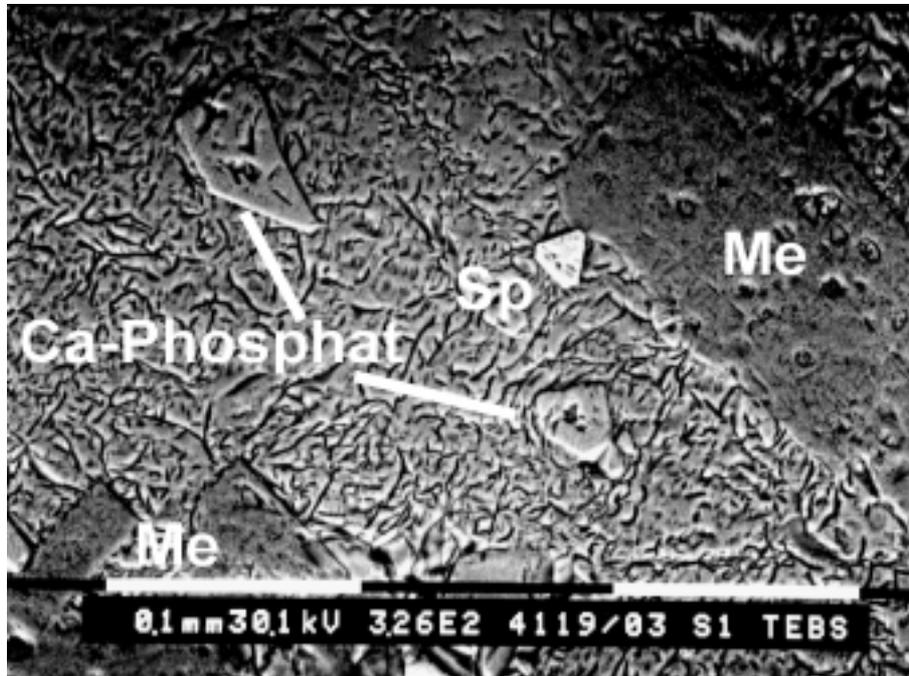
Aus der mittels EDS ermittelten Zusammensetzung ergibt sich die folgende Formel für den Feldspat



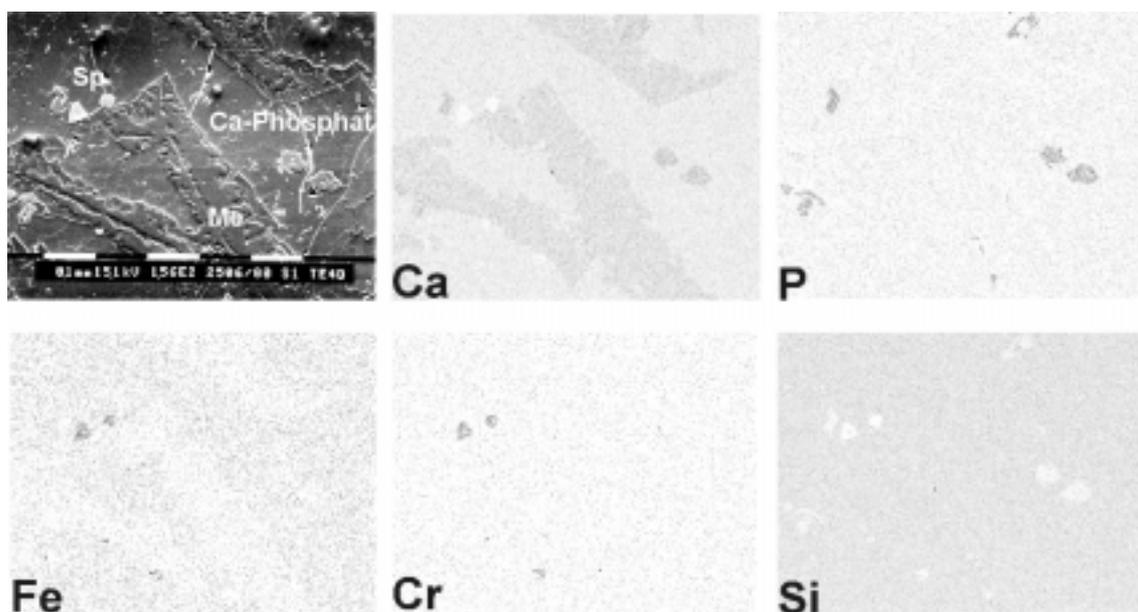
### 7.2.1.5 Nebenphasen

Als Nebenphasen (Gehalt  $< 1\%$ ) werden in der mikroskopischen Untersuchung Chromit ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) und Kalziumphosphat (Whitlockit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) gefunden. In der Abb. 66 sind die EDS-Spektren dieser Phasen dargestellt. Abb. 64 und Abb. 65 zeigen ein Gefügebild und ein

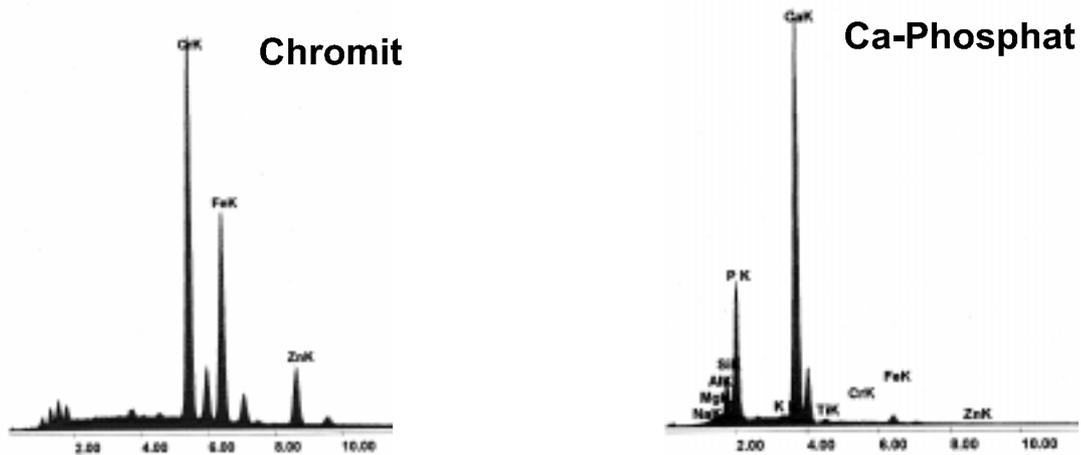
Elementverteilungsbild der Schlacke S1 mit Melilith, Chromit und Whitlockit. Die Probe wurde für 4 Tage bei 1100°C getempert. Die längere Wärmebehandlung bewirkt eine Kornvergrößerung, was die Identifizierung und chemische Analyse der kristallinen Nebenphasen erleichtert.



**Abb. 64** Nebenphasen im Gefüge der Schlacke S1 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T=1100^{\circ}\text{C}$  und  $t=4\text{d}$ . Me=Melilith, Sp=Spinel (Chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) und Ca-Phosphat=Whitlockit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .



**Abb. 65** Elementverteilung für Ca, Fe, Si, Cr, P im Gefüge der HTMV-Schlacke S1, welche bei  $T=1100^{\circ}\text{C}$  für  $t=4\text{d}$  ausgelagert wurde.



**Abb. 66** EDS-Spektren der Nebenphasen Chromit ( $FeCr_2O_4$ ) und Ca-Phosphat (Whitlockit,  $Ca_3(PO_4)_2$ ).

Im Elementverteilungsbild können die Nebenphasen unterschieden werden. Chromit und Whitlockit treten im Si-Verteilungsbild als Si-freie Bereiche auf. Im Ca-Verteilungsbild zeigt sich die Anreicherung von Kalzium im Melilith. Eisen wird in der Glasmatrix angereichert.

### 7.2.2 Kristallisation von Modellgläsern

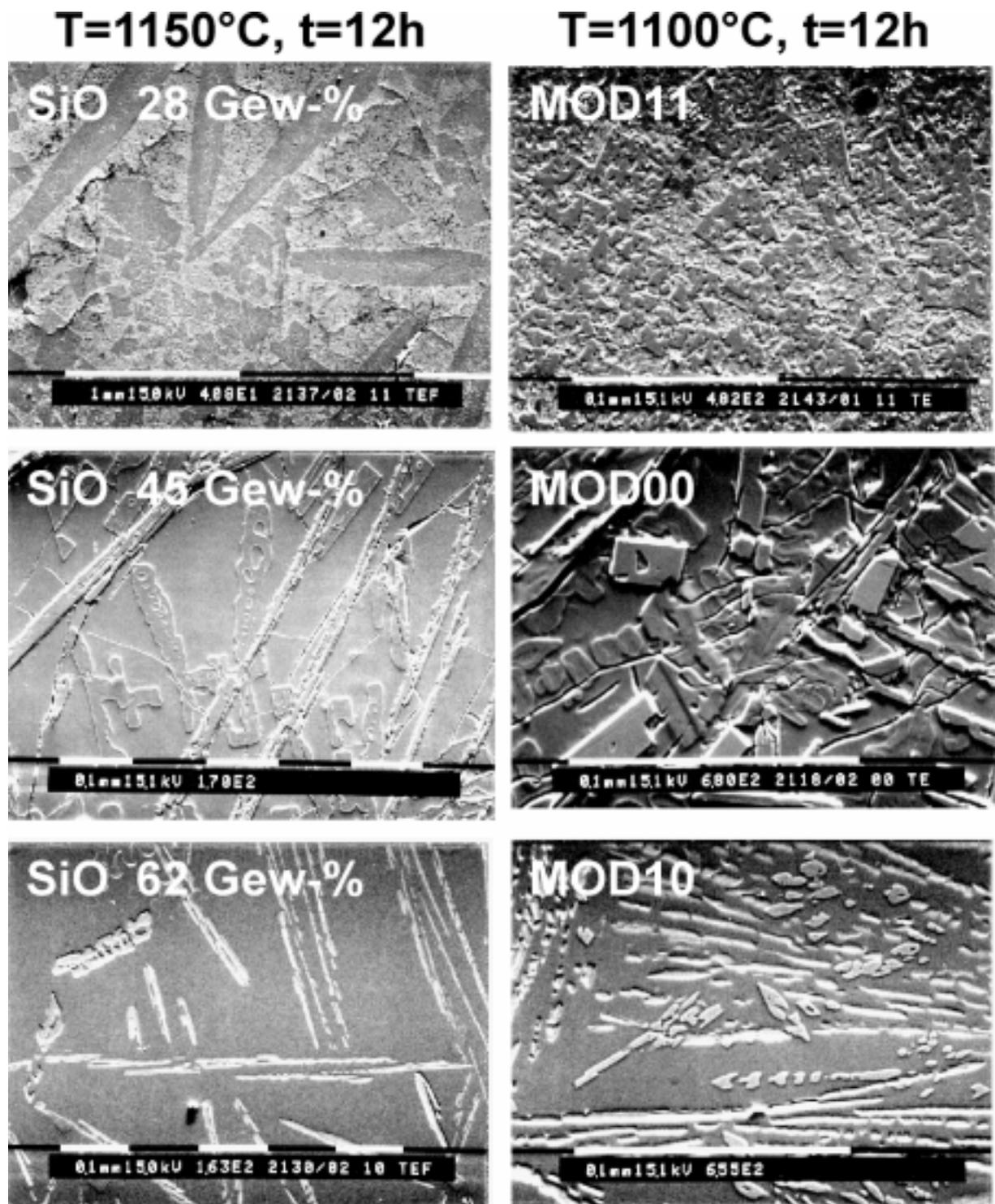
Der Phasenbestand der kristallisierten Modellgläser MOD00 – MOD21 ist dem der HTMV-Schlacken sehr ähnlich. Nach isothermer Temperaturbehandlung entstehen Melilith, Pyroxen und Wollastonit. Der Phasenbestand wurde mit XRD, REM und EDS analysiert und charakterisiert. In der Tabelle 29 ist der Phasenbestand der einzelnen Zusammensetzungen mit dem, in der DSC ermittelten, Liquidustemperaturen aufgelistet. Im Gegensatz zu der  $Al_2O_3$ -reichen Schlacke S18 wird bei dem  $Al_2O_3$ -reichen Modellglas MOD08 keine Bildung von Anorthit beobachtet.

In Abb. 67 sind die Gefüge der kristallisierten Gläser MOD00, MOD10 und MOD11 gezeigt, welche nach dem Auslagern bei  $T = 1150^\circ C$  und  $1100^\circ C$  für  $t = 12h$  erzeugt wurden. Während der Kristallisation bildet sich in MOD11 ein Gefüge aus Melilith in einer Matrix aus feinen Merwinithkristallen ( $Ca_3Mg(SiO_4)_2$ , JCPDS-Nr 35-0591). Im Glas mit mittlerer Zusammensetzung MOD00 liegt nach dem Auslagern bei  $T = 1150^\circ C$  ein Gefüge aus Wollastonit und Pyroxen vor. Bei einer Auslagerungstemperatur von  $1100^\circ C$  wird die Entstehung der drei kristallinen Phasen Wollastonit, Melilith und Pyroxen beobachtet. Für Modellglas MOD10 mit einem hohen  $SiO_2$ -Gehalt wird bei  $T = 1150^\circ C$  zunächst nur die Kristallisation von Wollastonit beobachtet. Bei  $T = 1100^\circ C$  kristallisiert zusätzlich Pyroxen.

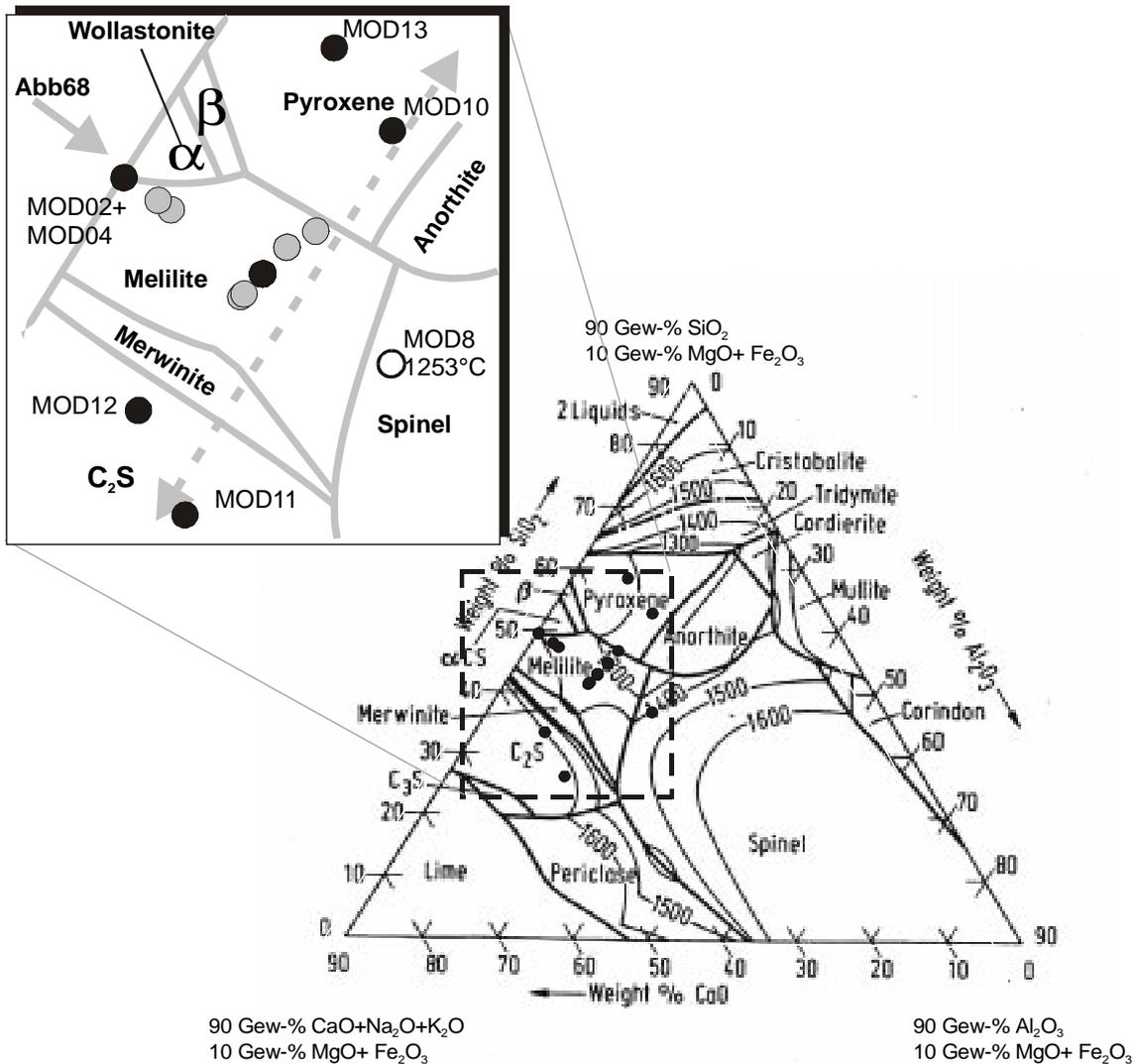
In Abb. 68 wird, wie zuvor für die Schlacken, die Lage der Zusammensetzungen im Vierstoffsystem  $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$  gezeigt. Die Lage der Phasengrenze zum Stabilitätsfeld des Spinells ist im Vergleich zum Vierstoffsystem verschoben. Anders als es die Lage des Zusammensetzungspunktes MOD08 vermuten läßt, kristallisiert in diesem Glas nur Melilith und Pyroxen. Die Bildung von Spinell wird in MOD19 mit einem hohen MgO-Gehalt beobachtet.

**Tabelle 29** Kristalline Phasen (bestimmt mit XRD) und Liquidustemperatur (bestimmt mit DSC) der Modellgläser MOD00 bis MOD21.

Oxid	Modellglas	1150°C	1100°C	T <sub>liq.</sub>
mittlere Zusammensetzung	MOD00	Melilith Wollastonit	Melilith Wollastonit Pyroxen	1230°C
Verhältnis Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =1	MOD01	Wollastonit Melilith	Wollastonit Melilith	1304°C
kein Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOD02	Wollastonit	Wollastonit	1400°C
kein Alkali	MOD14	Wollastonite Pyroxen	Wollastonite Pyroxen	1214°C
kein Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MOD03	Wollastonit Melilith	Wollastonit Melilith	1299°C
niedriger Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD07	Wollastonit Melilith	Wollastonit Melilith	1270°C
mittlerer Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD06	Melilith Pyroxen	Melilith Pyroxen	1203°C
hoher Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD05	Pyroxen Hedenbergit Esseneit	Pyroxen Hedenbergit Esseneit	1212°C
niedriger Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD04	Wollastonit	Wollastonit	1324°C
niedriger Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD09	Wollastonit	Wollastonit Melilith	1304°C
hoher Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt	MOD08	Melilith	Melilith Pyroxen	1253°C
niedriger SiO <sub>2</sub> -Gehalt	MOD11	C <sub>2</sub> S, Melilith	C <sub>2</sub> S, Melilith	1312°C
hoher SiO <sub>2</sub> -Gehalt	MOD10	Wollastonit	Pyroxen Wollastonit	1241°C
niedriger CaO-Gehalt	MOD13	Pyroxen	Pyroxen	1203°C
hoher CaO-Gehaltl	MOD12	Melilith C <sub>2</sub> S	Melilith	1287°C
kein K <sub>2</sub> O	MOD16	Pyroxen Wollastonit	Pyroxen Melilith Wollastonit	1195°C
hoher K <sub>2</sub> O-Gehalt	MOD15	Melilith Wollastonit Leucit	Melilith Wollastonit Leucit	1235°C
kein Na <sub>2</sub> O	MOD18	Wollastonit Pyroxen	Wollastonit Pyroxen	1256°C
hoher Na <sub>2</sub> O-Gehalt	MOD17	Melilith Wollastonit	Melilith Wollastonit	1235°C
kein MgO	MOD21	Wollastonit	Wollastonit	1168°C
mittlerer MgO-Gehalt	MOD20	Melilith	Melilith Pyroxen	1270°C
hoher MgO-Gehalt	MOD19	Melilith Spinel Mg(Fe,Al)O <sub>4</sub> Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	n. b.	1291°C

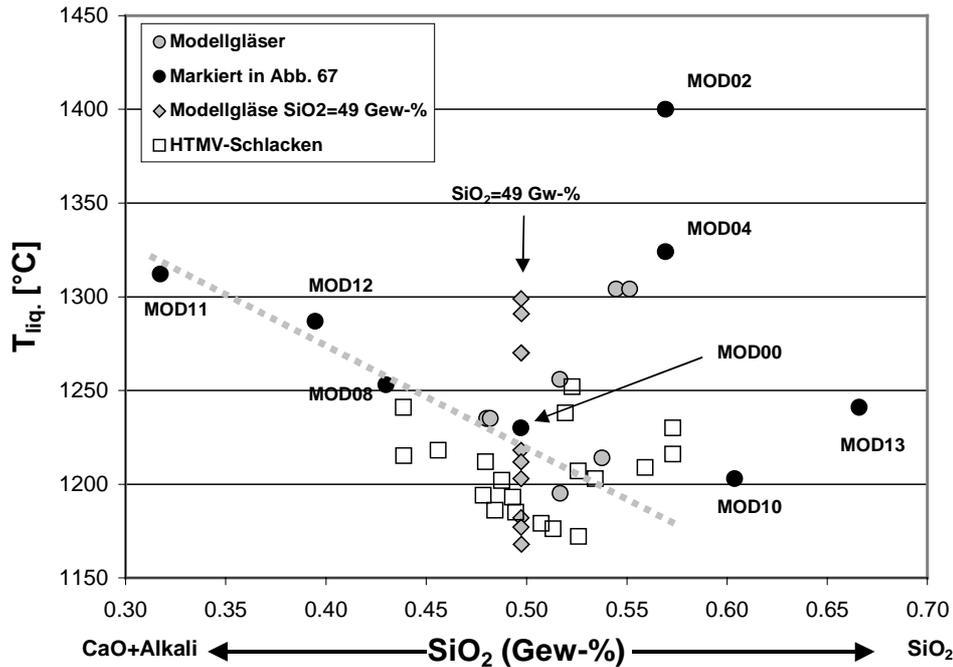


**Abb. 67** Gefügebilder der Schlacken MOD00, MOD10 und MOD11 nach isothermer Temperaturbehandlung bei  $T=1150^{\circ}\text{C}$  und  $T=1100^{\circ}\text{C}$  für  $t=12\text{h}$ .



**Abb. 68** Lage der Modellgläser im quaternären System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ . Dargestellt ist die Ebene mit 10 Gew-%  $\text{MgO}$  wobei der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt zum  $\text{MgO}$ -Gehalt addiert wurde (vgl. Abb. 44)

In Abb. 69 sind die Liquidustemperaturen der Modellgläser in Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ - und Alkali+CaO-Gehalt gezeigt. Sie werden mit denen der HTMV-Schlacken verglichen. Es zeigt sich hier wieder die Tendenz, daß die Liquidustemperatur mit Erhöhung des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes linear abnimmt. Dabei sind die Liquidustemperaturen der HTMV-Schlacken und Modellgläser vergleichbar. Die Temperaturen der Modellgläser, welche einen identischen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 49Mol-% besitzen wie z.B. die Gläser mit Variation des Eisen und Magnesiumgehaltes, sind ebenfalls in der Grafik enthalten. Die höchste Liquidustemperatur mit  $T=1400^\circ\text{C}$  hat die Zusammensetzung MOD02. Dieses Glas wurde ohne Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. Dieses Glas zeigt nach der Kristallisation ein Gefüge, welches ausschließlich aus Wollastonit besteht.



**Abb. 69** Liquidustemperatur der Modellgläser in Abhängigkeit vom  $SiO_2$ -Gehalt und im Vergleich mit den HTMV-Schlacken. Für die Modellgläser ist eine Abnahme der Liquidustemperatur mit steigendem  $SiO_2$ -Gehalt zu verzeichnen.

Die Zugabe von  $Na_2O$  hat Einfluß auf den sich bildenden Phasenbestand was bereits in den DSC-Messungen beobachtet werden konnte. Während sich bei der Zusammensetzung ohne  $Na_2O$  bei  $T=1100^\circ C$  nur Wollastonit und Pyroxen bildet, wird bei der Kristallisation von Modellglas MOD00 mit 3,51 Mol-%  $Na_2O$ , bei derselben Temperatur Pyroxen, Melilith und Wollastonit gebildet. Bei einem  $Na_2O$ -Gehalt von 6,3 Mol-% kristallisiert nur Melilith. Somit bewirkt die Zugabe von  $Na_2O$  in dem betrachteten Zusammensetzungsbereich die Kristallisation von Melilith.

## 7.2.3 Glasmatrix und Liquidustemperatur

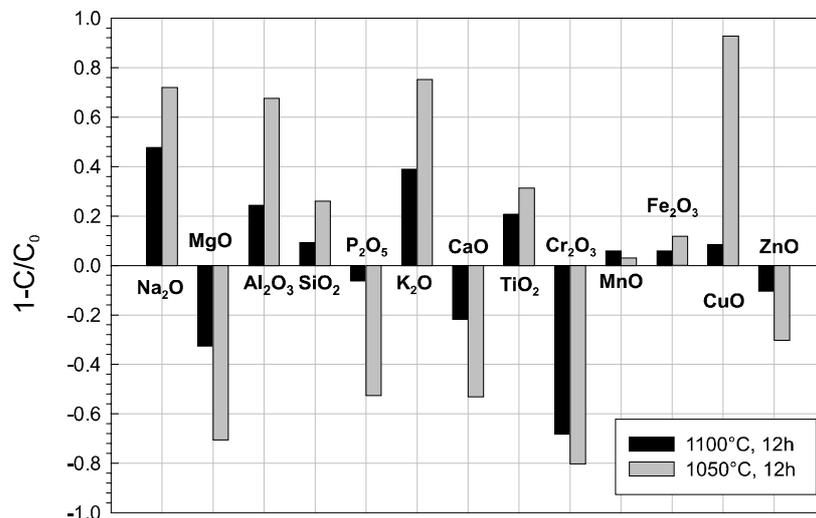
### 7.2.3.1 HTMV-Schlacken

Die Zusammensetzung der Glasmatrix wurde mit EDX-Analyse bestimmt und mit der Ausgangszusammensetzung der homogenen HTMV-Schlackengläser verglichen. In der Tabelle 30 wird die durchschnittliche Zusammensetzung der HTMV-Schlacken den Mittelwerten der Restglasmatrix nach dem Auslagern bei  $T=1100^\circ C$  und  $T=1050^\circ C$  gegenübergestellt. Im Durchschnitt verarmt die Restschmelze an CaO und MgO, während der  $SiO_2$ -Gehalt zunimmt. Gleichzeitig erhöht sich der Alkali- und  $Al_2O_3$ -Gehalt in der Restschmelze. Der Vergleich der Mittelwerte läßt eine Abreicherung von Zink und Chrom in der Restglasmatrix erkennen. Kupfer wird angereichert.

**Tabelle 30** Mittlere Zusammensetzung von homogenen Schlackengläsern der HTMV und die Zusammensetzung der Glasmatrix nach Kristallisation bei 1100°C und 1050°C (Angaben in Mol-%)

Mittelwert	Ausgangsglas	1100°C	Δ	1050°C	Δ
Na <sub>2</sub> O	2.87%	4.23%	+1.36%	4.93%	+2.06%
MgO	4.44%	2.99%	-1.45%	1.30%	-3.13%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.69%	8.31%	+1.62%	11.20%	+4.51%
SiO <sub>2</sub>	47.49%	51.84%	+4.35%	59.84%	12.35%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.27%	1.19%	-0.08%	0.60%	-0.67%
K <sub>2</sub> O	2.04%	2.84%	+0.80%	3.58%	+1.54%
CaO	30.92%	24.20%	-6.72%	14.49%	-16.44%
TiO <sub>2</sub>	0.81%	0.98%	+0.17%	1.06%	+0.25%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.12%	0.04%	-0.08%	0.02%	-0.09%
MnO	0.17%	0.18%	+0.01%	0.18%	+0.01%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.12%	2.24%	+0.12%	1.86%	-0.25%
CuO	0.16%	0.15%	-0.01%	0.31%	+0.15%
ZnO	0.91%	0.82%	-0.09%	0.64%	-0.27%

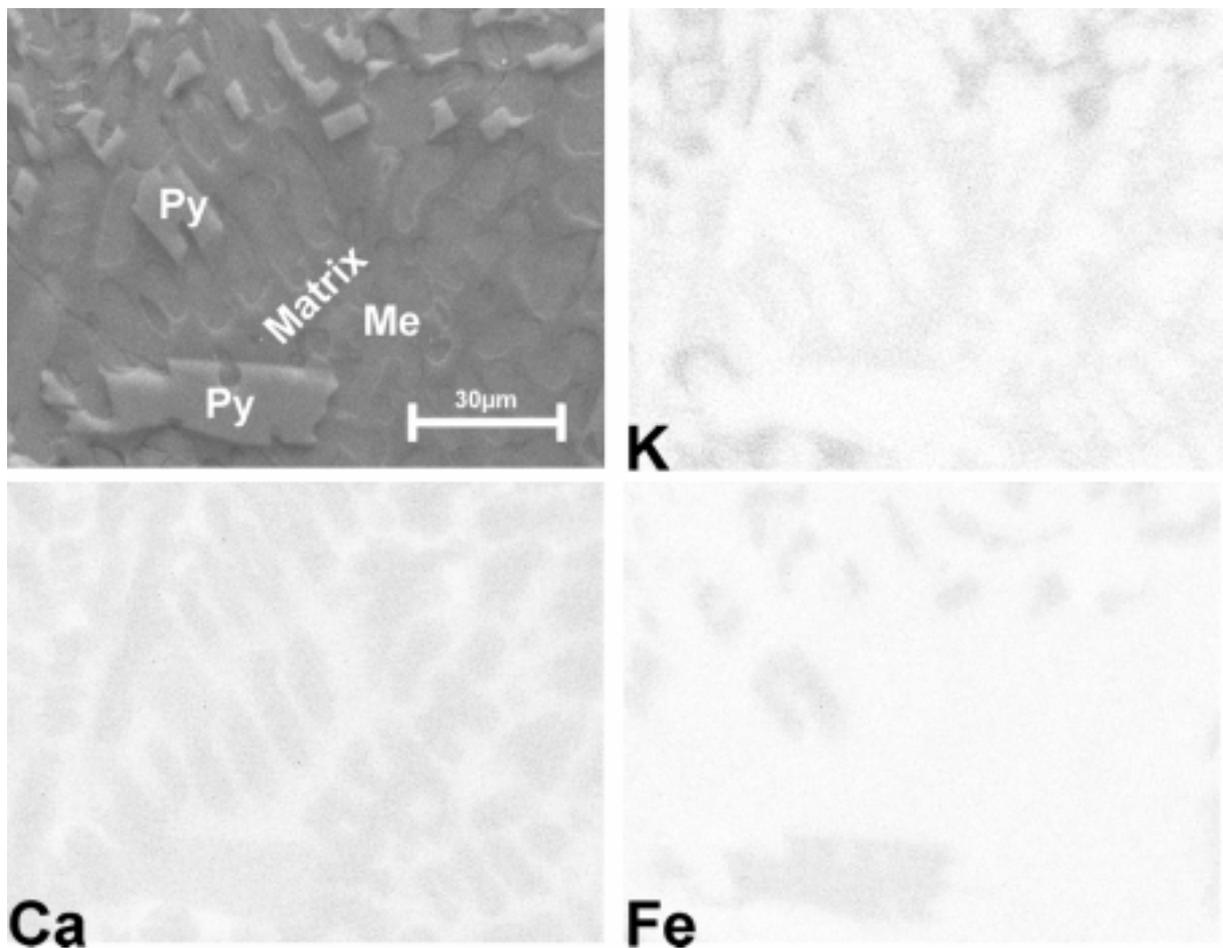
Deutlicher kann die An- bzw. Abreicherung von Oxidkomponenten in der in Abb. 70 gezeigten Darstellung veranschaulicht werden. Hier wird der An- bzw. Abreicherungsfaktor bezogen auf den Oxidesgehalt im Ausgangsglas aufgetragen. Auffällig ist die Abreicherung von Chrom, welches in den bei der Temperaturbehandlung gebildeten Pyroxenen angereichert wird. Abgereichert wird auch ZnO, welches sich in Melilith anreichert. Der Kupfergehalt wird in der Restglasmatrix, nach der Kristallisation bei 1050°C, nahezu verdoppelt.



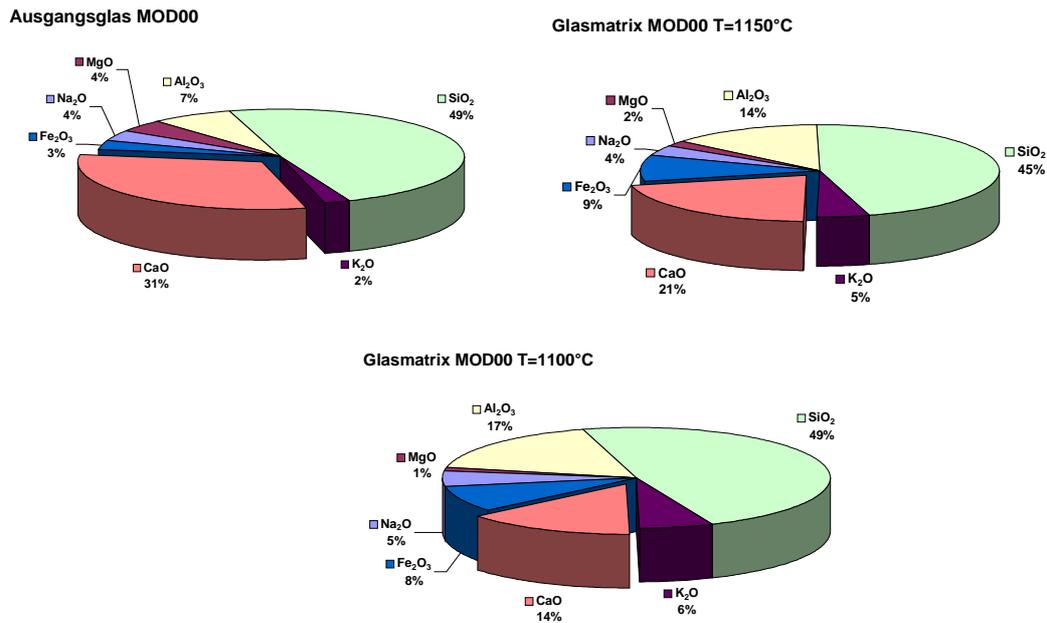
**Abb. 70** An- bzw. Abreicherung von Oxidkomponenten in der Glasmatrix von kristallisierten HTMV-Schlacken ( $T=1050^{\circ}\text{C}$ ,  $T=1100^{\circ}\text{C}$ ). Die An- und Abreicherung wurde aus den Mittelwerten der Oxidkonzentrationen in der Schlackenzusammensetzung ( $C_0$ ) und der Glasmatrix der rekristallisierten Schlacken ( $C$ ) ermittelt (Mittelwerte in Mol-%).

### 7.2.3.2 Modellgläser

Ebenso wie in den HTMV-Schlacken wird CaO in der Restglasmatrix der ausgelagerten Modellgläser stark abgereichert. Der Alkaligehalt steigt an. Dabei erfährt Kalium eine stärkere Anreicherung als Natrium. In die Struktur von Pyroxen wird Eisen angereichert, so daß für diejenigen Zusammensetzungen, die Pyroxen als kristalline Phase bilden, eine Abreicherung von Eisen in der Restschmelze beobachtet werden kann. In Abb. 71 ist die Verteilung der Elemente Fe, K und Ca in einem Gefüge aus Melilith und Pyroxen dargestellt ( $T=1150$ ,  $t=12h$ ). Man erkennt deutlich, wie Eisen in den Pyroxenen angereichert wird. Melilith weist im Vergleich zum Restglas einen wesentlich höheren Ca-Gehalt auf. Die Anreicherung von Alkali in der Glasmatrix wird am Beispiel der Kaliumverteilung sichtbar.



**Abb. 71** Elementverteilung in einem Gefüge aus Pyroxen (Py) und Melilith (Me), welches bei einer Auslagerungstemperatur von  $T=1100^{\circ}\text{C}$  entstanden ist. Me=Melilith, Py=Pyroxen.



**Abb. 72** Zusammensetzung von Ausgangsglas und Restschmelze bei  $T = 1150^\circ\text{C}$  und  $T = 1100^\circ\text{C}$  des Modellglases MOD00.

Die Oxidanteile am Chemismus der Schmelze bzw. Restschmelze sind in Abb. 72 für das Modellglas MOD00 dargestellt. Hier erkennt man die Abreicherung von Kalzium mit sinkender Temperatur. CaO wird in den entstehenden kristallinen Phasen Melilith, Wollastonit und Pyroxen gebunden. Bei  $T=1150^\circ\text{C}$  beträgt der Kalziumgehalt nur noch 14 Gew-%.

### 7.2.4 Schlußfolgerung

Bei der isothermen Temperaturbehandlung bilden sich die kristallinen Hauptphasen Wollastonit, Melilith und Pyroxen. In der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen HTMV-Schlacke ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=0,36$ ) bilden sich Pyroxen und Anorthit. Zur Darstellung der Kristallisation in den Multikomponenten-Schlackensystemen eignet sich die Darstellung im Vierstoffsystem MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>. In dem Diagramm entspricht die Phasenfeldteilung weitgehend dem experimentellen Befund. In den Kristallisationsexperimenten mit Modellgläsern fällt auf, daß die Zugabe von Na<sub>2</sub>O die Bildung von Melilith begünstigt.

Die Liquidustemperaturen sind wegen der größeren Anzahl an Komponenten niedriger als die des reinen Vierstoffsystems.  $T_{\text{liq}}$  nimmt zunächst mit ansteigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ab. Wegen der Variationsbreite der restlichen Oxide, welche durch die Summenbildung nicht berücksichtigt wird, ergibt sich bei dieser Betrachtung zwangsläufig eine gewisse Schwankung in den Liquidustemperaturen. Es zeigt sich jedoch die Tendenz zur Temperaturniedrigung mit zunehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (siehe Abb. 45). Dasselbe Verhalten zeigen die Modellgläser. Die Analyse zeigt weiter, daß die Liquidustemperaturen der HTMV-Schlacken und Modellgläser im gleichen Temperaturbereich liegen. Für die SiO<sub>2</sub>-reichsten Schlacken liegt die Temperatur der stabilen Liquidusoberfläche wiederum höher. Die höchste Liquidustemperatur der HTMV-Schmelzen zeigt mit  $T = 1250^\circ\text{C}$  die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichste Schlacke S18, aus der S-S-B-Anlage in Yokohama (JPN). Die niedrigste Liquidustemperatur besitzt die

HTMV-Schlacke S2. Sie liegt bei  $T = 1170^{\circ}\text{C}$ . Insgesamt erstreckt sich der Bereich der Liquidustemperaturen in einem Intervall von  $80^{\circ}\text{C}$ .

In den Kristallisationsexperimenten konnte die Abnahme von CaO und MgO in der Restschmelze mit zunehmendem Kristallisationsgrad werden. Im Durchschnitt werden die Elemente Zink und Chrom abgereichert, während sich Kupfer in der Restschmelze anreichert.

### 7.3 Kristallisation von ZnO-, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -haltigen Modellgläsern

Die Kristallisationsversuche mit HTMV-Schlacken zeigen die Anreicherung der Schwermetalle Chrom und Zink im Pyroxen bzw. Melilith. Durch REM-Untersuchungen wurde Whitlockit Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als Nebenphase nachgewiesen. Die Auswirkungen der Elemente Phosphor Zink und Chrom auf das Kristallisationsverhalten wird mit Hilfe von Modellgläsern untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im folgenden Abschnitt dargestellt.

#### 7.3.1 ZnO-haltige Modellgläser

Ausgehend von der Zusammensetzung MOD00 wurden für die Untersuchungen drei Gläser mit variierendem ZnO-Gehalt hergestellt. Diese Gläser werden im Folgenden mit HZN, MZN und NZN bezeichnet und sind in der nachfolgenden Tabelle 31 aufgeführt.

**Tabelle 31** Zusammensetzung der zinkhaltigen Gläser HZN, MZN und NZN

Gew.-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO
<b>MOD00</b>	<b>3.36%</b>	<b>2.64%</b>	<b>11.39%</b>	<b>44.74%</b>	<b>3.39%</b>	<b>27.08%</b>	<b>7.40%</b>	<b>0,00%</b>
<b>HZN</b>	3.10%	2.44%	10.54%	41.38%	3.13%	25.05%	6.85%	7.51%
<b>MZN</b>	3.19%	2.51%	10.82%	42.50%	3.22%	25.73%	7.03%	5.01%
<b>NZN</b>	3.27%	2.58%	11.11%	43.62%	3.30%	26.40%	7.22%	2.50%

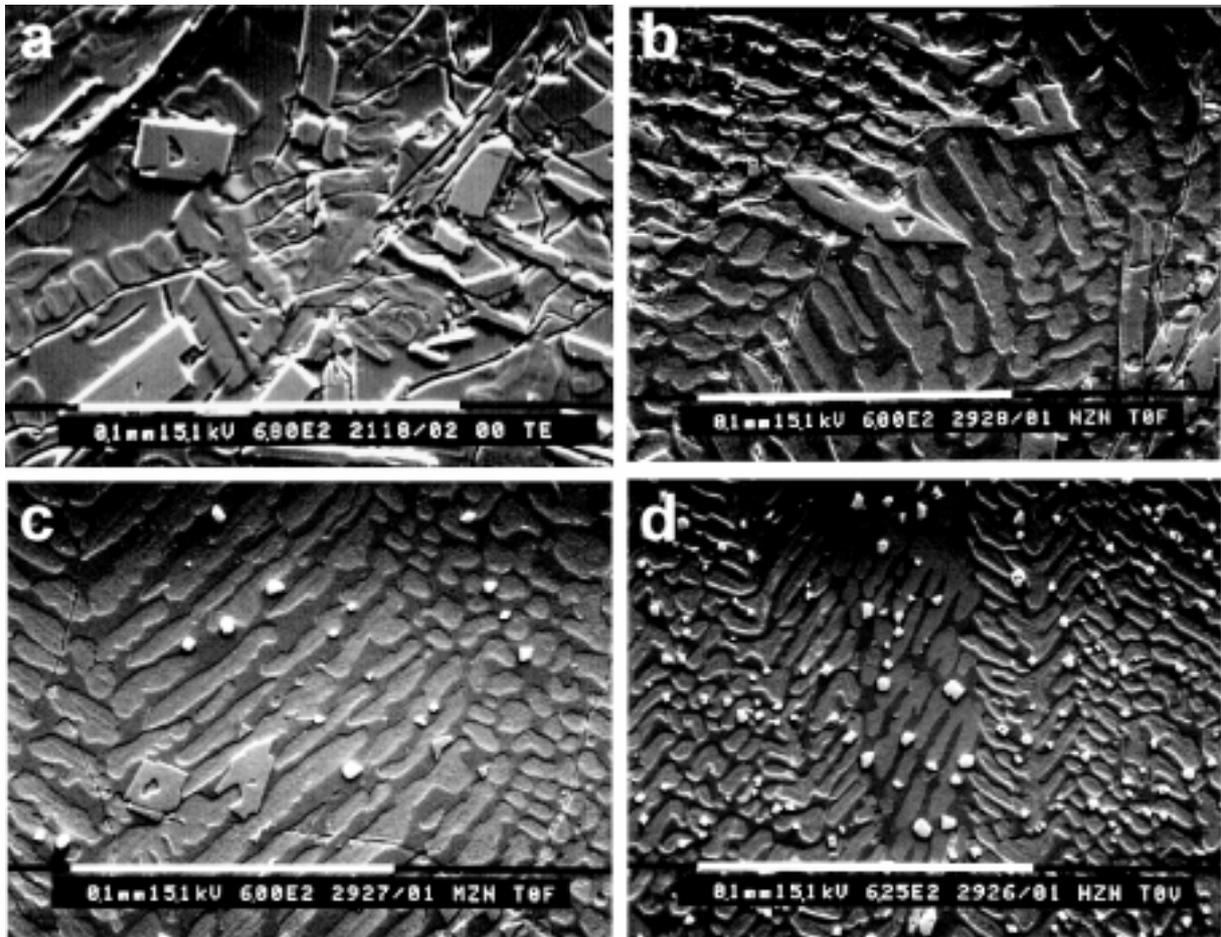
Mit Hilfe der DSC wurde, wie zuvor schon bei den HTMV-Schlacken und Modellgläsern MOD00 – MOD21, die Transformations- und Liquidustemperatur bestimmt (Tabelle 32).

**Tabelle 32** Transformations- und Liquidustemperaturen von zinkhaltigen Modellgläsern

	T <sub>liq</sub>	T <sub>g</sub>
<b>MOD00</b>	1230°C	689°C
<b>HZN</b>	1259°C	697°C
<b>MZN</b>	1266°C	672°C
<b>NZN</b>	1243°C	675°C

Die mit Zink dotierten Gläser wurden bei Temperaturen von  $1050^{\circ}\text{C}$  und  $1150^{\circ}\text{C}$  für 12 Stunden ausgelagert. Die Auswertung des kristallinen Phasenbestandes erfolgte mit Hilfe von XRD und REM. Die Elementverteilung und Zusammensetzung der kristallinen Phasen und Restglasmatrix konnte mit EDS ermittelt werden. In Abb. 73 sind die Gefüge der zinkhaltigen Gläser zu sehen, welche bei  $1050^{\circ}\text{C}$  für 12h ausgelagert wurden. Zum Vergleich ist hier auch das Gefüge des Modellglases MOD00, bestehend aus Wollastonit, Melilith und Pyroxen

abgebildet. Die zinkhaltigen Gläser bilden ein Gefüge, das überwiegend aus Melilith besteht. Die Bildung von Wollastonit wird im Gegensatz zum Glas MOD00 nicht beobachtet. Die Bildung von Pyroxen erfolgt in den Gläsern MZN und NZN. Im Glas HZN wird kein Pyroxen beobachtet. Im Gefüge des ausgelagerten Gläser MZN und HZN mit 5 Gew-% bzw. 7,5 Gew-% ZnO wird die Bildung von Zinkspinell (Franklinit =  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) beobachtet. Die chemische Zusammensetzung des Spinells ist in Tabelle 33 wiedergegeben.

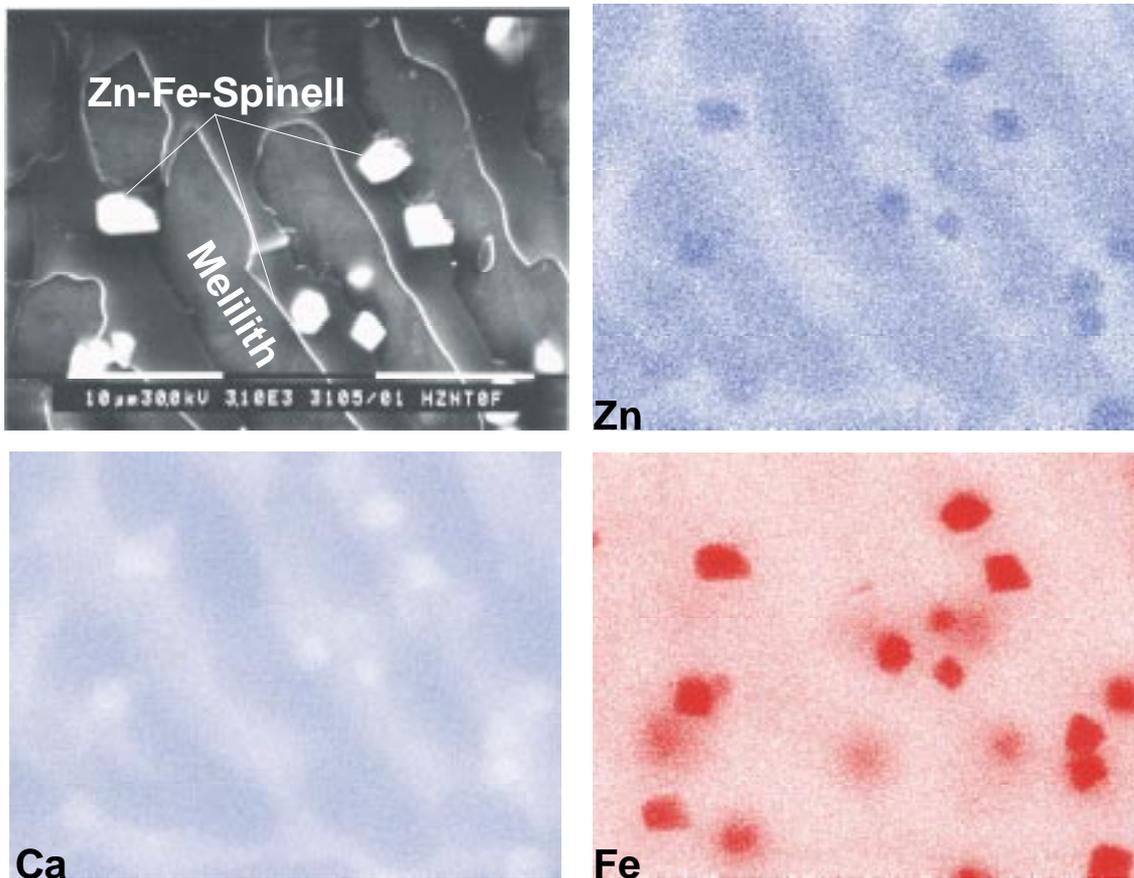


**Abb. 73** Gefüge der Modellgläser mit ZnO. a) MOD00,  $T = 1100^\circ\text{C}$ , mit Pyroxen, Wollastonit, Melilith b) NZN,  $T = 1050^\circ\text{C}$ , mit Pyroxen und Melilith c) MZN,  $T = 1050^\circ\text{C}$ ; mit Pyroxen, Melilith und Franklinit d) HZN,  $T = 1050^\circ\text{C}$ , mit Melilith und Franklinit [ $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ]. Die Kristallisationszeit betrug 12 Stunden.

**Tabelle 33** Zusammensetzung von Eisen-Zink-Spinell (Bestimmung mit EDS)

	Gew-%	Mol-%
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4,73	8,82
<b>MgO</b>	2,49	7,14
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,55	6,30
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,79	1,53
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,29	0,35
<b>CaO</b>	2,59	2,59
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	67,92	49,17
<b>ZnO</b>	16,97	24,11

Die Abb. 74 zeigt die Elementverteilung im Gefüge des bei  $T = 1050^{\circ}\text{C}$  ausgelagerten Glases HZN mit einem ZnO-Anteil von 7,5 Gew-%. Deutlich zu erkennen sind Melilith und Zinkspinnell, welche sich von der umgebenden Glasmatrix abheben. Im Bild der Zinkverteilung wird die Anreicherung von Zink im Melilith sichtbar. Die Verteilungsbilder und die chemischen Analysen mit EDS belegen die Bildung von Zinkeisen-spinell (Franklinit,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ).



**Abb. 74** Verteilung der Elemente Zink, Eisen, und Kalzium im rekristallisierten Glas HZN ( $T = 1150^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 12\text{h}$ )

Die An- bzw. Abreicherungs-faktoren  $C/C_0$  von Zink in Melilith und der Restschmelze sind in Tabelle 34 und 35 wiedergegeben. Dabei entspricht  $C$  der Zinkkonzentration in der Restglasmatrix bzw. im Melilith und  $C_0$  der im homogenen Ausgangsglas HZN, MZN oder NZN. In Tabelle 36 wird der Chemismus von Melilith in den ausgelagerten zinkhaltigen Gläsern mit der mittleren Melilithzusammensetzung der untersuchten HTMV-Schlacken verglichen.

**Tabelle 34** *Abeicherungsfaktoren von Zink in der Glasmatrix der Modellgläser HZN, MZN und NZN im Vergleich mit der Ausgangszusammensetzung  $C_0$  (siehe Tabelle 31)*

<b>Gew-%</b>	<b>C/C<sub>0</sub>-1</b>	<b>C/C<sub>0</sub>-1</b>
<b>Matrix</b>	<b>1150°C</b>	<b>1050°C</b>
<b>HZN</b>	-0,25	-0,48
<b>MZN</b>	-0,24	-0,41
<b>NZN</b>	-0,39	-0,61

**Tabelle 35** *Anreicherungsfaktoren von Zink in Melilith der Gläser HZN, MZN und NZN*

<b>Gew-%</b>	<b>C/C<sub>0</sub>-1</b>	<b>C/C<sub>0</sub>-1</b>
<b>Melilith</b>	<b>1150°C</b>	<b>1050°C</b>
<b>HZN</b>	+0.78	+1.08
<b>MZN</b>	+0.31	+0.58
<b>NZN</b>	+0.22	+0.44

**Tabelle 36** *Vergleich der Melilithzusammensetzung in zinkhaltigen Modellgläsern mit der mittleren Melilithzusammensetzung von realen HTMV-Schlacken*

<b>Mol-%</b>	<b>HTMV-Schlacken</b>			<b>Zn-Gläser bei 1050°C</b>		
	<b>Mittelwert</b>	<b>MAX</b>	<b>MIN</b>	<b>NZN</b>	<b>MZN</b>	<b>HZN</b>
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.17%	3.49%	2.95%	2.96%	3.92%	4.57%
<b>MgO</b>	7.70%	8.90%	6.78%	7.54%	5.27%	3.11%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4.02%	6.61%	2.57%	4.65%	4.57%	7.76%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	39.50%	41.82%	36.66%	40.81%	42.25%	41.31%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.57%	1.45%	0.07%	0.43%	0.85%	1.26%
<b>CaO</b>	38.44%	40.93%	37.62%	36.12%	34.13%	29.46%
<b>FeO</b>	3.99%	4.44%	3.72%	4.28%	4.06%	4.28%
<b>ZnO</b>	2.62%	3.36%	1.54%	3.21%	4.95%	8.25%

Der kristalline Phasenbestand der ausgelagerten Gläser wurde mit XRD bestimmt. Dabei wurden die Gitterkonstanten des Meliliths im ausgelagerten Glas HZN (T = 1150, t = 12h) verfeinert. Die verfeinerten Gitterkonstanten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Das ausführliche Verfeinerungsprotokoll befindet sich im Anhang C.

**Tabelle 37** Zusammensetzung und verfeinerte Gitterkonstanten von Melilith im ausgelagerten Glas HZN ( $T = 1150^\circ\text{C}$ ,  $t = 12\text{h}$ )

	Mol-%	Gew-%	tetragonal $P\bar{4}2m$	Melilith HZN $T=1150^\circ\text{C}$ , $t=12\text{h}$
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	4.48	4.56	<b>d-Wert a [Å]</b>	7,7862
<b>MgO</b>	3.26	5.10	<b>d-Wert c[Å]</b>	5,0257
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.37	3.94	<b>Volumen [Å<sup>3</sup>]</b>	304,68
<b>SiO<sub>2</sub></b>	37.77	39.63	<b>Winkel</b>	90°
<b>CaO</b>	33.25	37.38		
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5.50	2.17		
<b>ZnO</b>	9.38	7.22		

Aus der chemischen Zusammensetzung des Meliliths wurde folgende Formel ermittelt:



### 7.3.2 Modellgläser mit Chrom

Analog zu den zinkhaltigen Gläsern wurden zur Untersuchung der Chromverteilung Gläser mit unterschiedlichen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalten hergestellt und untersucht. Auch hier diente das Modellglas MOD00 als Bezugszusammensetzung, von welcher der Chromgehalt in drei Schritten bis auf 1,5 Gew-% erhöht wurde. Die Zusammensetzungen sind in Tabelle 38 aufgeführt.

**Tabelle 38** Zusammensetzung der chromhaltigen Modellgläser in Gew-%

Gew-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>MOD00</b>	3.36%	2.64%	11.39%	44.74%	3.39%	27.08%	7.40%	
<b>HCR</b>	3.30%	2.60%	11.22%	44.07%	3.33%	26.38%	7.29%	1.50%
<b>MCR</b>	3.33%	2.62%	11.31%	44.40%	3.36%	26.88%	7.35%	0.75%
<b>NCR</b>	3.35%	2.64%	11.37%	44.65%	3.38%	27.03%	7.39%	0.20%

In der DSC wurden die Liquidustemperatur und die Transformationstemperatur der chromhaltigen Gläser bestimmt. Sie sind in der nachfolgenden Tabelle zusammen mit den Temperaturdaten des Modellglases MOD00 aufgeführt.

**Tabelle 39** Temperaturdaten aus den DSC-Messungen der chromhaltigen Modellgläser

	$T_{\text{liq}}$	$T_{\text{g}}$	$T_{\text{peak}}$
<b>MOD00</b>	1230°C	689°C	905°C,
<b>HCR</b>	1203C	725°C	947°C
<b>MCR</b>	1205°C	717°C	947°C
<b>NCR</b>	1212°C	710°C	935°C, 949°C

In den chromhaltigen Modellgläsern bilden sich bei  $T=1200^{\circ}\text{C}$  und  $T=1150^{\circ}\text{C}$  Wollastonit, Melilith und Pyroxen. Im Gefüge des ausgelagerten Glases HCR mit dem höchsten Chromgehalt von 7,5 Gew-% bildet sich zusätzlich Chrom-Eisen-Spinell (Chromit). Die folgende Abbildung (Abb. 75) zeigt die Elementverteilung für Chrom, Eisen und Kalzium im Gefüge des bei  $1150^{\circ}\text{C}$  ausgelagerten Glases HCR. Hier lassen sich die Kristallarten Melilith (Me), Pyroxen (Py), Wollastonit (Wo) und Chromit (Sp) unterscheiden. Die Elementverteilung zeigt, wie sich Chrom und Eisen in den Pyroxenkristallen anreichert. Wie sehr die Restschmelze an Kalzium verarmt, zeigt die Kalziumverteilung. Mit Hilfe der Kalziumverteilung kann hier zwischen Melilith und Wollastonit unterschieden werden.

Die Anreicherungsfaktoren von Chrom sind in Tabelle 40 und

Tabelle 41 aufgeführt. Hierbei ist  $C$  die Konzentration in der Matrix bzw. im Pyroxen des kristallisierten Glases und  $C_0$  entspricht der Chromkonzentration im homogenen Ausgangsglas. Die Werte zeigen, wie Chrom in der Restglasmatrix abgereichert und in den Pyroxenkristallen angereichert wird.

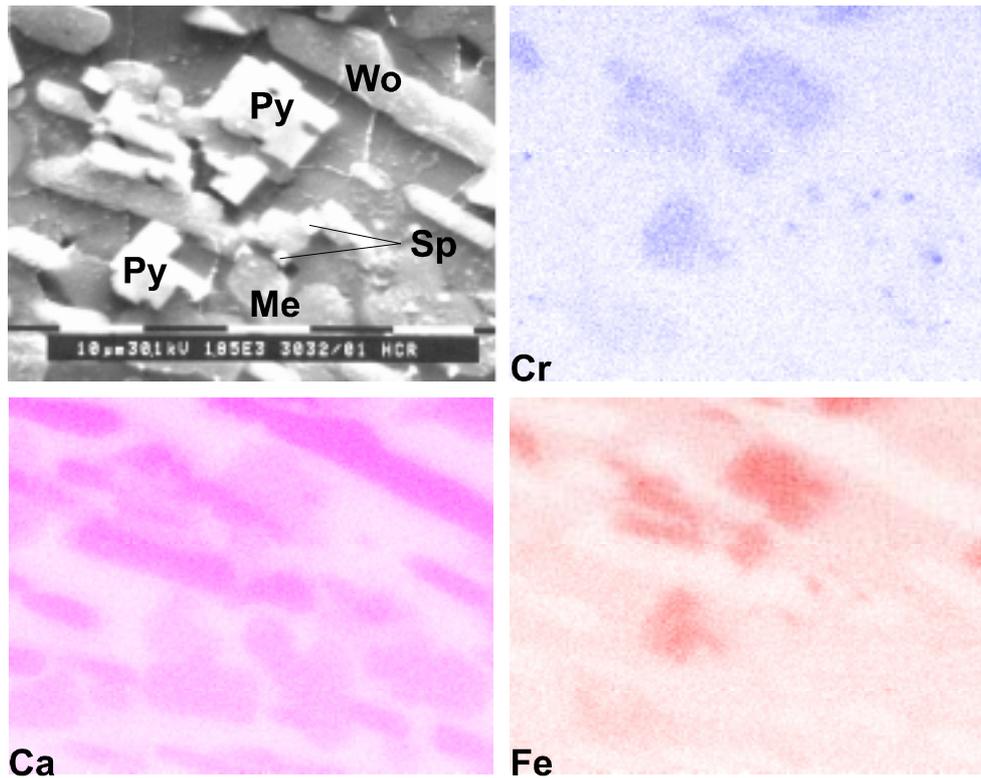
In der Tabelle 42 wird die Zusammensetzung der Pyroxene in den kristallisierten Modellschlacken mit der mittleren Pyroxenzusammensetzung der untersuchten HTMV-Schlacken verglichen.

**Tabelle 40** Abreicherung von Chrom in der Restglasmatrix nach isothermer Temperaturbehandlung im Vergleich zum Ausgangsglas

Gew-%	$C/C_0-1$	$C/C_0-1$
Matrix	1150°C	1200°C
<b>HCR</b>	-0,48	-0,69
<b>MCR</b>	-0,53	-0,69
<b>NCR</b>	-0,46	-0,61

**Tabelle 41** Anreicherung von Chrom in den Pyroxenkristallen bei  $T=1150^{\circ}\text{C}$  und  $T=1200^{\circ}\text{C}$  im Vergleich zur Zusammensetzung vom Ausgangsglas.

Gew-%	$C/C_0-1$	$C/C_0-1$
Pyroxen	1150°C	1200°C
<b>HCR</b>	+1,35	+2,41
<b>MCR</b>	+1,73	+2,42
<b>NCR</b>	--	--



**Abb. 75** Elementverteilung des kristallisierten Glases HCR ( $T = 1150^{\circ}\text{C}$ ) mit Me=Melilith, Py=Pyroxen, Wo=Wollastonit und Sp=Spinell (Chromit).

**Tabelle 42** Vergleich der Zusammensetzung von Pyroxen bei  $1150^{\circ}\text{C}$  in den chromhaltigen Modellgläsern mit der mittleren Zusammensetzung von Pyroxen in HTMV-Schlacken

Mol-%	HTMV-Schlacken			Cr-Gläser bei $1150^{\circ}\text{C}$		
	Mittelwert	MAX	MIN	NCR	MCR	HCR
Na <sub>2</sub> O	0.00	0.00	0.00	0	0.000	0.00
MgO	12.93	16.92	7.49	7.7144	6.854	6.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.82	10.13	1.52	6.897	7.395	8.14
SiO <sub>2</sub>	43.91	50.43	34.56	43.0212	42.028	41.12
K <sub>2</sub> O	0.38	0.52	0.30	0.3382	0.374	0.39
CaO	28.63	31.59	26.01	26.7794	27.120	27.74
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.70	1.70	0.16	0.139	0.557	1.02
FeO	7.19	13.75	3.18	14.9516	15.571	15.48

### 7.3.3 Modellgläser mit Phosphor

Der Chemismus der phosphorhaltigen Modellgläser ist mit der Basiszusammensetzung von Modellglas MOD00 in Tabelle 43 aufgeführt.

**Tabelle 43** Zusammensetzung der phosphorhaltigen Modellgläser in Gew-%

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>MOD00</b>	3.36%	2.64%	11.39%	44.74%	3.39%	27.08%	7.40%	0.00%
<b>MOD 22</b>	3.01%	2.37%	10.23%	40.18%	3.04%	24.32%	6.65%	10.20%
<b>MOD 23</b>	3.18%	2.51%	10.81%	42.45%	3.21%	25.70%	7.02%	5.12%
<b>MOD 24</b>	3.29%	2.59%	11.16%	43.85%	3.32%	26.54%	7.26%	1.99%

In der Tabelle 44 sind die aus der DSC-Messung ermittelten Temperaturdaten der phosphorhaltigen Modellgläser aufgeführt. Die Heizläufe wurden mit einer Heizrate von 20°C/min durchgeführt. Ermittelt wurden die Transformationstemperatur  $T_g$  der Gläser und die Liquidustemperatur  $T_{liq}$  der kristallierten Gläser. Die Zugabe von  $P_2O_5$  bewirkt eine Erniedrigung der Liquidustemperatur und eine Erhöhung der Transformationstemperatur.

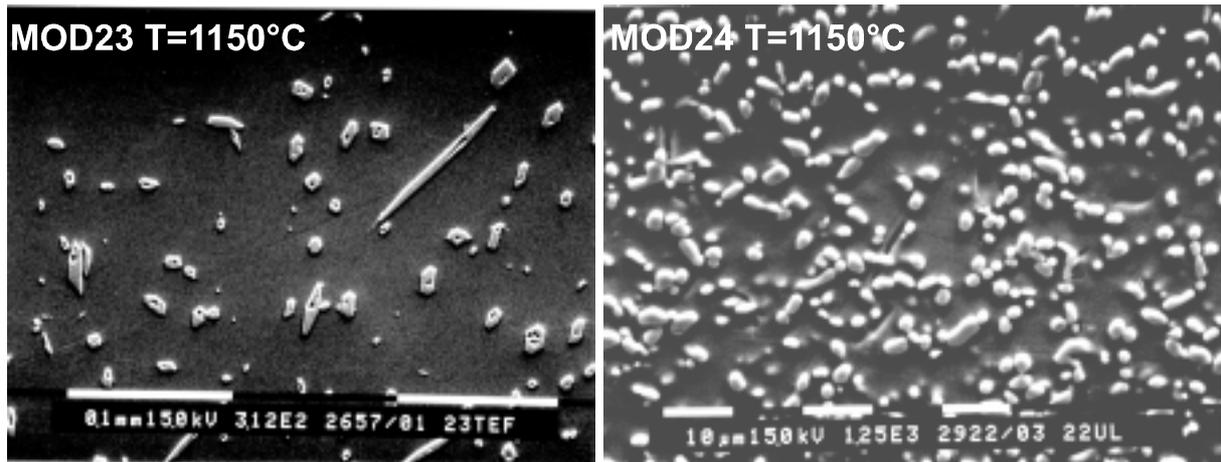
**Tabelle 44** Transformations- und Liquidustemperaturen der phosphorhaltigen Gläser.

	$T_{liq}$	$T_g$
<b>MOD00</b>	1230°C	689°C
<b>MOD22</b>	1181°C	706°C
<b>MOD23</b>	1177°C	698°C
<b>MOD24</b>	1217°C	693°C

In den kristallisierten HTMV-Schlacken konnte mehrfach nach isothermen Kristallisationsversuchen ein Kalziumphosphat als Nebenphase beobachtet werden. Deshalb wurden Auslagerungsversuche mit dem Ziel durchgeführt, die Löslichkeit von Phosphor in der Glasmatrix und die Auswirkungen auf das sich bildende Gefüge zu untersuchen. In Abb. 76 sind REM-Aufnahmen von phosphorhaltigen Modellgläsern abgebildet, welche bei  $T=1150^\circ\text{C}$  ausgelagert wurden. Man beobachtet in Zusammensetzung MOD23 (5 Gew-%) und MOD22 (10 Gew-%) Ausscheidungen von einer phosphorreichen Phase. Die tropfenförmigen Ausscheidungen in MOD22 deuten auf eine Flüssig-flüssig-Entmischung hin. Der Chemismus der phosphorhaltigen Phase und der Matrix wurde bestimmt. Im kristallisierten Glas MOD22 ( $P_2O_5$ -Gehalt 10 Gew-%) beträgt der Phosphorgehalt der Matrix nach der Temperaturbehandlung nur noch 3 Gew-%. Röntgenographisch wird das Kalziumphosphat Whithlockit ( $Ca_3(PO_4)_2$ ) nachgewiesen. Ein ähnliches Verhalten zeigt die Zusammensetzung MOD23 mit 5 Gew-%  $P_2O_5$ . Nach isothermer Temperaturbehandlung beträgt der  $P_2O_5$ -Gehalt der Matrix noch 3 Gew-%. Als kristalline Phasen entsteht hier ein Kalziumphosphatsilikat ( $Ca_5(PO_4)_2SiO_2$ ), welches mit XRD nachgewiesen wurde. In Tabelle 45 ist die Zusammensetzung der Glasmatrix bei  $T = 1150^\circ\text{C}$  und des Ausgangsglases noch einmal aufgeführt.

**Tabelle 45** Zusammensetzung des Ausgangsglases, der Restglasmatrix und der Kalziumphosphatkristalle bei  $1150^\circ\text{C}$  der Modellgläser MOD 22 und MOD23

Gew-%	MOD22			MOD23		
	T=1150°C Glas	Glasmatrix	krist. °C	Glas	Glasmatrix	krist.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	3.01%	2.25%	2.53%	3.18%	3.34%	0.00%
<b>MgO</b>	2.37%	1.97%	2.97%	2.51%	2.70%	0.13%
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	10.23%	11.59%	4.02%	10.81%	11.74%	0.95%
<b>SiO<sub>2</sub></b>	40.18%	51.54%	12.50%	42.45%	43.99%	12.97%
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3.04%	3.62%	0.95%	3.21%	3.11%	0.76%
<b>CaO</b>	24.32%	18.95%	42.82%	25.70%	24.32%	54.09%
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6.65%	7.97%	1.60%	7.02%	7.12%	3.68%
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	10.20%	2.12%	32.60%	5.12%	3.68%	27.43%



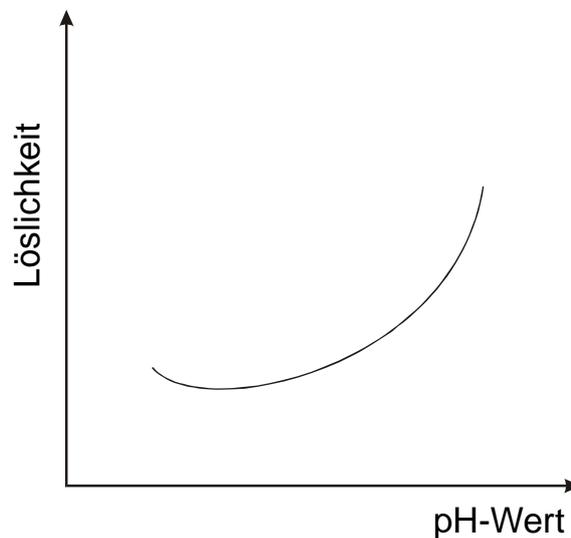
**Abb. 76** Gefüge der bei  $T=1150^{\circ}\text{C}$  ausgelagerten phosphorhaltigen Gläser. Links: Glas MOD23 ( $\text{P}_2\text{O}_5=5$  Gew-%) bildet sich  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_2)$ . Rechts: In MOD22 ( $\text{P}_2\text{O}_5=10$  Gew-%) wird Whitlockit ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) gebildet. Der  $\text{P}_2\text{O}_5$  Gehalt der Restglasmatrix liegt bei beiden Gläsern um die 3 Gew-%.

## 8 Hydrolytisches Verhalten

### 8.1 Grundlagen der Glaskorrosion

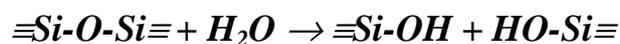
Neben den physikalischen und mechanischen Eigenschaften entscheidet die chemische Beständigkeit eines Reststoffes über seine Wiederverwertung. Wird das Netzwerk eines Glases aufgelöst, so können die in der Matrix fixierten Schadstoffe mobilisiert werden. Die Vorgänge der Glasauflösung in wässriger Lösung, die Bildung von Sekundärphasen und die Kinetik der Glasauflösung sind sehr komplex. SCHOLZE [1988] unterteilt die Glaskorrosion in die Grundreaktionen *Auslaugung* und *Auflösung*.

Wie die Abb. 77 zeigt, ist die Löslichkeit von Gläsern stark pH-abhängig. Es existiert ein pH-Wert bei dem die Glasauflösung am geringsten ist.



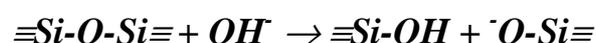
**Abb. 77** Abhängigkeit der Glasauflösung vom pH-Wert.

Bei der Glasauflösung wird das Netzwerk des Glases gelöst und abgetragen. Für Kieselglas in Wasser läßt sich diese Reaktion wie folgt formulieren:

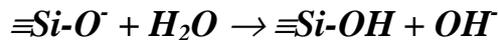


Auf diese Weise können alle vier Bindungen des  $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders reagieren und man gelangt formal zur monomeren Kieselsäure  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

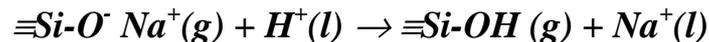
Im alkalischen Milieu wird die Glasauflösung durch  $\text{OH}^-$  katalysiert und man erhält den folgenden Reaktionschemismus.



Im zweiten Schritt reagiert  $\text{Si-O}^-$  mit  $\text{H}_2\text{O}$  wie folgt



Im sauren Milieu erfolgt die Auslaugung, wobei das Netzwerk über längere Zeit unverändert bleibt. Die Ionenaustauschreaktion von  $\text{Na}^+$  durch  $\text{H}^+$  führt zu einem veränderten Chemismus des Glases und in einem begrenzten Reaktionssaum wird die Konzentration von Si-OH erhöht.



Durch die Bildung von Si-OH kommt es zu einer modifizierten Glasstruktur und zur Ausbildung einer Gelschicht. Da bei der Reaktion  $\text{H}^+$  verbraucht wird, erfolgt ein Anstieg des pH-Wertes in der Lösung. Die Korrosion in sauren wäßrigen Lösungen ist mit der Bildung von silizium- und wasserreichen Gelschichten verbunden. Sie entstehen durch die Verknüpfung des während der Ionenaustauschreaktion entstandenen SiOH-Gruppen unter Freisetzung von  $\text{H}_2\text{O}$  (Kondensation).

Die Glasauflösung ist von der Zusammensetzung der Lösung, dem Glaschemismus, der Temperatur und dem Verhältnis O/V von Glasoberfläche zum Volumen der Korrosionslösung abhängig. Die Aktivierungsenergien der Glasauflösung liegen bei ca. 80 kJ/mol. Im Bereich zwischen 0 und 100°C bewirkt eine Temperaturerhöhung von 20°C eine Beschleunigung der Korrosion um den Faktor 10 (SCHOLZE [1988]).

### 8.2 Soxhlettest

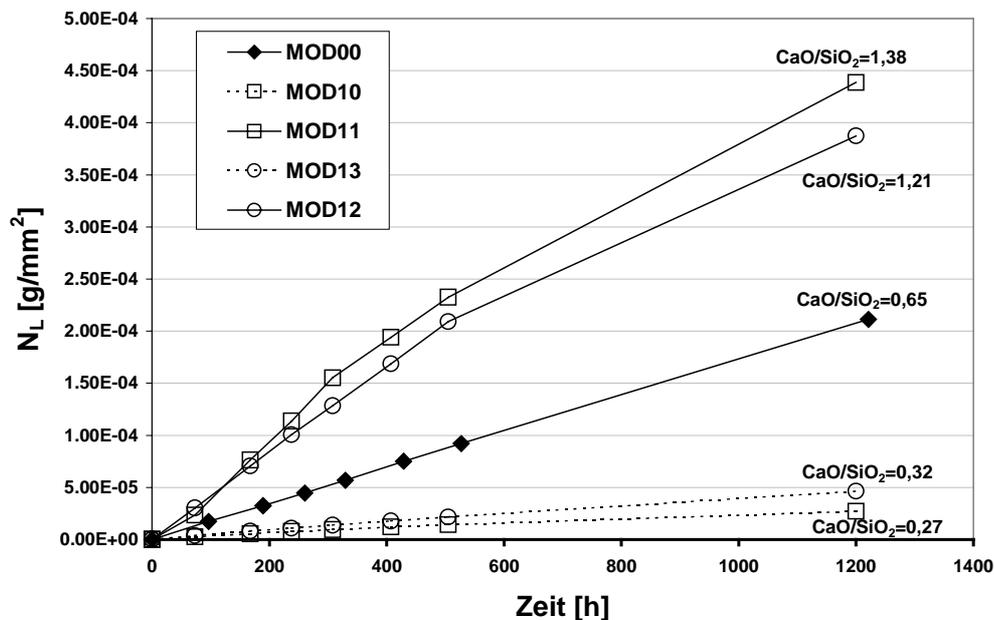
Die Korrosion der Modellgläser in Wasser bei  $T \approx 100^\circ\text{C}$  wurde mit dem Soxhletextraktionsverfahren untersucht. Hierzu wurde der Massenverlust der Gläser über einen Zeitraum von 1200h verfolgt. Für die Untersuchungen wurden die Modellgläser MOD00 bis MOD24 herangezogen. Während der Extraktion bildete sich auf den eisenhaltigen Proben eine Korrosionsschicht. Die eisenfreien Proben MOD02 und MOD03 zeigten diese Schichtbildung nicht. Die Korrosionsschicht wurde zur Bestimmung des Massenverlustes durch eine Ultraschallbehandlung in Aceton entfernt. Die Elementanalyse der Schichten mit EDS zeigt, daß sie überwiegend aus Eisenhydroxid bestehen. Im Vorratskolben konnte nach wenigen Durchläufen eine rötlich-braune Ausfällung beobachtet werden.

In der folgenden Abbildung (Abb. 78) ist der spezifische Massenverlust  $N_L$ , für die Modellgläser MOD10, MOD11, MOD12, MOD13 und MOD00 mit variierendem CaO- und  $\text{SiO}_2$ -Gehalten gegen die Zeit aufgetragen. Man erkennt den Einfluß vom  $\text{SiO}_2$ - bzw. CaO-Gehalt auf die Glasauflösung. Die Lösungsraten der restlichen Modellgläser ist im Anhang E abgebildet.

Zusätzlich zu den Modellgläsern wurde der Soxhlet-Extraktionsversuch mit einer Kupferschlacke aus Mansfeld, im kristallisierten und glasigen Zustand, durchgeführt. Die Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke (PENTINGHAUS et al. [1996]) ist in der Tabelle 46 aufgeführt. Abb. 79 zeigt den Korrosionsfortschritt der Mansfelder Kupferschlacke

in Abhängigkeit von der Versuchsdauer. Der Versuch zeigt, daß hier die Korrosion der glasigen Schlacke langsamer verläuft, als die der Glaskeramik.

Aus dem spezifischen Massenverlust werden die Lösungsraten der Modellgläser errechnet. Sie werden in Tabelle 47 den Lösungsraten von HTMV-Schlacken, technischen Gläsern und verglasten natürlichen Gesteinen (JOVANOVIĆ [1997]) gegenübergestellt.



**Abb. 78** Spezifischer Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel der Modellgläser MOD00, MOD10, MOD11, MOD12, MOD13.

**Tabelle 46** Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke in Gew-% (PENTINGHAUS et al. [1996])

Hauptkomponenten		NebenkompONENTEN	
SiO <sub>2</sub>	46,5 - 48,0	TiO <sub>2</sub>	0,7 - 1,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,5 - 16,0	ZnO	0,2 - 0,9
CaO	15,5 - 18,5	BaO	0,1 - 0,6
MgO	6,5 - 8,0	MnO	0,2 - 0,4
FeO	4,0 - 7,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,3
K <sub>2</sub> O	3,0 - 3,5	CuO	0,15 - 0,35
Na <sub>2</sub> O	1,0 - 1,5	C	0,02 - 0,3
		S	0,3 - 0,5

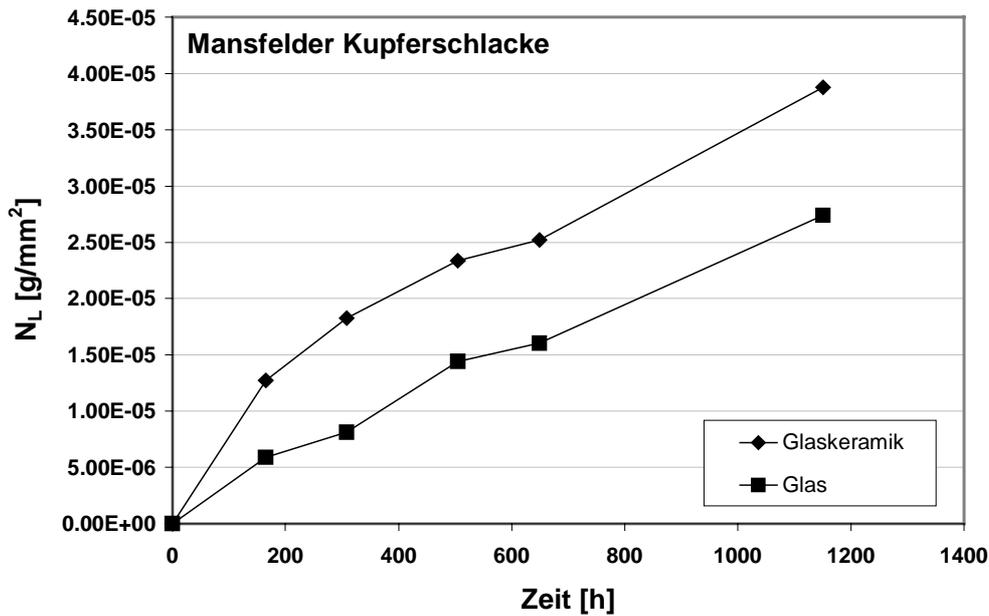


Abb. 79 Spezifischer Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit, der Mansfelder Kupferschlacke im kristallisierten und glasigen Zustand.

Tabelle 47 Korrosionsraten  $r$  von Modellgläsern, HTMV-Granulaten und von technischen Gläsern

	$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$		$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{d}$
MOD00	17.3	415.2	S1*	21.1	506.4
MOD01	15.0	359.7	S2*	10.5	252.0
MOD02	19.2	460.3	S8*	11.4	273.6
MOD03	13.1	315.4	S17*	9.27	222.5
MOD04	17.8	428.0	S14	0.059	1.4
MOD05	16.9	405.9	Mansf krist	3.07	73.8
MOD06	17.0	408.4	Mansf glas	2.32	55.7
MOD07	13.9	334.2			
MOD08	15.9	380.8	TS*	2.13	51.1
MOD09	9.0	216.8	OB*	1.57	37.7
MOD10	2.2	53.1	NP*	1.25	30.0
MOD11	36.7	880.3	TB*	9.1	218.4
MOD12	3.8	91.9	KB*	1.67	40.1
MOD13	32.1	771.2	DU*	0.0873	2.1
MOD14	6.5	155.5	KG*	0.0435	1.0
MOD15	13.9	332.8	*Werte JOVANOVIĆ [1997]		
MOD16	11.6	277.9	TS	Schlacke Thermoselekt	
MOD17	17.1	410.3	OB	Obsidian	
MOD18	9.8	234.5	NP	Modellglas	
MOD19	17.5	420.7	KB	Abresist® Kalenborn	
MOD20	17.6	423.3	DU	Duranglas Schott	
MOD21	11.3	270.3	KG	Kieselglas	
MOD23	17.7	425.9	TB	Basalt aus Teichelberg	
MOD24	14.9	356.4			

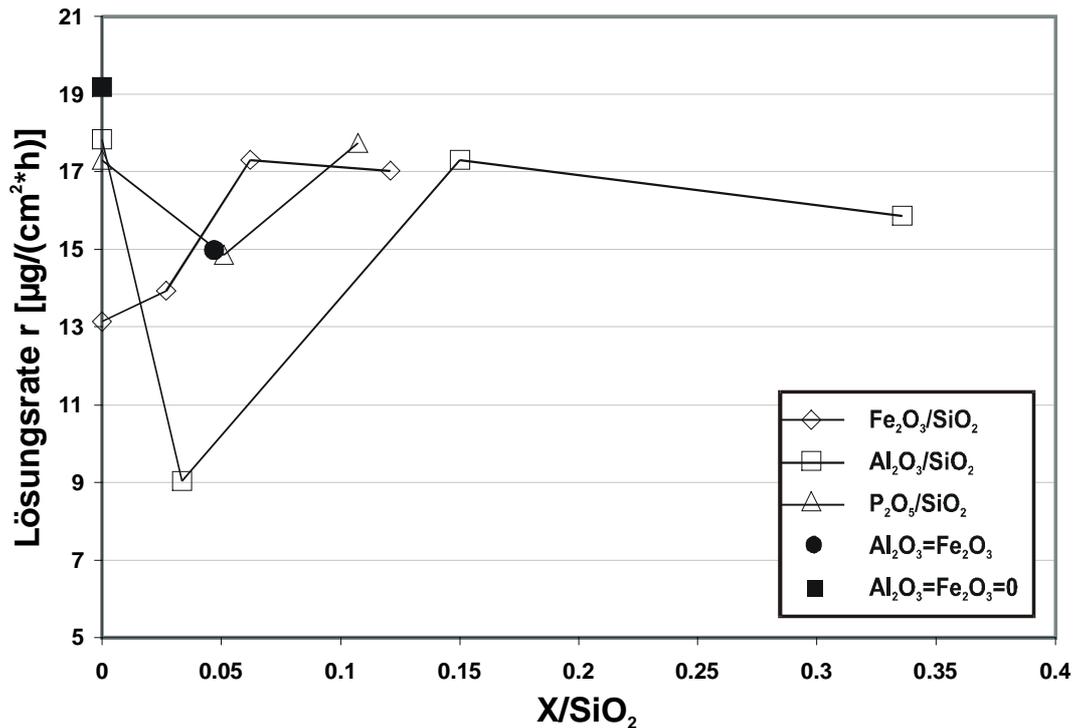
### 8.2.1 Einfluß der Zusammensetzung

Wegen der Komplexität der Glasauflösung und Auslaugung ist es schwierig, aus dem Chemismus eines Glases Aussagen über dessen chemische Beständigkeit zu treffen. Grundsätzlich wird angenommen, daß die Modifizierung der Glasstruktur durch das Einfügen von netzwerk wandelnden Kationen (Alkali und Erdalkali) die chemische Beständigkeit erniedrigt SCHOLZE [1988]. In den Soxhletextraktionen der Modellgläser MOD00 bis MOD24 wurde der spezifische Massenverlust  $N_L$  über einen Zeitraum von 1200h ermittelt. Die daraus abgeleiteten Korrosionsraten liegen in Bereich zwischen  $36 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  und  $2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ . Die HTMV-Schlacken zeigen vergleichbare Werte. Die Auswirkung auf die Auslaugbeständigkeit durch Variation einzelner Oxidkomponenten wird an diesen Modellgläsern im Folgenden beschrieben und diskutiert.

#### 8.2.1.1 Netzwerkbildner

In den Soxhletexperimenten wurde der spezifische Massenverlust  $N_L$  über einen Zeitraum von 1200 Stunden ermittelt. Die daraus abgeleiteten Korrosionsraten liegen für die Modellgläser im Bereich zwischen  $36 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  und  $2,2 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  MOD00 bis MOD24. Die HTMV-Schlacken zeigen vergleichbare Werte. In Abb. 80 ist die Korrosionsrate  $r$  gegen den Oxidgehalt für die netzwerkbildenden Kationen normiert auf  $\text{SiO}_2$  aufgetragen. Die Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes von 0 Mol-% auf 1,71 Mol-% (= 2,8 Gew-%) bewirkt einen deutlichen Rückgang der Lösungsrate von  $17,8 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  auf  $9 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ . Bei Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$  beobachtet man einen Rückgang der Lösungsrate, der aber wesentlich geringer ist, als der von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die weitere Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalts bewirkt einen Anstieg in der Löslichkeit. Die Verdoppelung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes von 7 mol-% (MOD00) auf 14 mol-% (MOD08) bewirkt nur eine geringe Erniedrigung der Korrosionsrate.

Die Präsenz von Eisen im Glas führt zunächst zu einer Erhöhung der Löslichkeitsrate. Bei einem Gehalt von 3 Mol-% (MOD00) ist ein Maximum erreicht. Selbst eine Erhöhung des Eisengehaltes von 3 auf 9 mol-% bewirkt nur eine zu einer geringe Änderung der Korrosionsrate.



**Abb. 80** Abhängigkeit der Lösungsrate  $r$  von den netzwerkbildenden Kationen  $X$ , normiert auf  $\text{SiO}_2$ .

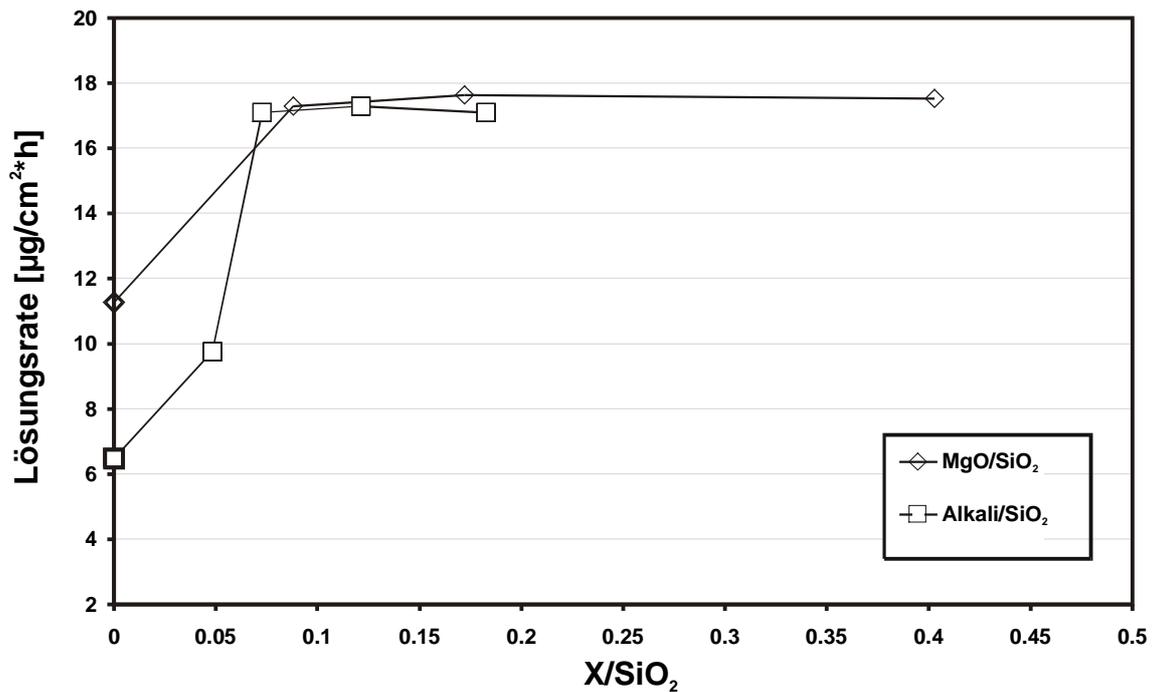
#### 8.2.1.2 Netzwerkwandler

Die Zugabe von Netzwerkwandlerkationen  $A^+$  und  $A^{2+}$  führt zu einer Erhöhung der Korrosionsrate  $r$ , da diese Kationen Trennstellen in der Glasstruktur bilden und somit die Beständigkeit gegen den hydrolytischen Angriff mindern.

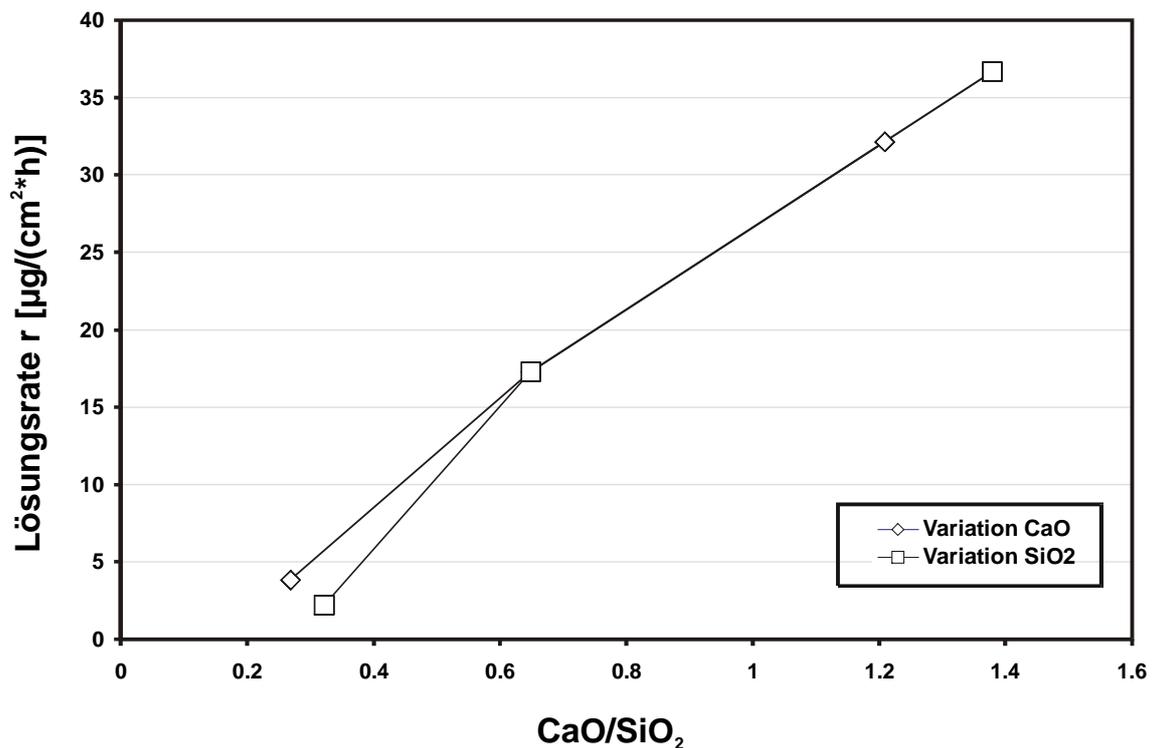
Eine Zugabe von MgO von 0,00 Mol-% auf 4,25 Mol-% erhöht die Korrosionsrate von  $11 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  auf  $17 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ . Ein höherer Magnesiumanteil hat keinen nennenswerten Einfluß mehr auf die Korrosionsrate und sie bleibt auf einem konstanten Niveau. Sogar ein Gehalt von 16 Mol-% (MOD19) bewirkt keine wesentliche Änderung.

$\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  führen, wie erwartet, zum Anstieg der Korrosionsrate. Dem Modellglas MOD14 wurden keine Alkalien zugegeben und es zeigt mit  $r = 6,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  eine vergleichsweise gute chemische Beständigkeit. Bei einem Gesamtalkaligehalt von ca. 7 Mol-% ist ein Grenzwert der Löslichkeit bei ca.  $17 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  erreicht.

In Abb. 82 ist die Lösungsrate für verschiedene  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisse aufgetragen. In den Gläsern MOD10 und MOD11 wurde der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt variiert. In MOD12 und MOD13 wurde CaO variiert. Hierbei zeigt sich eine lineare Zunahme der Korrosionsrate mit ansteigendem CaO Gehalt.



**Abb. 81** Abhängigkeit von  $r$  vom Gehalt an Netzwerkmodifikationskationen  $X$  in den Modellgläsern. Hierbei ist die Summe der Alkalioxide eingetragen.



**Abb. 82** Abhängigkeit der Lösungsrate  $r$  vom  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis (Modellgläser MOD00, MOD10, MOD11, MOD12, MOD13).

### 8.2.2 Einfluß der Glasstruktur auf die Korrosion

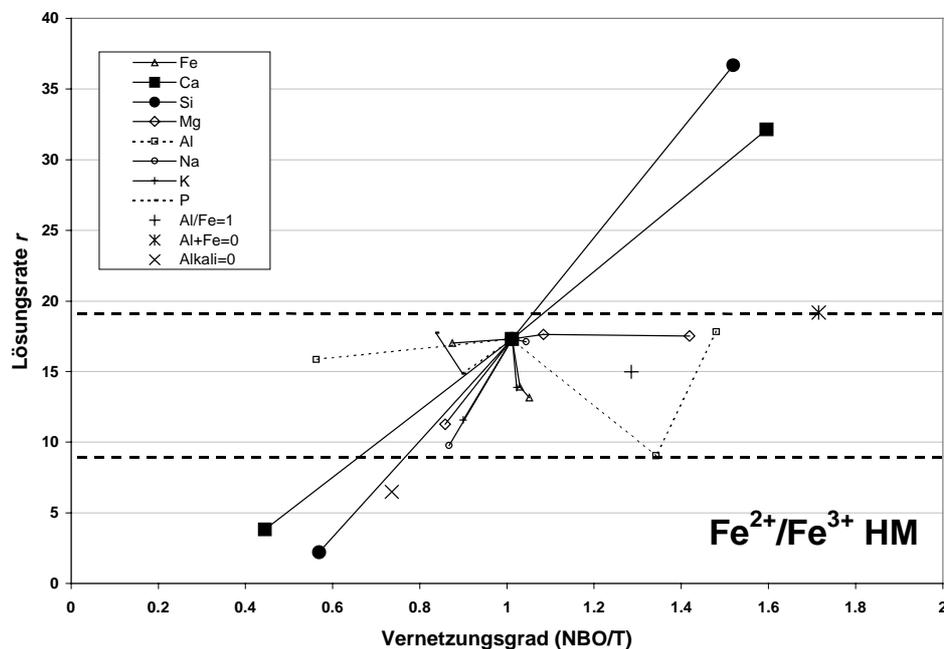
In der Abb. 83 wird gezeigt, wie sich die Lösungsrate mit der Variation der Oxide  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  ändert. Um den Einfluß der Oxide auf die

## 8. Hydrolytisches Verhalten

Lösungsrate vergleichen zu können, wird die Lösungsrate  $r$  gegen das berechnete Verhältnis von Brückensauerstoff (Non Bridging Oxygen = NBO) zu tetraedrisch koordinierten Kationen (T) aufgetragen. Es wird wie folgt berechnet:

$$\frac{NBO}{T} = \frac{\left[ \sum 2(X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{MnO} + X_{FeO} + X_{NiO} + X_{K_2O}) + 6(1-f)X_{Fe_2O_3} \right] - 2X_{Al_2O_3} - 2fX_{Fe_2O_3}}{\sum X_{SiO_2} + 2X_{Al_2O_3} + f2X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + 2X_{P_2O_5}}$$

In der Formel entspricht  $X$  dem Gehalt Oxid in Mol-% und  $f$  einem Faktor, der das Verhältnis für  $Fe^{3+}$  in tetraedrischer Koordination angibt. Für die Berechnung wird angenommen, daß  $Fe^{3+}$  ausschließlich als Netzwerkbildner vorliegt ( $f=1$ ). Obwohl für die Herstellung der Modellgläser gepulverter Hämatit als Eisenkomponente verwendet wurde und sämtliche Schmelzvorgänge unter Luftatmosphäre ausgeführt wurden, muß man davon ausgehen, daß sich, je nach Zusammensetzung und Temperatur, ein bestimmtes  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  Verhältnis in den Gläsern einstellt. Das Vorliegen von  $Fe^{2+}$  wurde durch Mössbauermessungen am Modellglas MOD00 bestätigt, wo ein  $Fe^{2+}$ -Anteil von ca. 10 % ermittelt wurde (siehe Anhang). Um FeO in die Berechnung des NBO/T einbeziehen zu können, wurden für die Modellgläserzusammensetzungen bei vorgegebener Sauerstoffugazität, entsprechend dem Redoxpaar Hämatit/Magnetit, ein  $FeO/Fe_2O_3$ -Verhältnis berechnet (KRESS & CARMICHEAL [1991]). Die Berechnung erfolgte mit dem Programmpaket MELTS (GHIORSO et al. 1995).

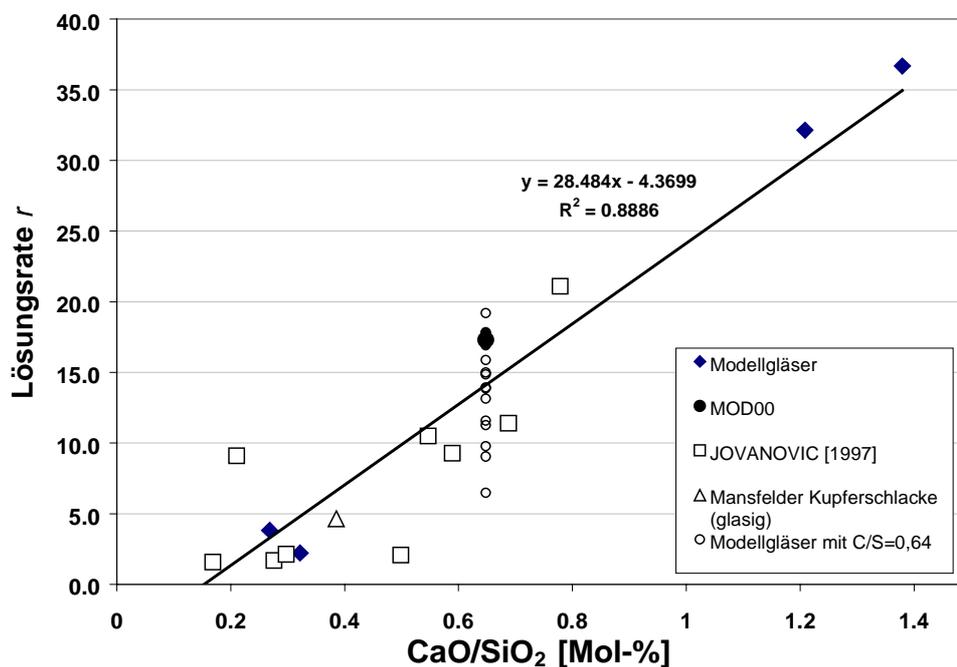


**Abb. 83** Abhängigkeit der Lösungsrate  $r$  vom Vernetzungsgrad. Zur Ermittlung von NBO/T wurde das Verhältnis  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  unter Annahme einer Sauerstoffugazität des Redoxpaares Hämatit/Magnetit (HM) berechnet.

Die Abb. 83 zeigt, daß der größte Teil der Modellgläser Korrosionsraten im Bereich zwischen  $9 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  und  $17 \mu\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$  aufweist. Der weitaus größte Einfluß auf die Korrosionsrate  $r$  resultiert durch die Variation von  $SiO_2$  bzw.  $CaO$ .

### 8.2.3 Gegenüberstellung von HTMV-Gläsern und Vergleichsgläsern

Nachdem sich bei den Modellgläsern herausstellte, daß der CaO-Gehalt die Lösungsrate erheblich beeinflusst, werden in der Darstellung Abb. 84 die Modellgläser, homogene Gläser der HTMV-Schlacken und technische Gläser (vgl. Tabelle 47) gegen das CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis aufgetragen. Es ergibt sich eine ausgeprägte lineare Abhängigkeit der Lösungsrate vom CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis. Somit wird die Löslichkeitsrate der HTMV-Schlacken und Modellgläser im wesentlichen vom CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis bestimmt. Die Streuung ist auf unterschiedliche Gehalte der restlichen Oxidkomponenten in den Schlacken zurückzuführen, deren Einfluß offensichtlich bedeutend geringer ist. Dies läßt sich mit den Modellschlacken zeigen, die bei konstantem CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis um den Punkt MOD00 streuen.



**Abb. 84** Abhängigkeit der Lösungsrate  $r$  vom CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis für Modellgläser, homogene Schlackengläser und technische Gläsern

## 8.3 pH-stat. Titration

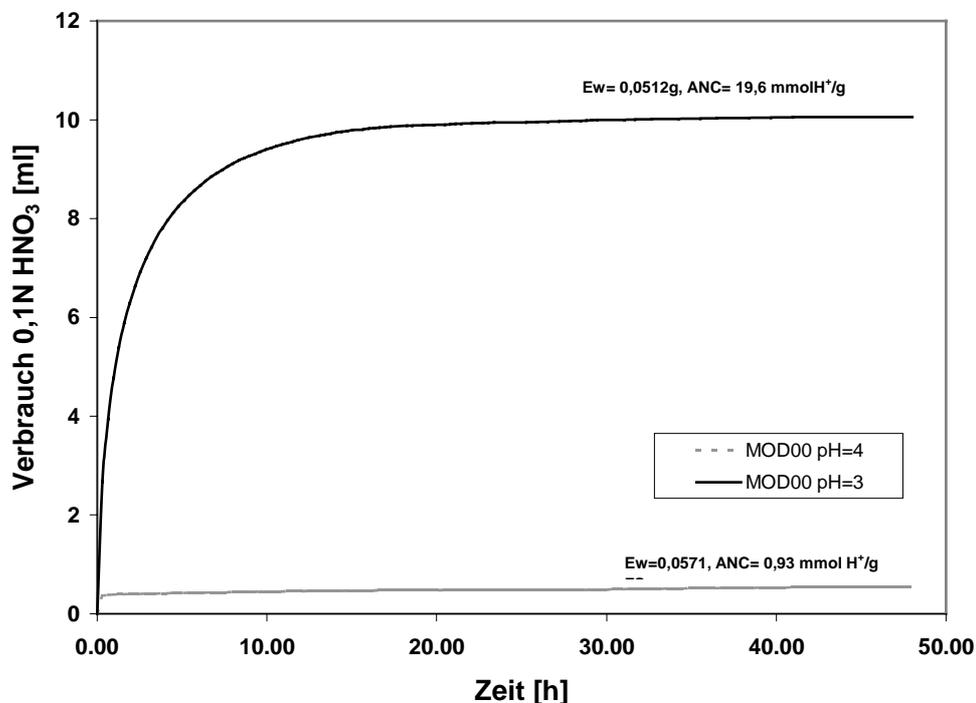
### 8.3.1 Bedingungen und Reproduzierbarkeit der Messung

Die pH<sub>stat.</sub>-Titrationsen wurden unter der Annahme durchgeführt, daß alle pulverisierten Proben dasselbe Oberflächen-zu-Volumenverhältnis S/V besitzen. Für diese Annahme spricht, daß die Probenvorbereitung für alle Versuche gleich war und die Probenpulver eine nahezu identische Korngrößenverteilung aufweisen. Die Korngrößenverteilung wurde stichprobenartig an vier Glaspulvern bestimmt. Der mittlere Korndurchmesser  $d_{50\%}$  liegt zwischen 3 µm und 3,5 µm. Mit einer Dichte von 2,8 g/cm<sup>3</sup>, einem mittleren Korndurchmesser von 3,5 µm und einem Lösungsmittelvolumen von 50 ml ergibt sich ein geschätztes Oberflächen-zu-Volumenverhältnis von  $S/V=6,7 \text{ cm}^{-1}$ . Die Reproduzierbarkeit

der  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationen wurde durch mehrere Vergleichsmessungen am Modellglas MOD00 überprüft. Für die Säureneutralisationskapazität  $\text{ANC}_{48\text{h}}$  ergibt sich eine Standardabweichung bei  $\pm 7\%$  (Versuchszeit  $t = 48\text{h}$  bei  $\text{pH} = 3$ ). Der mittlere Fehler der Analyse von den gelösten Elementen mit ICP-OES liegt bei  $\pm 5\%$ .

### 8.3.2 Auflösung von Gläsern

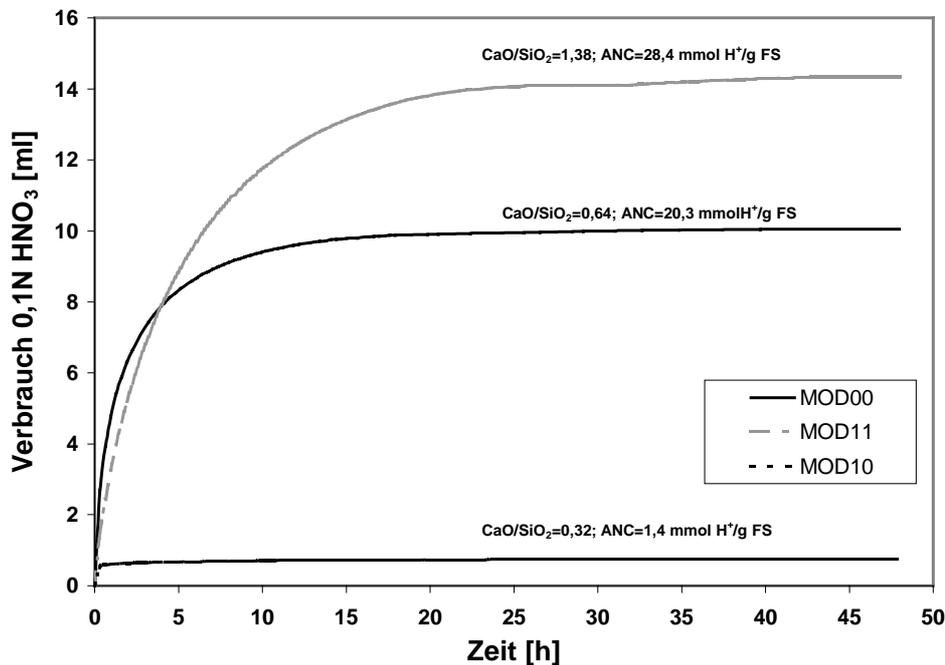
Die Abb. 85 zeigt den Verlauf einer  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titration des Glases MOD00 bei einem  $\text{pH}$ -Wert von  $\text{pH}=3$  und  $\text{pH}=4$ . Aufgetragen ist der Verlauf des  $\text{pH}$ -Wertes und der Säureverbrauch (0,1 N  $\text{HNO}_3$ ) in ml. Aus dem Säureverbrauch und der Einwaage des Feststoffes läßt sich die Säureneutralisationskapazität ANC (Acid Neutralization Capacity) ermitteln. Sie gibt den Verbrauch von  $\text{H}^+$  pro kg Feststoff in mol/kg an.



**Abb. 85**  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Titrationskurve: Zeitabhängigkeit des Verbrauchs von 0,1N für Modellglas MOD00 bei  $\text{pH} = 3$  und  $\text{pH} = 4$ . Die Darstellung zeigt den erheblichen Rückgang der Reaktivität bei der Erhöhung des  $\text{pH}$ -Wertes von  $\text{pH} = 3$  auf  $\text{pH} = 4$ .

Nach 48h wurde die Titration beendet und die Konzentration der gelösten Elemente wurde mittels ICP-OES bestimmt. In der Lösung wurden überhöhte Kaliumgehalte gemessen. Sie liegen viermal so hoch wie in der aufgegebenen Menge Feststoff. Der hohe Kaliumgehalt ist auf die Diffusion des Elektrolyts der  $\text{pH}$ -Einstabmesskette (gesättigte KCl) durch das Diaphragma in die Lösung zurückzuführen. Der Vergleich der  $\text{Na}^+$ -Konzentration in Lösung mit der Ausgangskonzentration im Feststoff kann als ein Maß für die umgesetzte Menge Glas in Gew-% genommen werden. Bei einem  $\text{pH}$ -Wert von  $\text{pH} = 3$  werden 100 % des Glases MOD00 aufgelöst. Wie in Abb. 85 zu sehen, ist die Reaktion bereits nach 10 Stunden beendet und der Säureverbrauch bzw. der ANC hat einen Sättigungswert erreicht. Bei einem  $\text{pH}$ -Wert

von pH=4 verläuft die Reaktion wesentlich langsamer und nach 48h sind lediglich ca. 10 Gew-% der Glasprobe gelöst (vgl. Tabelle 48).



**Abb. 86**  $pH_{stat}$ . Titrationskurven bei  $pH=3$  der Modellgläser MOD00 ( $SiO_2$  48 Mol-%), MOD10 ( $SiO_2$  65 Mol-%) und MOD11 ( $SiO_2$  30 Mol-%). Man erkennt, wie mit der Zunahme des  $SiO_2$ -Gehaltes von 48 Mol-% auf 65 Mol-% die Auflösung des Glases um ein Vielfaches verlangsamt wird.

**Tabelle 48** Anteile der in Lösung gegangenen Oxide im Vergleich zur Zusammensetzung des eingewogenen Feststoffes der Modellgläser (Anteile in Gew-%)

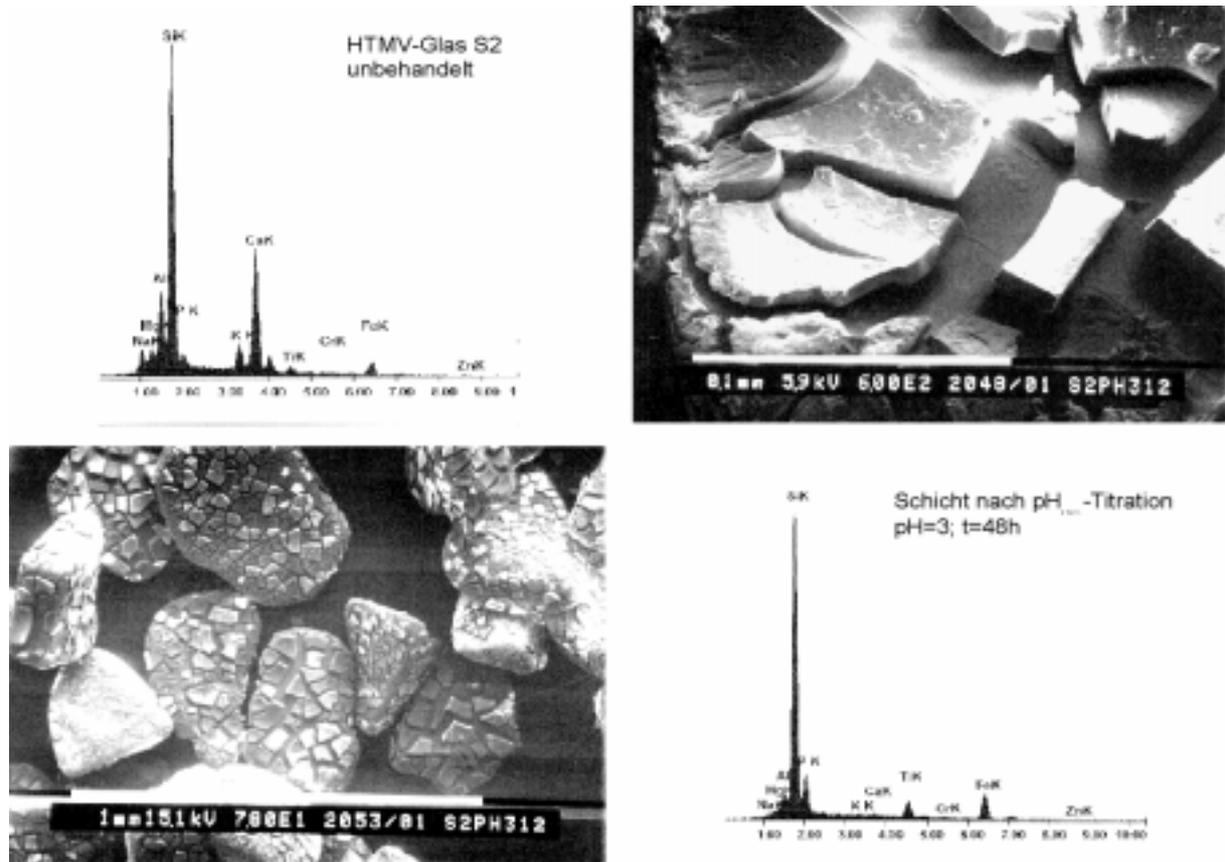
Probe	pH	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ANC [mmol H <sup>+</sup> /g FS]
MOD00	3	98%	100%	84%	77%	84%	46%	20.3
MOD00	4	8%	5%	2%	3%	4%	1%	0.9
Mod 10	3	8%	3%	1%	1%	3%	2%	1.4
Mod 11	3	100%	100%	98%	100%	96%	87%	28.4
Mod 12	3	100%	100%	98%	92%	91%	48%	24.5
Mod 13	3	11%	5%	4%	1%	6%	3%	1.9

Die Erhöhung des  $SiO_2$ -Gehaltes der Gläser führt zu einer erheblichen Verbesserung der Säurebeständigkeit. Der Säureverbrauch sinkt um ein Vielfaches bei der Erhöhung des  $SiO_2$ -Gehaltes von 30 auf 65 Mol-% (vgl. Abb. 86 und Tabelle 48).

Es wurde beobachtet, daß auch nach vollständiger Glasauflösung ( $Na_2O$  ist Leitelement) im Fall vom Modellglas MOD00, bei  $pH = 3$  nur ca. 50 Gew-%  $Fe_2O_3$  und 80 Gew-%  $SiO_2$  gelöst werden. Dies deutet auf sekundäre Fällungsreaktionen bei der Glasauflösung hin. In der Tat kann nach der  $pH_{stat}$ -Titration von HTMV-Schlacken, bei der Körner mit einem

## 8. Hydrolytisches Verhalten

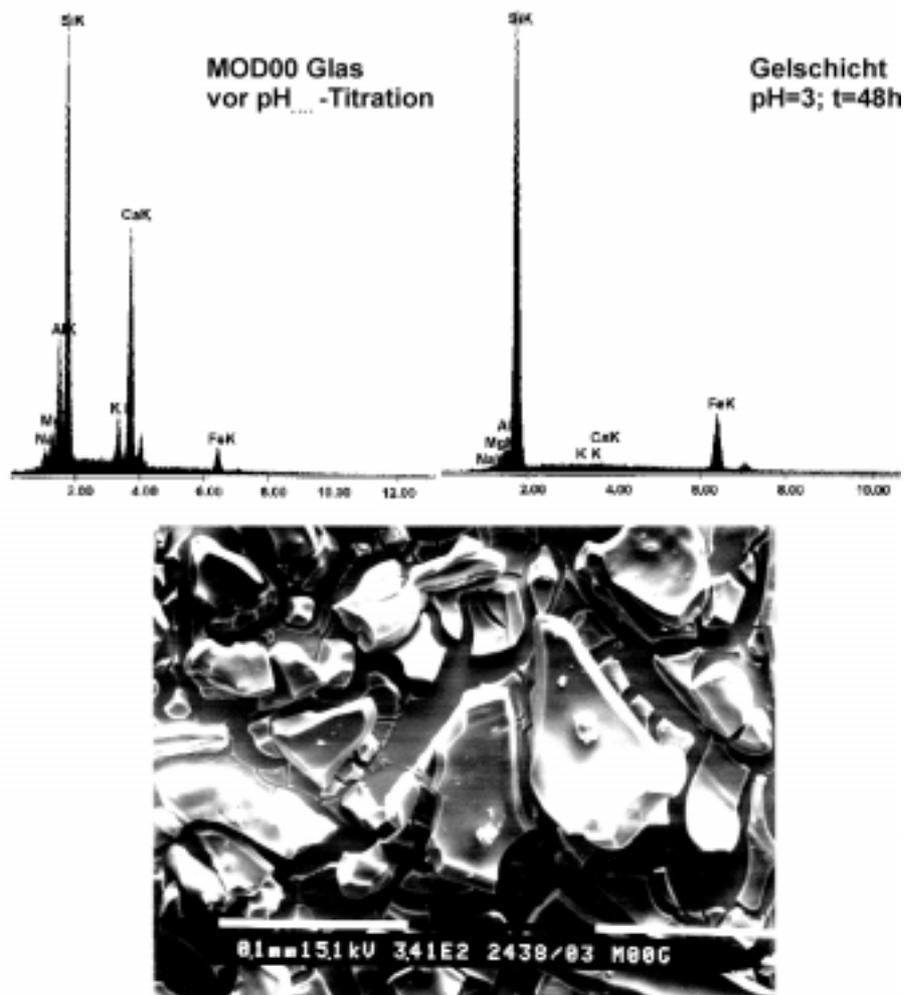
Durchmessers von 250  $\mu\text{m}$  eingesetzt wurden, eine amorphe Schicht auf den getrockneten Kornoberflächen registriert werden. Diese Schicht besteht hauptsächlich aus den Elementen Si, Fe, P und Ti (s. Abb. 87). Beim Modellglas MOD00 besteht die Schicht aus Si und Fe (s. Abb. 88). Die Zusammensetzung des darunterliegenden Glases hat sich gegenüber dem Ausgangsglas nicht geändert. In Tabelle 49 und Tabelle 50 ist die Zusammensetzung der so untersuchten Gläser und der Chemismus der gebildeten amorphen Schichten gegenübergestellt.



**Abb. 87** Körner des Glases S2 nach der Behandlung bei  $\text{pH}=3$  für  $t=48\text{h}$ . Gezeigt sind die EDX-Spektren des Ausgangsglases und der sich bildenden Schicht. Die chemische Analyse ergab, daß die Zusammensetzung des Glases unterhalb der Schicht der Ausgangszusammensetzung entspricht.

**Tabelle 49** Glaszusammensetzungen von Schlacke S2 ( $KG=250\mu\text{m}$ ) vor und nach der  $pH_{\text{stat}}$ -Titration bei  $pH=3$  mit  $0,1N HNO_3$  für  $t=48h$

Gew-%	HTMV-Glas	Glas $pH=3, t=48h$	Schicht $pH=3, t=48h$
$Na_2O$	3.35%	3.06%	0.24%
$MgO$	2.46%	2.46%	0.80%
$Al_2O_3$	9.65%	9.25%	4.03%
$SiO_2$	45.27%	46.33%	58.14%
$P_2O_5$	2.87%	3.21%	14.22%
$K_2O$	4.17%	4.12%	0.00%
$CaO$	23.23%	22.32%	0.32%
$TiO_2$	1.03%	1.21%	4.73%
$Cr_2O_3$	0.22%	0.24%	0.26%
$Fe_2O_3$	5.55%	6.44%	17.25%
$ZnO$	1.79%	1.36%	0.00%



**Abb. 88** EDX-Spektren und Schichtbildung bei Modellglas MOD00, nach der Behandlung mit  $0,1N HNO_3$  bei  $pH=3$  für  $t=48h$ .

**Tabelle 50** Zusammensetzung vom Ausgangsglas und der bei pH=3 gebildeten Schicht von Modellglas MOD00

Gew-%	Glas	Schicht
Na <sub>2</sub> O	3,4%	0,3%
MgO	2,6%	1,0%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,4%	2,0%
SiO <sub>2</sub>	44,7%	73,2%
K <sub>2</sub> O	3,4%	0,1%
CaO	27,1%	0,4%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,4%	23,1%

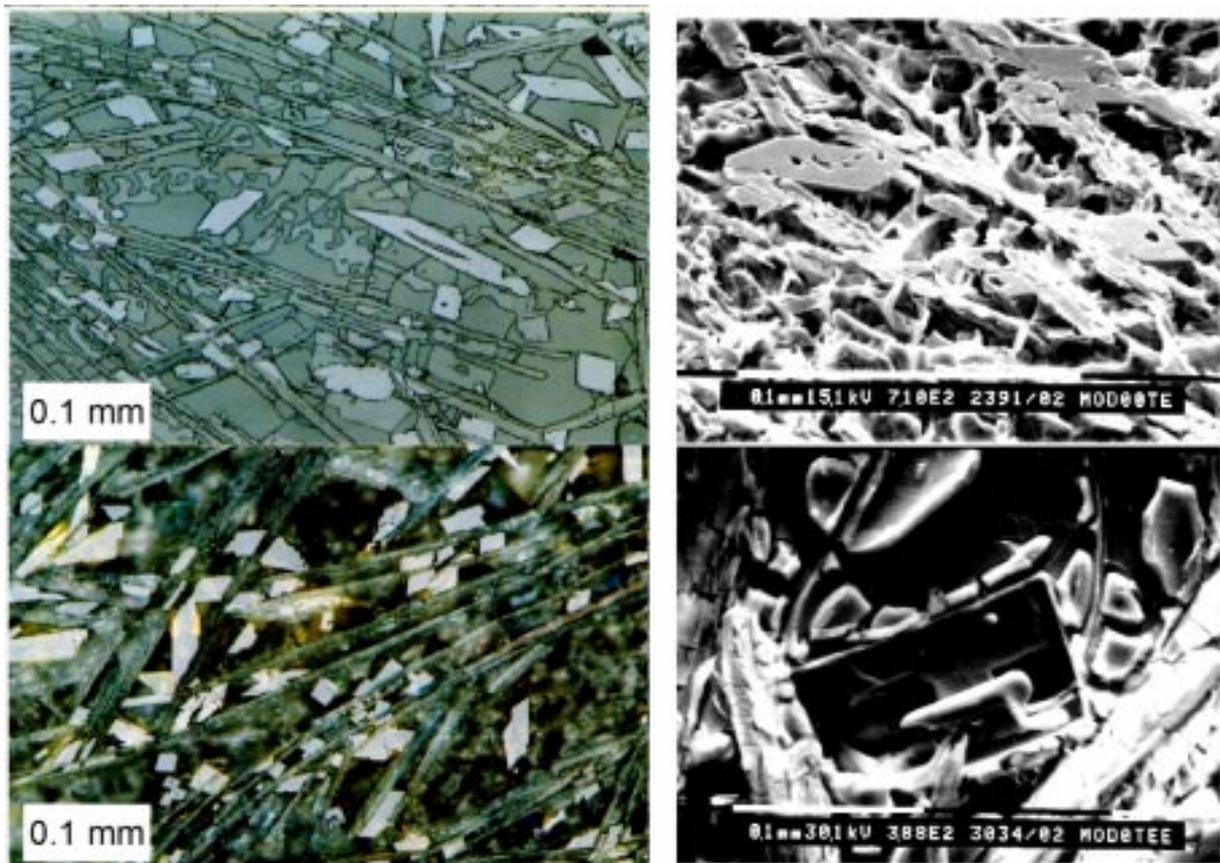
### 8.3.3 Kristallines Gefüge und Auflösung bei pH =3

#### 8.3.3.1 Beständigkeit von Glasmatrix und kristallinen Phasen

Die Abb. 89 zeigt das Gefüge des bei T = 1100°C getemperten Glases MOD00 im Anschliff. Das Bild wurde im Auflichtmodus aufgenommen. Das Gefüge zeigt Pyroxen, Wollastonit und Melilith in einer Glasmatrix. Der Schliff wurde für t = 48h bei pH = 3 behandelt. Im Bild darunter und in den REM-Aufnahmen ist derselbe Anschliff nach der Säurebehandlung abgebildet. Man erkennt, wie sich die Glasmatrix und die darin enthaltenen Melilith unter der Säureeinwirkung aufgelöst haben. Wollastonit und Pyroxen wurden nicht oder nur wenig angegriffen. Auf der Glasoberfläche bildet sich eine amorphe Schicht aus SiO<sub>2</sub> und Eisenoxid. Die "Abdrücke" von gelösten Kristallen (Abb. 89 unten rechts) zeigen, daß Melilith weit weniger beständig gegen die Auflösung durch Säure ist als die Glasphase. In weiteren pH<sub>stat.</sub> Experimenten kann dies bestätigt werden. So löst sich Melilith bei einem pH-Wert von pH=4 wesentlich rascher als das z.B. das Modellglas MOD00. Nach 48h bei pH4 sind ca. 8% Glas aber bereits über 80% des Meliliths gelöst. Auch bei pH=5 zeigt Melilith noch merkliche Löslichkeit und nach 48h sind ca. 20% des eingewogenen Meliliths gelöst. Die Daten der pH<sub>stat.</sub>-Titration des synthetischen Meliliths und des Glases MOD00, bei unterschiedlichen pH-Werten, zeigt die Tabelle 51.

**Tabelle 51** pH<sub>stat.</sub>-Titration von synthetisch hergestellten Melilith und von Modellglas MOD00 bei unterschiedlichen pH-Werten.

	Melilith syn.			MOG00 Glas	
	pH 5	pH 4	pH 3	pH 4	pH3
Einwaage [mg]	52,7	51,6	51,3	52,9	49,9
Verbrauch [ml]	1,60	7,92	12,03	0,46	10,17
ANC <sub>48h</sub> [mmolH <sup>+</sup> /g FS]	3,0	15,3	23,5	0,9	20,3
c(Na <sub>2</sub> O) <sub>sol</sub> /c(Na <sub>2</sub> O) <sub>FS</sub>	20%	84%	100%	9%	100%



**Abb. 89** Gefüge des bei  $T=1100^{\circ}\text{C}$  kristallisierten Modellglases MOD00 mit Pyroxen, Wollastonit und Melilith vor und nach der  $\text{pH}_{\text{stat.}}$ -Titration bei einem  $\text{pH}$ -Wert von  $\text{pH}=3$  für  $t=12\text{h}$ . Links Auflichtmikroskopie vor und nach der Behandlung. Rechts: REM-Aufnahme des Anschliffes nach der  $\text{pH}_{\text{stat.}}$ -Titration mit  $\text{HNO}_3$ . Im unteren REM-Bild erkennt man den Abdruck eines Melilithkristalls, der aus der Glasmatrix herausgelöst wurde.

### 8.3.3.2 Mobilisierung von Chrom und Zink bei $\text{pH}=3$

Welche Auswirkungen die Bildung eines kristallinen Gefüges auf die hydrolytische Beständigkeit und die Freisetzung von Schadstoffen haben kann, wird in den  $\text{pH}_{\text{stat.}}$  Versuchen mit kristallisierten chrom- und zinkhaltigen Gläsern überprüft. Die Gefüge der ausgelagerten Gläser wurden bereits im Kapitel 7.3 abgebildet. Aus den Daten der Tabelle 52 wird ersichtlich, daß nach der Behandlung der kristallisierten chromhaltigen Gläser deutlich weniger Chrom gelöst wurde als beim homogenen Glas. In der Tabelle sind die gemessenen Chromgehalte, bezogen auf die Ausgangskonzentration im Feststoff aufgelistet. Nimmt man  $\text{Na}^+$  als Leitelement für die Glasauflösung, erkennt man, daß für das homogene Glas HCR mit einem Chromgehalt von 0,75 Gew-% keine vollständige Auflösung erfolgt ist.

Anders als beim chromhaltigen Glas hat die Bildung eines kristallinen Gefüges bei den zinkhaltigen Gläsern keinen Einfluß auf die Löslichkeit von Zink. Obwohl nur ca. 70 % des bei  $1050^{\circ}\text{C}$  kristallisierten Glases gelöst werden, ist das gesamte Zinkinventar in Lösung gegangen. Bei HZN befinden sich nach 48 Stunden nur 86% der theoretisch möglichen Menge in Lösung, was auf die Bildung von Eisen-Zink-Spinell ( $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , vgl. Abb. 74) zurückgeführt werden kann (s. Werte Tabelle 53).

## 8. Hydrolytisches Verhalten

Die geringere Löslichkeit von Chrom begründet sich darin, daß Chrom in Pyroxen angereichert wird, welches gegen den Angriff von Säuren resistent ist. Dies zeigt die Abb. 89 eindrucksvoll. Im Gegensatz dazu wird Zink im Melilith gebunden, der eine sehr geringe Säureresistenz aufweist. Auf die geringe hydrolytische Beständigkeit des Meliliths wurde bereits in Abschnitt 8.3.3.1 eingegangen. Somit wirkt sich die Ausbildung eines kristallinen Gefüges mit Melilith negativ auf die resultierenden hydrolytischen Eigenschaften und die Mobilisierung von Schadstoffen aus.

**Tabelle 52** Gläser mit Chrom: Elementgehalte nach der  $pH_{stat}$ -Titration des homogenen und des bei  $1137^{\circ}\text{C}$  kristallisierten Glases.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
<b>HCR-Glas</b>	20%	55%	55%	43%	27%	66%	71%
<b>MCR Glas</b>	31%	90%	88%	71%	41%	100%	100%
<b>NCR Glas</b>	48%	96%	100%	86%	65%	100%	100%
<b>HCR (<math>1137^{\circ}\text{C}, 47\text{h}</math>)</b>	11%	48%	45%	35%	8%	59%	90%
<b>MCR (<math>1137^{\circ}\text{C}, 47\text{h}</math>)</b>	13%	50%	37%	34%	5%	65%	67%
<b>NCR (<math>1137^{\circ}\text{C}</math>)</b>	17%	52%	41%	36%	24%	73%	69%

**Tabelle 53** Gläser mit Zink: Elementgehalte nach der  $pH_{stat}$ -Titration des homogenen und des bei  $1050^{\circ}\text{C}$  kristallisierten Glases.

	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{O}$
<b>HZN Glas</b>	51%	92%	94%	88%	100%	100%	100%
<b>MZN Glas</b>	48%	90%	90%	85%	100%	100%	100%
<b>NZN Glas</b>	48%	92%	93%	87%	100%	100%	100%
<b>NZN (<math>1050^{\circ}\text{C}, 15\text{h}</math>)</b>	27%	67%	40%	49%	100%	88%	73%
<b>MZN (<math>1050^{\circ}\text{C}, 15\text{h}</math>)</b>	25%	78%	41%	60%	100%	92%	74%
<b>HZN (<math>1050^{\circ}\text{C}, 15\text{h}</math>)</b>	29%	51%	38%	62%	86%	90%	71%

### 8.3.4 Schlußfolgerung

Die  $pH_{stat}$ -Titration als eine Methode zur Untersuchung von Abfallstoffen und Bodenproben wurde von OBERMANN & KREMER [1993] beschrieben. In Sickerwässern von Industrie- und Hausmülldeponien können pH-Werte zwischen  $\text{pH} = 5$  und  $\text{pH} = 4$  erreicht werden (SCHOER & FOERSTNER [1987]). In nichtlandwirtschaftlich genutzten Böden kann durch die zunehmende Versauerung des Regens die Porenlösung pH-Werte von  $\text{pH} = 4$  erreichen. Als "Worst-Case-pH-Wert" wird daher von OBERMANN & KREMER [1993] ein pH-Wert von  $\text{pH} = 4$  definiert.

Um die Reaktion zu beschleunigen und damit die Versuchzeiten zu verkürzen in dieser Arbeit unter verschärften Bedingungen bei einem pH-Wert von  $\text{pH} = 3$ . Eine  $pH_{stat}$ -Titration unter alkalischen Bedingungen wurde nicht durchgeführt. Anders als in den von OBERMANN & KREMER [1993] beschriebenen  $pH_{stat}$ -Titrationsen wurden in dieser Arbeit keine

Schüttelversuche durchgeführt, sondern zur besseren Durchmischung wurden die Suspensionen aus Wasser und gepulverter Probe gerührt.

Aus dem Säureverbrauch wird die Säureneutralisationskapazität nach 48 Stunden ( $ANC_{48h}$ ) bestimmt. Sie gibt den Verbrauch von  $H^+$  an, der pro Gramm Feststoff benötigt wird damit der vorgegebene pH-Wert eingehalten wird. Sie ist abhängig vom Chemismus der Probe und ergibt sich bei konstanten Versuchsbedingung aus der Summe

$$H^+(\text{Total}) = H^+(\text{Verbrauch der Glasauflösung}) + H^+(\text{Verbrauch für Sekundärreaktionen})$$

Wieviel  $H^+$  für eine der beiden Reaktionen verbraucht wird läßt sich nicht bestimmen, da der genaue Glasauflösungsmechanismus und die auftretenden Sekundärreaktionen nicht bekannt sind. Somit läßt sich aus der Säureneutralisationskapazität die Glasauflösung bzw. Auslaugung nicht quantitativ bestimmen. Sie läßt aber Rückschlüsse auf den Reaktionsfortschritt zu und sie ist ein Maß für die Pufferkapazität eines Reststoffes. Die Experimente zeigen, daß Natrium als Leitelement für den Fortschritt der Glasauflösung genommen werden kann. Natrium geht leicht in Lösung und wird durch Sekundärreaktionen nicht verbraucht.

Auch bei vollständiger Glasauflösung werden andere Hauptelemente des Glasnetzwerkes nicht vollständig gelöst. Dies deutet auf die Bildung einer Gelschicht hin. Diese Schichten konnten in Experimenten mit grobkörnigem Material nachgewiesen werden (s. Abb. 87 & Abb. 88). Sie bestehen überwiegend aus Silizium und Eisen, da für diese Elemente bei den vorgegebenen Bedingungen bereits Übersättigung eingetreten ist.

Die Glasauflösung verläuft bei einem pH-Wert von  $pH=4$  wesentlich langsamer. Im Gegensatz zum pH-Wert von  $pH=3$  wo das gesamte Glas nach  $t=48h$  glöst ist, wird bei  $pH=4$  nur ca 10% des Glases umgesetzt. Eine vergleichsweise hohe Säurebeständigkeit zeigen Gläser mit hohem  $SiO_2$ -Gehalt. Durch das Erzeugen eines kristallinen Gefüges durch thermische Nachbehandlung kann die Auslaugbeständigkeit eines Reststoffes verbessert werden, sofern kristalline Phasen entstehen, die

- Schadstoffe in die Struktur einbauen und
- beständig gegen den hydrolytischen Angriff sind.

Im Kapitel 7.3, wurde die Schadstoffverteilung auf kristalline Phasen am Beispiel von Zink und Chrom dargelegt. Chrom wird in die Struktur von Pyroxen und Zink in die von Melilith eingebunden. Aufgrund der guten Säurebeständigkeit der Pyroxene ist die Mobilisierung von Chrom bei  $pH=3$  in kristallinen Proben wesentlich geringer. Bezüglich der Zinklöslichkeit bringt die Kristallisation keine Verbesserung, denn, obwohl keine vollständige Glasauflösung erfolgt ist, werden 100% des ursprünglichen Zinkgehaltes gelöst. Der Grund hierfür liegt in der geringen hydrolytischen Beständigkeit von Melilithen. Die  $pH_{stat}$ -Titrations mit synthetischen Melilith zeigen, wie unbeständig das Mineral gegenüber dem Säureangriff ist. Weiterhin zeigen die  $pH_{stat}$ -Titrations, daß durch einen niedrigen CaO-Gehalt bzw. einen hohen  $SiO_2$ -Gehalt die Auslaugbeständigkeit eines Glases deutlich verbessert wird. Wie die Kristallisationsexperimente in Kapitel 7.2 zeigen, wird durch die Ausbildung eines

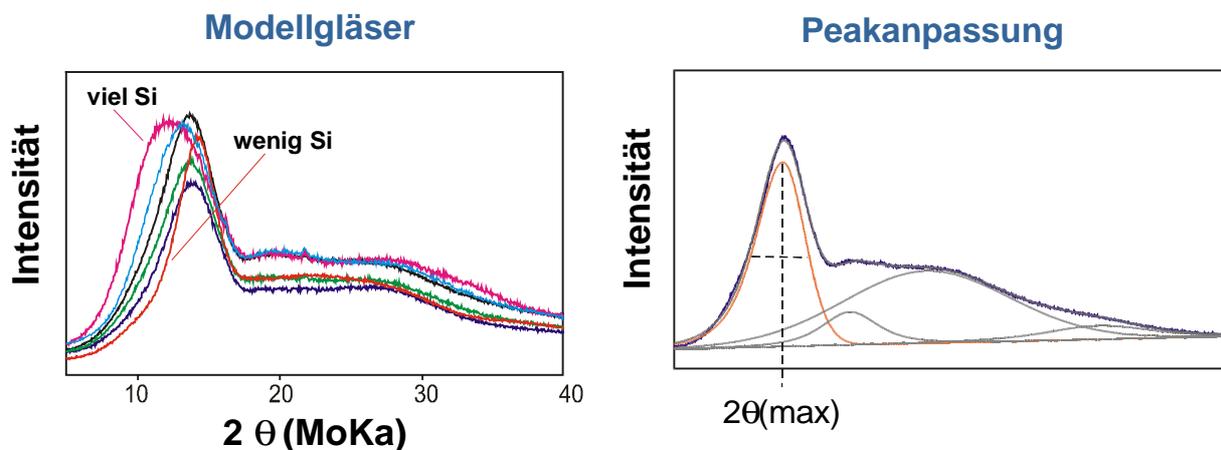
## 8. Hydrolytisches Verhalten

---

kristallinen Gefüges der CaO-Gehalt der Restschmelze erheblich gesenkt. Durch diese Zusammensetzungsänderung der Restglasmatrix resultiert eine Verbesserung ihrer hydrolytischen Beständigkeit.

## 9 Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

Mit Hilfe von Weitwinkelstreuexperimenten (WAXS) wird der Einfluß von Netzwerkeigenschaften auf die ersten Maxima der Streufunktionen in den Schlacken und Modellgläsern untersucht. Die Abb. 90 zeigt die gemessenen Streukurven für einige Modellgläser und ein Beispiel für deren Anpassung. Die Streukurven wurden mit einem Pulverdiffraktometer (Siemens D5000, Bragg-Brentano-Geometrie und Graphitsekundärmonochromator) aufgenommen, das auf einen Drehanodengenerator montiert war. Gemessen wurde mit einer Molybdänanode (Mo  $K\alpha$ ) bei einer Spannung  $U=45$  kV und einem Strom von  $I=300$  mA.



**Abb. 90** Streufunktion von Modellgläsern und Anpassung des ersten scharfen Diffraktionspeaks (first sharp diffraction peak FSDP).

Silikatischen Gläsern kann im Bereich der mittleren Strukturordnung eine Metrik zugeordnet werden, die von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Sie wird aus der Lage des sogenannten ersten scharfen Diffraktionspeaks (FSDP) hergeleitet. Der strukturelle Hintergrund des FSDP in Silikatgläsern kann nach ELLIOT [1991] wie folgt interpretiert werden:

Der FSDP wird separat von der Streufunktion betrachtet und als eine einzelne Fourierkomponente im reziproken Raum aufgefaßt, die von einer quasiperiodischen Korrelationsfunktion im Abstandsraum stammt und für den Bereich der mittleren Strukturordnung charakteristisch ist. Die Periodizität kann danach mit  $d=2\pi/s$  ( $s=4\pi\sin(\Theta)/\lambda$ ) abgeschätzt werden.

Aus dem asymmetrischen Peak des erweiterten Modells lassen sich drei Parameter herleiten, die charakteristisch für die Strukturen im Bereich der mittleren Strukturordnung (4 Å– 20 Å) sind, wenn der Peak singularär ist (MÜLLER [1993])

## 9. Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS)

---

$r=k/s$	r: typische Größe eines Konnexionspolyeders im Bereich der mittleren Strukturordnung, k ist ein experimenteller Faktor
$r/\Delta r$	Fluktuationsbereich von r
$l$	Korrelationslänge des Bereiches mittlerer Strukturordnung

Die Einzelheiten des Modells werden hier nicht weiter erörtert.

Nach der Vorstellung von MÜLLER [1993] besteht ein typisches Polyeder im Bereich der mittleren Strukturordnung der Größe r aus wenigen primären Koordinationspolyedern, wie z.B.  $\text{SiO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{BO}_4^-$  Tetraeder, in einer für die Zusammensetzung charakteristischen Topologie.

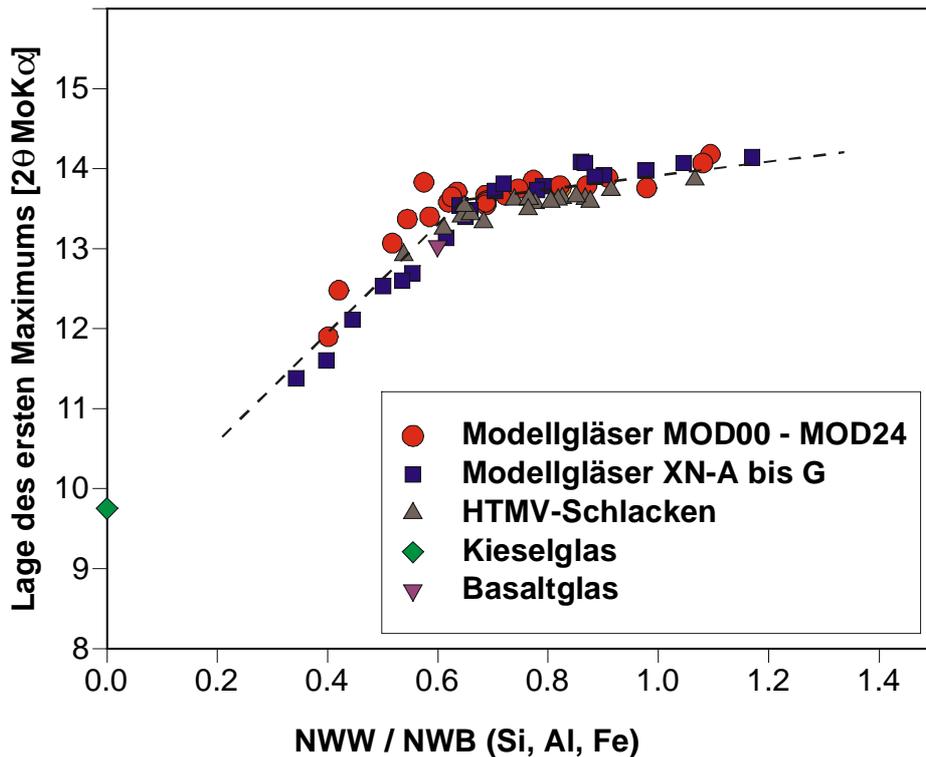
Für die formal netzwerkbildenden Zusammensetzungsbereiche setzt sich der FSDP aus bis zu drei Peaks zusammen, die durch Dekonvolution separiert werden können. Bei den formal nicht netzwerkbildenden Zusammensetzungen, wie die HTMV-Schlacken, aber auch Basaltgläser, läßt sich eine Anpassung mit mehr als einem Peak nicht rechtfertigen. Der angepaßte Peak kann durch seine Lage, die Halbwertsbreite und einen Asymmetriefaktor eindeutig beschrieben werden (GÖTTLICHER et al. [1998a], GÖTTLICHER et al. [1998b]). Werden die formal netzwerkbildenden Zusammensetzungsbereiche unterschritten, verschiebt sich der  $2\Theta$ -Wert des Maximums nur noch geringfügig zu höheren Werten mit steigendem Verhältnis von Netzwerkwandlern/Netzwerkbildnern. Es tritt dann generell nur noch ein Konnexionspolyeder auf und die Größenänderung wird mit weiterer Abnahme von  $\text{SiO}_2$  deutlich geringer. Dieser Zusammenhang ist in der Abb. 91 dargestellt. Die Peaklagen sind gegen das Atomverhältnis von Netzwerkwandlern zu Netzwerkbildnern aufgetragen. Dabei werden Al und Fe zu den Netzwerkbildnern gerechnet. Basaltglas weist ebenfalls nur ein Konnexionspolyeder auf, dessen Größe im Grenzbereich der Netzwerkbildung liegt.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Gläsern sind von ihren Zusammensetzungen und der sich daraus ergebenden Struktur abhängig. Deshalb wurde versucht die Lage des FSDPs mit Eigenschaften der Gläser zu korrelieren.

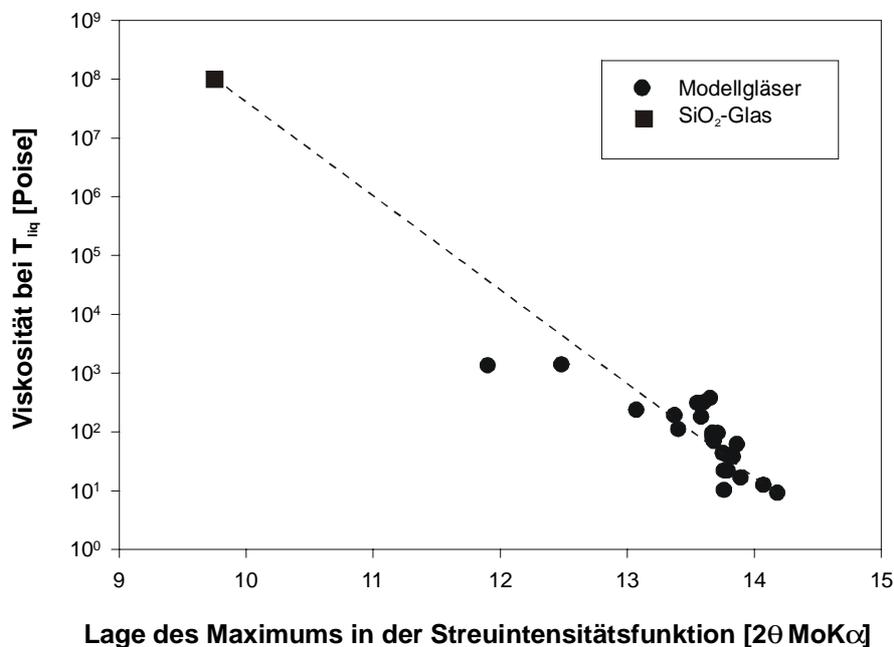
In Abb. 92 und Abb. 93 ist die Lage des FSDPs gegen die Viskosität bei Liquidustemperatur ( $T_{\text{liq.}}$ ) und die im Soxhletversuch ermittelte Lösungsrate der Modellgläser gegen die Lage des ersten scharfen Diffraktionspeaks aufgetragen. Zusätzlich zu den Viskositätswerten der Modellgläser ist die Viskosität von Kieselglas in Abb. 93 eingezeichnet. Eine angenommene Linearität zwischen Peaklage und Viskosität bei Liquidustemperatur gilt offensichtlich nur für den Zusammensetzungsbereich, in dem eine Netzwerkbildung nicht mehr möglich ist.

Der Verlauf der Lösungsraten läßt sich mit einer Exponentialfunktion beschreiben, wobei die Daten der netzwerkandelnden Proben weniger gut einbezogen werden. Sie weisen auch mehr als ein Maximum in der Streufunktion auf. Es ist angebracht, die beiden Bereiche voneinander zu trennen und die der nicht netzwerkbildenden Probe durch eine Gerade darzustellen.

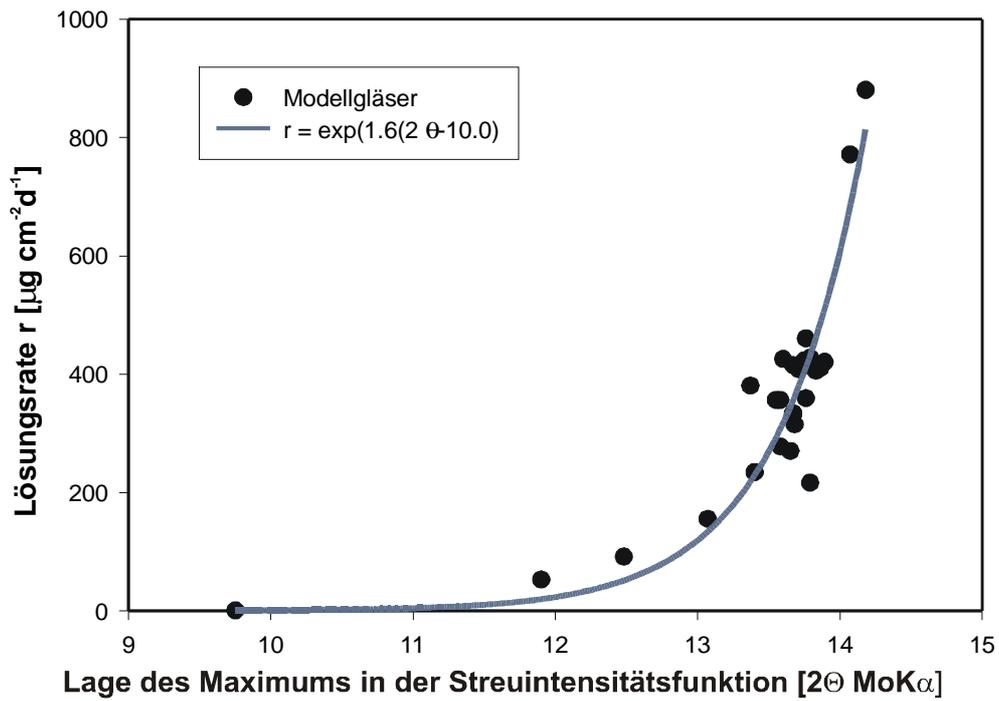
Durch die Verknüpfung von Strukturdaten der Gläsern mit der Viskosität bei Liquidustemperatur und der Lösungsrate ist zum ersten Mal gezeigt worden, daß die röntgenographische Analyse von Gläsern Aussagen über wichtige physikalische und chemische Eigenschaften erlaubt



**Abb. 91** Lage des ersten Maximums der Streufunktion für Modellgläser und HTMV-Schlackengläser in Abhängigkeit des Verhältnisses von Netzwerkformern (NWW) zu Netzwerkbildnern (NWB). Der Schnittpunkt der gestrichelten Geraden grenzt den netzwerkbildenden Bereich (links) ab, wobei hier nur die Lagen der Hauptmaxima eingetragen sind. Im rechten Bereich wird die Streukurve nur durch einen Peak beschrieben.



**Abb. 92** Viskosität bei Liquidustemperatur als Funktion der Lage des ersten Maximums der Streufunktion für die Modellgläser MOD



**Abb. 93** Im Soxhletversuch ermittelte Lösungsrate als Funktion der Lage des ersten Maximums der Streufunktion

## 10 Zusammenfassende Diskussion

Bei der Behandlung von Abfällen mit Hochtemperaturmüllverbrennungs- und Schmelzverfahren werden Schlacken mit dem Ziel erzeugt, die anfallenden Reststoffe möglichst vollständig der Wiederverwertung zuzuführen. Für die Wiederverwertung müssen für diese neue Art von Reststoffen Qualitätskriterien definiert werden, die sich an den Anforderungen des jeweiligen Anwendungsgebietes orientieren. Zur Entsorgung von radioaktiven Abfällen durch Verglasung, wurden bereits Methoden zur Bewertung und Sicherstellung der Qualität von Abfallglasprodukten erarbeitet (PENTINGHAUS [1987]). Generell werden in der Glastechnologie, zur Erzeugung von Gläsern mit spezifischen Eigenschaften, spezielle Rezepturen entwickelt und Produktionsverfahren angewendet. Ebenso können die Eigenschaften von Schlacken und silikatischen Schmelzen der HTMV-, Verglasungs- und Einschmelzverfahren durch die Zusammensetzung und die Prozessführung beeinflusst werden. Zu berücksichtigen sind hier insbesondere die Viskosität der Schmelze, die Redoxbedingungen in der Ofenatmosphäre und die Sauerstoffverfügbarkeit in der Schmelze, die Verweilzeit bei hohen Temperaturen, sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Reststoffe. Bei HTMV-Verfahren besteht die Möglichkeit durch die Kontrolle der Zusammensetzung und der Prozeßparameter die Schlackenqualität zu verbessern, wenn die Zusammenhänge von Chemismus, Prozeßparametern und den resultierenden Eigenschaften für diese Multikomponenten-Stoffsysteme besser bekannt sind. Unter diesen Gesichtspunkten wurden Untersuchungen an HTMV-Schlacken durchgeführt. Stellvertretend für HTMV-Produkte wurden Schlacken aus der Pilotanlage des Schwel-Brenn-Verfahrens der Fa. Siemens AG in Ulm-Wiblingen untersucht, die über einen Zeitraum von einem Jahren entnommen wurden. Die überwiegend glasigen Schlackengranulate wurden zur Homogenisierung erneut aufgeschmolzen ( $T > 1400^\circ\text{C}$ ) und ihre Zusammensetzungen und Eigenschaften ermittelt. Insgesamt wurden achtzehn Schlackenproben in die Untersuchung einbezogen. Es wurde ein Zusammensetzungsbereich bearbeitet, der durch die Untersuchung von 24 Modellgläsern erweitert wurde. Im Mittelpunkt der Untersuchung standen die thermischen Eigenschaften wie Liquidustemperatur, Viskosität und Transformations-temperatur und die Ermittlung der chemischen Eigenschaften und des Kristallisationsverhaltens der Schmelzen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Die Ergebnisse dieser Arbeit stellen einen ersten Schritt zu einem besseren Verständnis der Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Prozeßparametern und Schlackeneigenschaften dar. Die erarbeiteten Daten gestatten es, Schlackeneigenschaften durch Variation der Prozeßführung, Steuerung der Abfallzusammensetzung z. B. durch Zumischungen oder durch Nachbehandlungsverfahren zu optimieren.

### 10.1 Zusammensetzungsbereich der HTMV-Schlacken

Für die Untersuchungen wurden 18 Schmelzgranulatproben entnommen und deren Zusammensetzung analysiert. Die Granulate entstanden unter verschiedenen

Betriebsbedingungen. Aus den chemischen Analysen wurde ein Zusammensetzungsbereich bzgl. der wichtigsten oxidischen Komponenten ermittelt. HTMV-Schlacken bestehen überwiegend aus  $\text{SiO}_2$  (30 – 50 Gew-%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 Gew-%) und  $\text{CaO}$  (20 – 30 Gew-%). Im Vergleich mit Kulturböden (KLOKE-Liste) sind Schwermetalle in den HTMV-Schlacken um den Faktor 10 angereichert. Der Gesamtschwermetallgehalt liegt durchschnittlich bei 2 Gew-%, wobei  $\text{ZnO}$  mit durchschnittlich 1 Gew-% und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$  sowie  $\text{CuO}$  mit je 0,25 Gew-% den Hauptanteil des Schwermetallinventars bilden.

Der Chemismus der HTMV-Schlacken unterscheidet sich kaum von Zusammensetzungen der Aschen aus der konventionellen Müllverbrennung (Rostfeuerung  $T_{\text{Verbrennung}} \approx 1000^\circ\text{C}$ ). Durch die hohen Verbrennungstemperaturen weisen sie jedoch niedrigere Sulfat- und Chloridgehalte auf. Oft werden in der Literatur HTMV-Schlacken mit natürlich vorkommenden magmatischen Gesteinen verglichen. Ein Vergleich zeigt jedoch, daß sich hier erhebliche Unterschiede im Chemismus ergeben. Betrachtet man den  $\text{SiO}_2$ -Gehalt, so liegen sie im Bereich der ultrabasischen bis basischen Gesteine (Picrobasalt – Basalt). Im Kalzium-, Magnesium- und Eisengehalt ergeben sich jedoch große Unterschiede. Die HTMV-Schlacken enthalten im Gegensatz zu den magmatischen Gesteinen zwei bis dreimal so viel  $\text{CaO}$  und wesentlich weniger  $\text{MgO}$ . Somit ist ein Vergleich der beiden Stoffsysteme nicht zulässig. Auch in ihren Eigenschaften und im kristallinen Gefüge unterscheiden sich die HTMV-Schlacken deutlich von denen der natürlichen Gesteine.

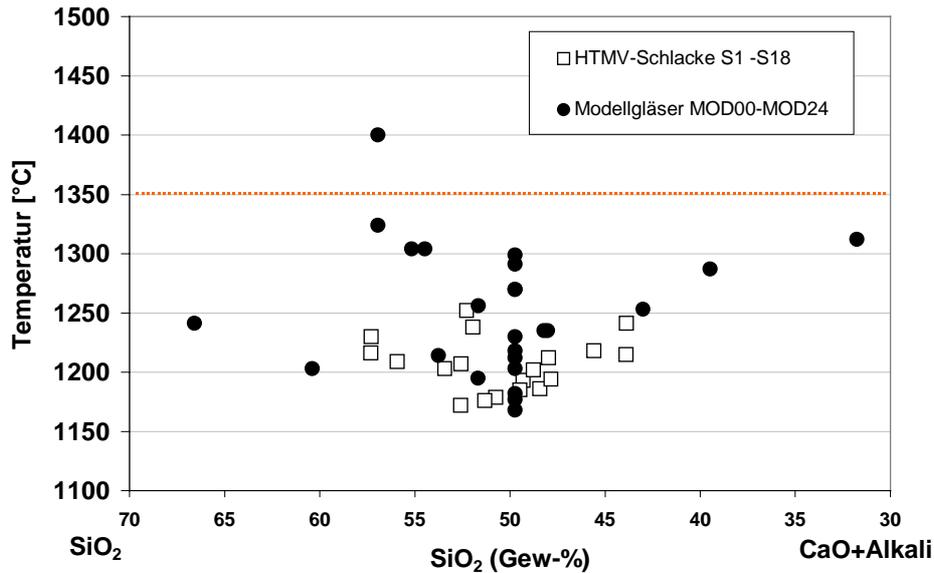
Vergleicht man die Zusammensetzung der HTMV-Schlacken mit der von Hochofenschlacken, so zeigen sie erhebliche Abweichungen im  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{CaO}$ - und im Alkaligehalt. Daraus ergeben sich große Unterschiede in den Eigenschaften und im auftretenden Phasenbestand nach der Kristallisation. Aufgrund ihres hohen Glasanteils könnten HTMV-Schlacken u. U. als latent hydraulische Bindemittel eingesetzt werden. Neben dem Glasanteil bestimmt aber auch der Chemismus die Reaktivität (TAYLOR [1990]) eines latent hydraulischen Bindemittels. Im Gegensatz zu Hochofenschlacken, deren Zusammensetzung in einem eingefahrenen Hochofen nur wenig variiert, zeigen HTMV-Schlacken wegen zeitlich sich ändernder Abfallzusammensetzungen Zeit doch recht deutliche Schwankungen in ihrem Chemismus. Gelingt es nicht, Schlacken über eine lange Zeit mit einheitlichem Chemismus zu erzeugen, so ist ihr uneingeschränkter Einsatz als latent hydraulischer Baustoff in Frage gestellt. Untersuchungen über die Eignung der von HTMV-Schlacken als latent hydraulisches Bindemittel und über den Einfluß der Zusammensetzung auf das Abbindeverhalten sind in dieser Arbeit nicht durchgeführt worden. Hier besteht noch Klärungsbedarf.

### 10.2 Thermische Eigenschaften

In der HTMV werden zunächst silikatische Schmelzen erzeugt, aus denen, wenn sie z. B. durch Eintropfen in Wasser rasch abgekühlt werden, ein glasiges Schlackengranulat erhalten wird. Über den Weg der schmelzflüssigen Phase kann bei niedriger Viskosität und ausreichender Verweilzeit eine vollständige Aufschmelzung und Homogenisierung in der Brenn- bzw. Schmelzkammer erfolgen. Voraussetzung hierfür ist, daß die Betriebstemperatur über der Schmelztemperatur der jeweiligen Schmelz- bzw. Schlackenzusammensetzung liegt

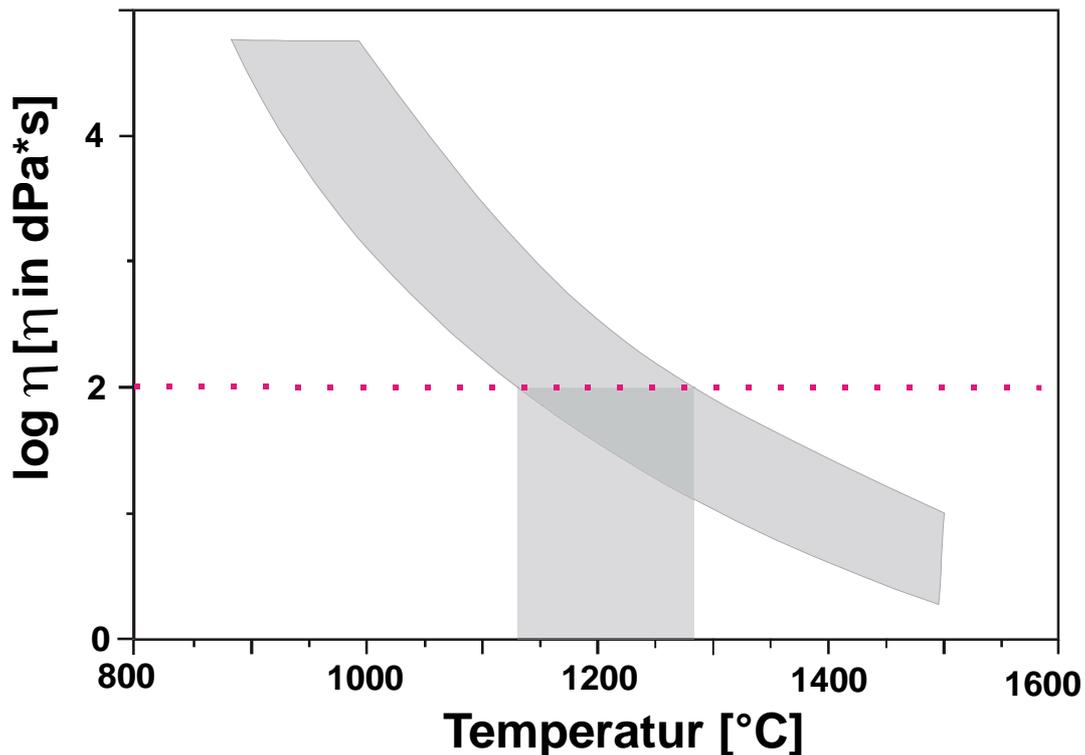
und die Viskosität der Schmelze hinreichend niedrig ist. Mit zunehmender Temperatur und abnehmender Viskosität wird die Reaktivität der silikatischen Schmelze erhöht, so daß eine vollständige Aufschmelzung und Homogenisierung realisiert werden kann. Eine hohe Reaktivität garantiert bei genügend langen Verweilzeiten die Aufschmelzung von hochschmelzenden Bestandteilen wie z. B. Keramiken. Ein Nachteil könnte in der Verkürzung der Ofenstandzeiten bestehen, da das Feuerfestmaterial der Ofenauskleidung aufgrund der niedrigen Viskosität und erhöhten Reaktivität einem höheren Verschleiß durch Infiltration und Abschmelzung unterliegt (SALMANG & SCHOLZE [1983b]). Dieser Nachteil kann durch eine Ofenkonstruktion mit steilen thermischen Gradienten in der Ofenkeramik vermieden bzw. drastisch reduziert werden. Von den Schlacken und Modellgläsern wurden die Liquidustemperaturen und die Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung ermittelt.

Die Liquidustemperaturen wurden dynamisch in einer Hochtemperatur-DSC an kristallisierten Gläsern ermittelt. Für die untersuchten HTMV-Schlacken liegen sie in einem engen Temperaturintervall zwischen 1170°C und 1252°C, wobei die Zusammensetzung mit dem höchsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt auch die höchste Liquidustemperatur aufweist. Die Modellgläser liegen mit ihren Liquidustemperaturen in einem Intervall zwischen 1195°C und 1400°C. Modellgläser mit wenigen Komponenten zeigen dabei die höchsten Liquidustemperaturen. Mit Hilfe der Modellgläser konnte der Einfluß einzelner Oxidkomponenten auf die Liquidustemperatur ermittelt werden (s. Tabelle 54). Die Liquidustemperaturen der Schlacken und Modellgläser des untersuchten Zusammensetzungsbereiches liegen deutlich unterhalb von T = 1300° und somit unterhalb der Betriebstemperatur z.B. des Siemens-Schwel-Brenn-Verfahrens (T<sub>Betrieb</sub> = 1350°C). Auch für nachträgliche Aufschmelzverfahren muß mindestens eine Temperatur von 1300°C oder höher erreichbar sein, um die vollständige Aufschmelzung zu ermöglichen. Aus wirtschaftlichen und verfahrenstechnischen Gesichtspunkten kann eine Aufschmelzung bei höheren Betriebstemperaturen angebracht sein, um die vollständige Auflösung aller Bestandteile bei möglichst geringer Verweilzeit zu ermöglichen. In der folgenden Abbildung ist die Liquidustemperatur der Schlacken und Modellgläser mit ansteigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt aufgetragen, wobei eine Betriebstemperatur des S-S-B-Verfahrens von T = 1350°C gekennzeichnet ist. Grundlage hierfür ist das abgewandelte quarternären System in Abb. 96, wobei der Blick auf die Seite CaO+Alkali - SiO<sub>2</sub> in Richtung Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geht.



**Abb. 94** Liquidustemperaturen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der untersuchten Siemens-Schmel-Brenn-Schlacken und der Modellgläser.

Die rheologischen Eigenschaften wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Chemismus untersucht. Die Bestimmung erfolgte mit einem Rotationsviskosimeter im Temperaturbereich zwischen 1450°C und 1000°C. Aus den Meßwerten wurden die Faktoren der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (VFT) zur Berechnung des Viskositätsverlaufes ermittelt. Damit eine optimale Durchmischung und Aufschmelzung gewährleistet ist, muß die Betriebstemperatur oberhalb der Gießtemperatur ( $\log \eta = 2$  bzw.  $\eta = 100 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ ) liegen. Dies ist bei einer Temperatur oberhalb von  $T = 1300^\circ\text{C}$  sowohl für die Schlacken, als auch für die Modellgläser im untersuchten Zusammensetzungsbereich der Fall vgl. Abb. 95. Ausnahmen bilden die Modellgläser mit hohem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt (53 Gew-% und 62 Gew-%). Durch die Viskositätsmessungen an den Schmelzen der Modellgläser konnte der Einfluß einzelner Oxidkomponenten auf die Viskosität ermittelt werden (Tabelle 54). Ein linearer Zusammenhang ergibt sich, wenn das Verhältnis von Netzbildnern und Netzwirkwandlern  $V_r$  gegen  $\log \eta$  aufgetragen wird (vgl. Abb. 36) Die Viskositätsmessungen wurden unter oxidierenden Bedingungen durchgeführt (Luft statisch). Die Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie zeigen, daß im Glas der größte Teil des Eisens als dreiwertiges Eisen vorliegt. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die Zugabe von Eisenoxid in den Modellgläsern stets eine Viskositätserniedrigung bewirkt.



**Abb. 95** Viskositätsbereich der untersuchten Schlacken und Modellgläser zwischen  $T=900^{\circ}\text{C}$  und  $T=1500^{\circ}\text{C}$ . Eingezeichnet ist der Temperaturbereich in dem die Gießtemperatur mit  $\log \eta=2$  ( $\eta=100 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ ) unterschritten wird und somit eine gute Homogenisierung der Schmelze erreicht werden kann.

Bei der Darstellung des Viskositätsverlaufs unterhalb von  $1100^{\circ}\text{C}$  handelt es sich um die mit der VFT-Gleichung extrapolierten Werte. Da es sich bei der hier angewendeten Methode um ein statisches Meßverfahren handelt wurde unterhalb von  $1150^{\circ}\text{C}$  Kristallisation beobachtet. Bei kontinuierlicher Abkühlung kann die Kristallisation unterbunden werden oder sie tritt erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen auf.

Eine weitere wichtige und charakteristische Größe von Gläsern, die speziell bei der Verarbeitung und Kühlung von Gläsern eine Rolle spielt, ist ihre Transformationstemperatur  $T_g$ . Im Transformationsbereich erfolgt der Übergang von der unterkühlten Schmelze in den amorphen Festkörper. Bei der Kühlung von Glasformkörpern muß dieser Bereich besonders langsam durchfahren werden, damit Spannungen im Glas abgebaut werden können. Der Transformationsbereich wird definitionsgemäß von der *oberen* ( $\log \eta = 12$ ) und *unteren* ( $\log \eta = 13,5$ ) *Kühltemperatur* (Annealing Point) begrenzt.  $T_g$  ist eine für die Glaszusammensetzung charakteristische Größe. Mit Hilfe der Beziehung  $T_g/T_s \approx 2/3$  (KAUZMANN [1943]) kann bei Kenntnis von  $T_g$  die Schmelztemperatur der Schlacken abgeschätzt werden. Für die untersuchten HTMV-Schlacken wurde die Transformationstemperatur mit Hilfe von DSC-Messungen bestimmt. Er liegt zwischen  $T_g = 709^{\circ}\text{C}$  und  $T_g = 647^{\circ}\text{C}$ . Im Vergleich dazu, hat ein technisches Borosilikatglas Duran 50 eine Transformationstemperatur von  $T_g = 530^{\circ}\text{C}$ . Mit Hilfe der Modellgläser wurde der Einfluß der Zusammensetzung auf die Transformationstemperatur untersucht. Wie sich die Zugabe einzelner Oxide auf  $T_g$  auswirkt, ist in der nachfolgenden Tabelle schematisch zusammengefaßt.

**Tabelle 54** Wirkung der Zugabe einzelner Oxidkomponenten auf die Eigenschaften von Schmelzen und Gläsern der HTMV.

Oxid	T <sub>g</sub>	T <sub>liq.</sub>	Viskosität	Lösungsrate Soxhlet	ANC
SiO <sub>2</sub>	+	-	+	+	-
CaO	-	+	-	-	+
MgO	gering	+	-	-	+
Na <sub>2</sub> O	-	-	-	-	+
K <sub>2</sub> O	gering	+	gering		+
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	-	+	-+	+
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+	-	+	-+	

### 10.3 Kristallisation

Die Bildung einer Glaskeramik kann für die Verwertung von HTMV-Schlacken entscheidende Verbesserungen bewirken. Ein kristallines Gefüge kann die mechanische Festigkeit erhöhen. Durch die Bildung von hydrolytisch beständigeren Mineralphasen wird die hydrolytische Beständigkeit verbessert. In isothermen Heizexperimenten konnte der kristalline Phasenbestand, der bei der Entglasung der Schlacken entsteht, identifiziert werden. Die kristallinen Hauptphasen sind:

- Melilith (Ca,Na)<sub>2</sub>(Mg,Zn,Fe,Al)[AlSiO<sub>7</sub>]
- Pyroxen Ca(Mg,Fe,Al)(Al,SiO<sub>6</sub>)
- Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>)

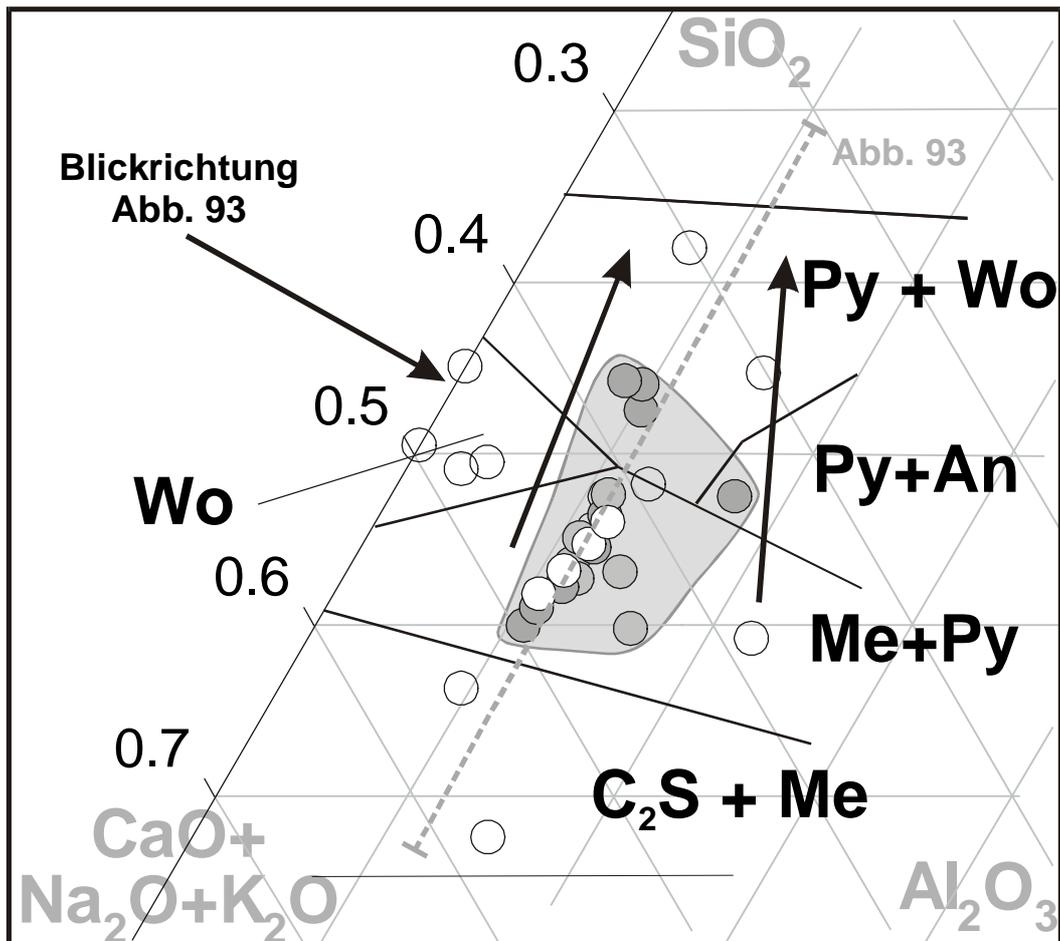
Spinell (überwiegend als Chromit FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) und Whitlockit (Ca<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sind Nebenphasen und sie konnten mit einem Gehalt von ca. 1-2 Vol-% nur mit REM und POL-MIK eindeutig nachgewiesen werden. Die Bildung von Anorthit wurde in einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Schlacke aus der SSB-Anlage in Yokohama (Japan) beobachtet. Die Elementverteilung auf die entstehenden Kristallphasen und die restliche Glasmatrix wurden mit EDX bestimmt. Dabei ergab sich, daß Zink vorwiegend in Melilith und Chrom in Pyroxen angereichert wird. Dies führt zu einer Abreicherung dieser Elemente in der Restglasmatrix (vgl. Abb. 70). Die Kristallisation der HTMV-Schlacken kann im Vierstoffsystem CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> beschrieben werden, wenn der Alkaligehalt zum CaO und der Eisengehalt zum MgO addiert wird (s. Abb. 44).

Die Erzeugung von Glaskeramiken durch definierte Abkühlraten in einem der Verbrennung und Aufschmelzung nachgeschalteten kontinuierlichen Abkühlvorgang, wurde für vier Schlacken mit unterschiedlichem Chemismus durchgeführt und die resultierende Kristallisationskinetik abgeschätzt. Dabei wurden nach der von UHLMANN et al. [1972] beschriebenen Methode Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme erstellt. Anhand der

ZTU-Diagramme, deren Konstruktion auf der Messung von Kristallisationsgeschwindigkeiten beruht, wurde die maximale kritische Abkühlgeschwindigkeit  $v_r$  für ein bestimmtes kristallisiertes Volumenelement ermittelt. Für die vier untersuchten Schlacken ergaben sich für ein Volumenanteil von  $V_c/V=10^{-6}$  recht unterschiedliche Werte zwischen  $4,6^\circ\text{C}/\text{min}$  und  $85^\circ\text{C}/\text{min}$ . UHLMANN et al. [1972] definieren ein kritisches Volumen  $V_c/V < 10^{-6}$  als homogenes Glas. Für größere kristalline Volumina ergeben sich höhere kritische Abkühlraten. Bei dieser Betrachtung handelt es sich um eine Näherung, die auf Annahmen beruht. So wurde zur Konstruktion der ZTU-Diagramme lineare Abkühlung angenommen und eine von der Temperatur unabhängige Kristallisation vorausgesetzt. Zusätzlich wurde von homogener Keimbildung ausgegangen. Die Temperaturabhängigkeit wurde von ONORATO et al. [1976] berücksichtigt. Verunreinigungen, welche in der Realität immer vorhanden sind, werden in dieser Betrachtung vernachlässigt. Sie wirken jedoch als Keimbildungsinitiator und erhöhen somit die Neigung einer silikatischen Schmelze zur Kristallisation.

Durch die Bildung einer Glaskeramik können Eigenschaften der Schlacken verändert und auch verbessert werden. Allerdings kann durch die Ausbildung von hydrolytisch weniger stabilen Mineralphasen die chemische Beständigkeit deutlich herabgesetzt werden. Dabei besteht die Gefahr, daß das in den leicht hydrolysierbaren Mineralphasen gebundene Schadstoffpotential freigesetzt wird. Melilith, der sich im überwiegenden Teil der Schlacken nach der isothermen Temperaturbehandlung bildet, hat sich als ein leicht hydrolysierbares Mineral herausgestellt. Er bindet das Schwermetall Zink in seiner Struktur. Die Lösungsversuche bei  $\text{pH} = 3$  zeigen, daß der Einbau von Zink in Melilith die Zinkfreisetzung nicht wesentlich mindert bzw. verhindert. Mit Anschliffen von Schlacken und mit synthetisch hergestelltem Melilith konnte bestätigt werden, daß die chemische Beständigkeit des Minerals wesentlich geringer ist als die von homogenem Glas. Schlacken mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von über 50 Gew-% zeigen nach isothermer Temperaturbehandlung ein Gefüge mit den chemisch beständigeren Phasen Wollastonit und Pyroxen. Die Bildung von Melilith wird unterdrückt. Durch die Kristallisation wird der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Restglasmatrix wesentlich erhöht, was wiederum eine Zunahme der chemischen Beständigkeit zur Folge hat.

Ähnliche Gefüge wie in den HTMV-Schlacken konnten in Kristallisationsversuchen mit den Modellgläsern erzeugt werden. Dabei konnte qualitativ festgestellt werden, daß durch die Zunahme des  $\text{ZnO}$ - und Alkaligehaltes die Bildung von Melilith begünstigt wird. Die Zunahme des  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehaltes fördert die Bildung von Melilith.



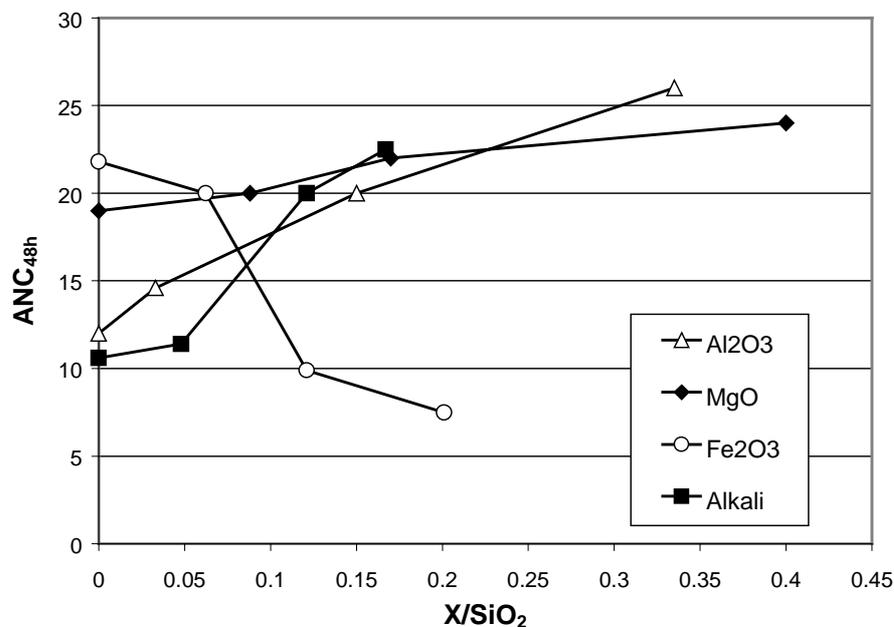
**Abb. 96** Lage der Schlacken und Modellgläser im System  $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit Blick Richtung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Mit Zunahme des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes wird die Zusammensetzung der Schlacken in das Ausscheidungsfeld von Pyroxen verschoben.

#### 10.4 Chemische Eigenschaften

Aussagen über das chemische Verhalten, bzw. die Korrosion unter verschiedenen geochemischen Bedingungen konnten nicht pauschal getroffen werden, denn Sie erfordern Untersuchungen in verschiedenen Szenarien. Die chemische Beständigkeit von HTMV-Schlacken wurde zusammensetzungsabhängig untersucht. Dazu wurde das Soxhletverfahren bei  $T \leq 100^\circ\text{C}$  angewendet. Es stellt ein offenes System mit kontinuierlichem Stofftransport dar. Als Lösungsmedium dient Wasser. Durch die erhöhte Temperatur ( $T \leq 100$ ) wird die Korrosion der Gläser beschleunigt, während der Mechanismus der Glasauflösung derselbe ist wie bei Raumtemperatur. Die ermittelten Korrosionsraten wurden denen von Basalt und technischen Gläsern verglichen. Während des Experimentes konnte bei den eisenhaltigen Gläsern die Bildung einer Eisenhydroxidschicht (Goethit) beobachtet werden. Eisenfreie Gläser zeigten keine Schichtbildung. Weiterhin zeigen die Versuche, daß die Lösungsrate  $r$  im wesentlichen vom Verhältnis  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  bestimmt wird. Mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt nimmt sie näherungsweise linear ab. Bei einem konstanten  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,64$ ) steigert die Zugabe von Alkali und MgO die Lösungsrate zunächst. Sie nähert sich dann einem Grenzwert. Gleiches wird für die Zugabe von Eisen beobachtet. Eine

Abweichung von diesem Verhalten zeigt sich bei der Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Eine geringe Zugabe bewirkt zunächst eine deutliche Verbesserung der Korrosionsrate. Die weitere Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes führt dann zu einer beschleunigten Hydrolyse in Wasser.

Die chemische Beständigkeit der Gläser im sauren Milieu wurde im geschlossenen System bei einem konstanten pH-Wert von  $\text{pH} = 3$  in einer  $\text{pH}_{\text{stat}}$ -Technik untersucht. Da durch die Hydrolyse zusammensetzungsabhängig unterschiedliche Mengen an  $\text{OH}^-$  freigesetzt werden, werden entsprechende Mengen Säure zur Kompensation benötigt. Neben dem Säureverbrauch wurde die Konzentration der gelösten Elemente am Ende der Titration bestimmt. Die Versuchsdauer betrug 48 Stunden. Natrium konnte als Leitelement für die Glasauflösung verwendet werden. Aus der Einwaage und der Menge an verbrauchter Säure wird die Säureneutralisationskapazität nach 48 Stunden ( $=\text{ANC}_{48\text{h}}$ ) ermittelt. Sie gibt den Verbrauch von  $\text{H}^+$  an, der pro Gramm Feststoff benötigt wird, um einen konstanten pH-Wert zu halten. In der Abb. 97 ist der  $\text{ANC}_{48\text{h}}$  als Funktion der Zusammensetzung aufgetragen. Man erkennt, wie die Säureneutralisationskapazität durch die Zugabe von Alkali,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{MgO}$  ansteigt. Dabei wird das Glas vollständig umgesetzt. Die Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dagegen senkt die Säureneutralisationskapazität. Gleichzeitig nimmt die Konzentration von  $\text{Na}_2\text{O}$  in Lösung, bzw. die Glasauflösung ab. Die Zugabe von Eisenoxid verbessert somit die chemische Beständigkeit von Schlacken in sauren Milieu bei  $\text{pH} = 3$ . Die verminderte Glasauflösung senkt dabei die Neutralisationskapazität des Glases. Ganz wesentliche Konsequenzen hat aber die Erhöhung bzw. Erniedrigung des  $\text{SiO}_2$  – bzw. des  $\text{CaO}$ -Gehaltes auf die chemische Beständigkeit, wodurch die Glasauflösung im Sauren, aber auch in den Soxhletversuchen wesentlich herabgesetzt wird.



**Abb. 97** Säureneutralisationskapazität nach 48 Stunden  $\text{ANC}_{48\text{h}}$  als Funktion des auf  $\text{SiO}_2$  normierten Oxidgehaltes

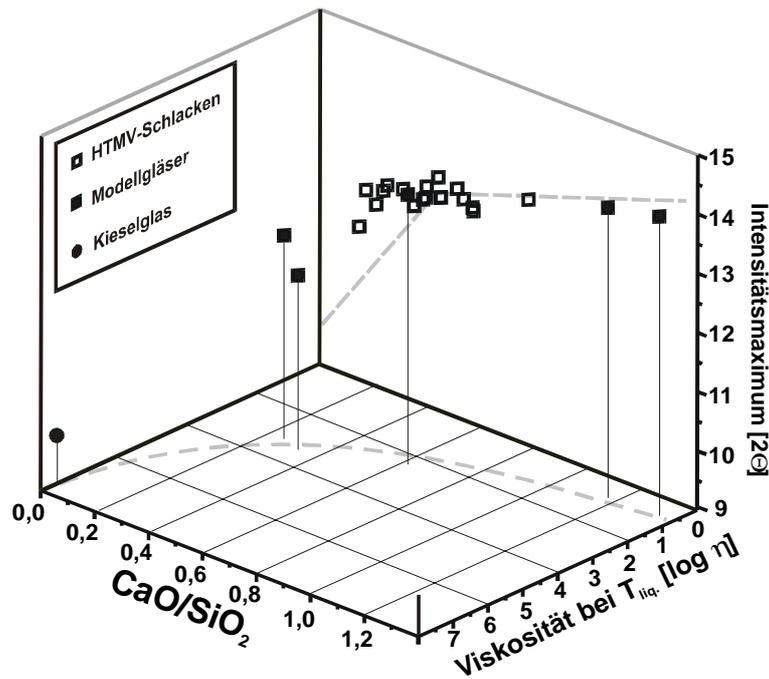
Durch die Erzeugung einer Glaskeramik kann die hydrolytische Beständigkeit eines Reststoffes nur dann verbessert werden, wenn die entstehenden Kristallarten chemisch beständiger sind. Aufgrund seiner hohen Löslichkeit verschlechtert die Entstehung von Melilith im Gefüge die chemische Beständigkeit des Reststoffes. Die Versuche haben ergeben, daß die Beständigkeit von Melilith wesentlich geringer ist als die des homogenen Ausgangsglases. Somit muß zur Herstellung einer hydrolytisch beständigen Glaskeramik die Bildung von Melilith vermieden werden. Wie sich in den Kristallisationsexperimenten herausstellte, bilden sich in Schlacken mit hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten ( $> 50$  Gew-%) Gefüge aus, welche aus den hydrolytisch wesentlich beständigeren Phasen Wollastonit, Pyroxen und Glas bestehen. Dabei nimmt der CaO-Gehalt der Glasmatrix ab, wodurch ihre hydrolytische Beständigkeit verbessert wird. Somit kann über die Lenkung der Schmelz- bzw. Schlackenzusammensetzung das chemische Verhalten optimiert werden.

### 10.5 Charakterisierung mit WAXS

Eigenschaften von HTMV-Rückständen, wie die Fähigkeit zu hydraulischen Reaktionen und die chemische bzw. hydrolytische Beständigkeit, werden im wesentlichen von den amorphen Bestandteilen bestimmt. Daher ist die zur Charakterisierung der amorphen Anteile von großer Bedeutung. Ziel dabei ist es, die amorphen Anteile industrieller Rückstände bezüglich ihrer strukturellen Größen einzuordnen und chemische und physikalische Eigenschaften daran Anzubinden. Mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) ist der Einfluß von Netzwerkeigenschaften auf die Lage der Maxima der Streuintensitätsfunktionen an HTMV-Schlacken und an Gläsern, der für die HTMV relevanten Systeme  $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO/Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  untersucht worden.

Den HTMV-Schlacken und Modellgläsern kann eine Metrik zugeordnet werden, die eindeutig von der chemischen Zusammensetzung abhängt. Sie ist an die Lage ( $r$ ) des ersten scharfen Diffraktionspeaks (First Sharp Diffraction Peak FSDP) gebunden. Die Lagen der Maxima in den Streufunktionen hängen von der chemischen Zusammensetzung und der daraus resultierenden Struktur ab GÖTTLICHER et al. [1996]. Das Verhältnis von Netzwerkwandlern zu Netzeckbildnern erweist sich als eine wichtige strukturelle Größe. Die experimentell leicht zu ermittelnde Lage des ersten Maximums des FSDPs kann als ein Maß für dieses Verhältnis verwendet werden. Schlackengläser aus einer modernen Hochtemperatur-Müllverbrennungsanlage lassen sich gut in diese Zusammenhänge einordnen.

Wie die ersten WAXS-Experimente an Schlacken und Modellgläsern zeigen, besteht eine Möglichkeit, die amorphen Anteile industrieller Rückstände bzgl. ihrer strukturellen Zustände einzuordnen. Die Daten korrelieren mit chemischen (Lösungsraten) und physikalischen Eigenschaften (Viskosität bei  $T_{\text{liq}}$ ).



**Abb. 98** Abhängigkeit der Viskosität bei Liquidustemperatur [ $T_{liq.}$ ] vom  $CaO/SiO_2$ -Verhältnis und der Lage des Maximums der Streufunktion

## 10.6 Ausblick

Der wesentliche Vorteil der HTMV besteht darin, daß eine Homogenisierung über die Schmelze erfolgen kann und homogene Schlackengranulate erhalten werden, deren Eigenschaften quantifizierbar sind. Die durchgeführten Untersuchungen geben einen ersten Einblick, wie sich die Zusammensetzung auf die resultierenden Eigenschaften der Schmelzen und Schlacken auswirkt. Dabei zeigte sich, daß bei Prozeßtemperaturen zwischen  $1250^{\circ}C$  und  $1350^{\circ}C$  in dem betrachteten Zusammensetzungsbereich die Liquidustemperatur überschritten wird und silikatische Schmelzen mit entsprechend niedriger Viskosität entstehen. Bei genügend langen Verweilzeiten wird eine ausreichende Homogenisierung erreicht. Die Untersuchung macht deutlich, welchen Einfluß die Zusammensetzung auf die resultierenden Eigenschaften der Schmelzen und Gläser hat. Insbesondere ein hoher  $SiO_2$ -Gehalt verbessert die hydrolytischen Eigenschaften und führt bei der Kristallisation zur Bildung von stabilen, chemisch resistenten Phasen in einer schwer hydrolysierbaren Glasmatrix.

Zur Optimierung der Produkteigenschaften und Sicherstellung der Produktqualität bestehen mehrere Steuerungsmöglichkeiten. Durch Kontrolle der Müllzusammensetzung (Input), z.B. durch Mischen von Müllfraktionen oder die Zugabe von Zuschlägen wie Sand oder Altglas, die speziell den  $SiO_2$ -Gehalt erhöhen, kann die Zusammensetzung der Schlacken optimiert werden. Weiterhin können durch die Kontrolle der Verweilzeit und der Ofenatmosphäre die physikalischen und chemischen Eigenschaften verbessert werden. Es besteht die Möglichkeit, durch eine chemische und thermische Nachbehandlung wie Waschen, Sintern oder durch die kontrollierte Abkühlung des Ofenaustrags die Eigenschaften der Schlacken zu verbessern. Der Einfluß der Verweilzeit und der wirksamen Redoxbedingungen in der Ofenatmosphäre auf die resultierenden Eigenschaften der Schlacken, wurde in dieser Arbeit nicht behandelt. Generell

wird jedoch durch eine verlängerte Verweilzeit der Schmelze bei hoher Temperatur eine vollständige Homogenisierung und Aufschmelzung der Inertstoffe ermöglicht. Gegen lange Verweilzeiten spricht jedoch die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Hier gilt es in Zukunft ein Optimum zu finden. Klärungsbedarf besteht weiterhin bezüglich des Einflusses der Sauerstoff fugazität im Ofen auf das resultierende  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis und die daraus resultierenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Schmelzen und Schlacken. Das Ziel, durch die Hochtemperaturmüllverbrennung Schlacken zu erzeugen, die als hochwertige Sekundärrohstoffe der Wiederverwertung zur Verfügung gestellt werden, ist aus technischer und ökonomischer Sicht machbar. Die HTMV-Schlacken können zu Formkörpern gegossen werden und als Schlackensteine oder Kiesersatz Verwendung finden. Aufgrund der relativ hohen Härte des Materials von 670 HV bis 700 HV, welche mit der Härte von Kieselglas vergleichbar ist, ist eine Anwendung als Strahlmittel zur Reinigung von Gebäuden und Anlagen denkbar. Dies ist ein Bereich, in dem sich in der Vergangenheit bereits Schlacken aus der Kupferverhüttung sehr erfolgreich bewährt haben (HOROWITZ [1982]). Weitere Einsatzmöglichkeiten liegen in der Verwendung als Zuschlagsstoffe oder als Additive in hydraulischen Baustoffen oder als Füllmaterial im Landschaftsbau.

## 11 Literaturverzeichnis:

- ADAM, G; GIBBS, J. H. [1965]: On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass forming liquids. *J. Chem. Phys.* 43, S. 139-146
- ANGELL, C. A. [1995]: Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science* 267, Nr. 3, S. 1924-1935
- AKITA K.; KASE, M. [1968]: Relationship between the DTA peak and the maximum reaction rate. *J. Phys. Chem.* 72, Nr. 3, S. 906-913
- ARNDT, J.; HABERLE, F. [1973]: *Contr. Mineral. and Petrol.*, 39, S. 175
- ATKINS, P.W. [1990]: *Physikalische Chemie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim
- BARRY, T.I; CLINTON, D.; LAY, L.A.; MERCER, R..A.; MERCER, R. A.; MILLER, R.P. [1969]: The crystallisation of glasses based on eutectic compositions in the system  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , Part 1: Lithium Metasilicate -  $\beta$ -Spodumene. *J. Mat. Sci.*, Nr. 4, S. 596-612
- BAUDE, W. [1994]: Was die Umwelt entlastet, in *Standpunkt*. Hrsg. Siemens AG, Berlin und München, Energieerzeugung (KWU) 7, Nr. 1, S. 9-11
- BERMAN, R.G. [1988]: Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . *J. of Petrol.*, 29, Nr. 2, S. 445-522
- BERNOTAT, W., ROEMER, J. [1996]: Genaue standardlose EDS-Messung von Sauerstoff und Kationen in Silicaten. *Beitr. Elektronenmikroskop. Direktabb. u. Analyse v. Oberfl.*, 29, S. 95-99
- BOTTINGA, Y.; RICHET, P.; SIPP, A. [1995]: Viscosity regimes of homogeneous silicate melts. *American Mineralogist* 90, S. 305-318
- BOTTINGA, Y.; WEILL, D.F. [1972]: The viscosity of magmatic silicate liquids: A model for calculation. *American Journal of Science* 272, Nr. 5, S. 438-475
- BRANDA, F.; BURI, A.; MAROTTA, A.; SAIELLO, S. [1984]: Kinetics of crystal growth in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. A DTA study. *Thermochim. Acta* 77, S. 13-18
- BRANDA, F.; BURI, A.; MAROTTA, A.; SAIELLO, S. [1984]: Glass transition temperature and devitrification behavior of glasses in the  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  composition range. *J. Mat. Sci. Let.* Nr. 3, S. 654-658

## 11. Literaturverzeichnis:

---

- BRANDA, F.; MAROTTA, A.; BURI, A. [1991]: Evaluation of glass stability from non-isothermal kinetic data. *J. Non-Cryst. Solids*, 134, S. 123-128
- BURI, A.; BRANDA, F.; CAFERRA, D.; MAROTTA, A. [1981]: Structure and devitrification behavior of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Silicates Industriels*, Nr. 3, S. 59-63
- BURKHARD, D.J.M., EBENER, S. [1998]: Differential scanning calorimetry of lithium-silicate glasses with iron. *N. Jb. Miner. Mh.* Nr.2, S. 69-83
- CHOU, I.-M. [1978]: Calibration of oxygen buffers at elevated P and T using the hydrogen fugacity sensor. *American Mineralogist* 63, S. 690-703
- CIOFFI, R.; PERNICE, P.; ARONNE, A.; MAROTTA, A.; QUATTRONI, G. [1993]: Nucleation and crystal growth in a fly ash derived glass. *J. Mat. Sci.* 28, S. 6591-6594
- CLINTON, D.; MERCER, R. A.; MILLER, R. P. [1970]: The application of differential thermal analysis by high temperature microscopy to kinetic and structural studies on the crystallisation. *J. Mat. Sci. Lett.*, Nr. 5, S. 171-181
- CRANER, D.; SALOMAA, R.; YINNON, H.; UHLMANN, D.R. [1981]: Barrier to crystal nucleation in anorthite. *J. Non-Cryst. Solids*, 45, S. 127-136
- DINGWELL, D.B. [1989]: Shear viscosities of ferrosilicate liquids. *American Mineralogist*, 74, S. 1038-1044
- DINGWELL, D.B. [1995]: Relaxation in silicate melts: Some applications. In: *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts, Reviews in Mineralogy*, Vol. 32, Eds. Stebbins; J.F., McMillan, P.F.; Dingwell, D.B., Mineralogical Soc. of America, Washington D.C. 1995, S. 21-66
- DINGWELL, D.B. [1995b]: Viscosity and anelasticity of melts. *Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants*, AGU Reference Shelf 2., S. 209-217
- DONALDSON, D.H.; USSELMAN, T.M.; WILLIAMS, R. J.; LOFGREN, G.E. [1975]: Experimental modeling of the cooling history of Apollo 12 olivine basalts. *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th*, S. 843-869
- EIGMY, T.T.; EUSDEN, J.D.; DOMINGO, D.S.; STÄMPFLI, D.; MARTIN, J.R.; ERICKSON, P.M. [1995]: Comprehensive approach toward understanding element speciation and leaching behaviour in municipal solid waste incineration electrostatic precipitator ash. *Environ. Sci. Technol.* 29, Nr. 3, S. 629-646

- EINSTEIN, A. [1906]: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension. *Ann. Physik*, 14, S. 289-306
- EINSTEIN, A. [1911]: Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimension. *Ann. Physik*, 34, S. 591-592
- ELLIOT, S.R. [1991]: Glasses and amorphous materials. In: *Materials Science and Technology*, ed. J. Zarzycki, Vol. 9, VCH, Weinheim
- ENTSORGUNG '92 [1992]: Taschenbuch der Entsorgungswirtschaft; Hrsg. Bundesverband d. dt. Entsorgungswirtschaft e. V., Bonn, 257-258
- FÄLLMANN, A.-M. [1997]: Performance and design of the availability test for measurement of potentially leachable amounts from waste materials. *Environ. Sci. Technol.* 31, Nr. 3, S. 735-744
- FELTZ, A. [1983]: Amorphe und glasartige anorganische Festkörper. Akademie-Verlag, Jena 1983
- FÖRSTNER, U. [1993]: Umweltschutztechnik, 4. Aufl., Springer-Verlag, Berlin
- GHIORSO, M.S. [1990]: Application of the darken equation to mineral solid solutions with variable degrees of order-disorder. *American Mineralogist* 75, S. 539-543
- GHIORSO, M.S.; SACK, R.O. [1995]: Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral Petrology* 119, S. 197-212
- GÖTTLICHER, J.; BERNOTAT, H.; EBENER, S.; PENTINGHAUS, H.J. [1998a]: Einfluß von Netzwerkwandlern auf das erste Maximum in den Röntgenstreuintensitätsfunktionen von Gläsern im Basissystem CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. 6. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie (DKG), Karlsruhe 1998
- GÖTTLICHER, J.; EBENER, S. [1998b]: Charakterisierung von Glasanteilen silikatischer industrieller Rückstände durch Röntgenstreuexperimente. 3. Symposium Technische und Angewandte Mineralogie, Halle 1998
- GÖTTLICHER, J.; PENTINGHAUS, H.J. [1996]: Compositional influence on shape and position of the first sharp diffraction peak (FSDP) in silicate and germanate glasses. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 100, S. 1563 – 1568

## 11. Literaturverzeichnis:

---

HASTIE, J.W.; HORTON, W.S.; PLANTE, E.R.; BONNELL, D.W. [1982]: Thermodynamic models of alkali-metal vapor transport in silicate systems. *High Temperature - High Pressures* 14, S. 669-679

HIGGINS, R.; JONES, T.J.B. [1963]: *Bull. Inst. Min. Metall.*, 72, S. 825

HOPPER, R.W., SCHERRER, G.; UHLMANN, D.R. [1974]: Crystallization statistics, thermal history and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 15, S. 45-62

HOROWITZ, I [1982]: Oberflächenbehandlung mittels Strahlmitteln: Handbuch über Strahltechnik u. Strahlanlagen. Bd1 Die Grundlagen der Strahltechnik, 2. Aufl. Vulkan-Verlag, Essen

IAWG Report [1995]: An international perspective on characterization and management of residues from municipal solid waste incineration. The International Ash Working Group Vol.2

JOVANOVIC, I. [1997]: Langzeitverhalten von Schmelzgranulat aus dem Siemens Schwel-Brenn-Verfahren in aquatischen Systemen, *Forschungszentrum Karlsruhe FZKA 6007*

KAUZMANN, W. [1948]: The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures. *Chem. Rev.*, 48, S. 219-256

KELTON, F. K. [1992]: Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, Nr. 9, S. 2449-2452

KIRBY, C. S.; RIMSTIDT, J. D. [1993]: Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27, S. 652 - 660

KIPKA, A. [1995]: Eigenschaften verglaster Flugaschen aus der Müllverbrennung-Einschmelzverhalten und Korrosion. *Fortschrittberichte VDI*, Reihe 15, Nr. 141, VDI-Verlag, Düsseldorf

KLEIN, L.; ONORATO, P. I. K.; UHLMANN, D.R.; HOPPER, R. W. [1975]: Viscous flow, crystallization behavior, and thermal histories of lunar breccias 70019 and 79155. *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th*, S. 579-593

KLEIN, L.; UHLMANN, D.R. [1974]: Crystallisation behavior of Anorthite. *J. Geol. Res* 79, Nr. 32, S. 4869-4874

KRESS, V.C.; CARMICHAEL, I.S.E. [1988]: Stoichiometry of iron oxidation reaction in silicate melts. *American Mineralogist* 73, S. 1267-1274

- KUMM, K.-A.; SCHOLZE, H. [1969]: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, I. Experimenteller Teil. *Tonind.-Ztg.* 93, Nr. 9, S. 332-337
- KUSHIRO, I. [1975]: On the nature of silicate melt and its significance in magma genesis: Regularities in the shift of the liquidus boundaries involving olivine, pyroxene, and silica minerals. *Am. J. Sci.* 275, S. 411-431
- LANGE, R.A.; DE YOREO, J.J.; NAVROTSKY, A. [1991]: Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside. *American Mineralogist* 76, S. 904-912
- LEE, J.-S.; PERNG, J.-C.; HUANG, C.-W. [1990]: A study of nucleation and devitrification kinetics of a low-melting-point solder-glass system PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by differential thermal analysis. *Thermochim. Acta* 161, S. 29-36
- LEMAÎTRE, R.W. [1984]: A proposal by the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the total alkali silica (TAS) diagram. *Austr. J. of Earth Sciences* 31, S. 243-255
- LUTZE, W; EWING, R. C. [1988]: Radioactive waste forms for the future; North-Holland, Amsterdam
- LOFGREN, G. E. [1983]: Effects of heterogeneous nucleation on basaltic textures: A dynamic crystallization study. *J. of Petrol.*, 24, Nr. 3, S. 229-255
- LOFGREN, G.E.; DONALDSON, C.H.; USSELMAN, T.M. [1975]: Geology, petrology, and crystallisation of Apollo 15 quartz-normative basalts. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 6<sup>th</sup>, S. 79-99
- MACFARLANE, D.R.; MATECKI, M.; POULAIN, M. [1984]: Crystallization in fluorine glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 64, S. 351-362
- MAROTTA, A.; BURI, A.; VALENTI, G. L. [1978]: Crystallization kinetics of gehlenite glass. *J. Mat. Sci* 13, S. 2483-2486
- MAROTTA, A.; SAIELLO, S.; BRANDA, F.; BURI, A. [1981]: Nucleation and crystal growth in Na<sub>2</sub>O\*2CaO\*3SiO<sub>2</sub> glass: A DTA study. *Thermochim. Acta* 46, S. 123-129
- MATERIALS CHARACTERIZATION CENTRE (MCC) [1982]: DOE/TIC-11400, Pacific Northwest Laboratories, Richland, Washington
- MUAN, A.; OSBORN, E.F. [1965]: Phase equilibria among oxides in steelmaking. Addison Wesley Publishing Company, Reading, S. 129-136

## 11. Literaturverzeichnis:

---

MÜLLER, B. [1993]: persönliche Mitteilungen

MYSEN, B.O.; VIRGO, D.; NEUMANN E.-R.; SEIFERT, F. A. [1985]: Redox equilibria and the structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe-O: Relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria. *American Mineralogist* 70, S. 317-331

MYSEN, B.O.; VIRGO, D.; SEIFERT, F.A. [1982]: Distribution of aluminum between anionic units in depolymerized silicate melts as function of pressure and temperature. *Yearbook of the Carnegie Institution of Washington* 81, S. 360-366

MYSEN, B.O.; VIRGO, D.; SCARFE, C.M.; CRONIN, D.J. [1985]: Viscosity and structure of iron and aluminium bearing calcium silicate melts at 1atm. *American Mineralogist* 70, S. 487-498

NEUVILLE, D.R.; RICHET, P. [1991]: Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim Acta* 55, S. 1011-1019

OBERMANN, P.; CREMER, S. [1993]: Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverhaltens. Landesamt für Wasser und Abfall, Düsseldorf Essen: P & W Druck u. Verlag GmbH

ÖKSOY, D.; PYE, L.D.; BOULOS, E.N. [1994]: Statistical analysis of viscosity-composition data in glassmaking. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67, Nr. 7, S. 189-195

ONORATO, P. I. K.; UHLMAN, D. R. [1976]: Nucleating heterogenities and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids*, 22, S. 367-378

OSBORN, E.F.; DEVRIES, R.C.; GEE, G.H.; KRANER, H. M. [1954]: Optimum composition of blast furnace slag as deduced from liquidus Data for the quaternary system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Journal of Metals*, Nr. 6, S. 33-45

PERSIKOV, E.S. [1991]: The viscosity of magmatic liquids: Experiment, generalized patterns. A model for calculation and prediction. *Adv. Phys. Geochem. (Phys. Chem. Magmas)* 9, S. 1-40

PENTINGHAUS, H. J [1987]: Zur Chemie der Verglasung von HAWC. In: *Kernforschungszentrum Karlsruhe KfK 4177*, S148-185

PENTINGHAUS, H. J. [1998]: persönliche Mitteilungen

PENTINGHAUS, H. J.; ISTRATE, G. SCHRECK, P. [1997]: Mansfelder Kupferschlackenpflaster: Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung. In: *Reststoffe der Kupferschieferverhüttung Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken*, Hrsg.: P. Schreck W. Gläßer UFZ-Bericht 23/1997, S.37 - 45

- PILOYAN, G.O.; RYABCHIKOV, I.D.; NOVIKOVA, O.S. [1966]: Determination of activation energies of chemical reaction by differential thermal analysis. *Nature*, 5067, S. 1229
- RAY, C.S.; DAY, D.E. [1990]: Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 73, Nr. 2, S. 439-442
- RAY, C. S.; DAY, D. E. [1993]: Nucleation and crystallisation in glasses as determined by DTA. *Nucleation and Crystallization of Liquids and Glasses 30*, Westerville/Oh., S. 207-203
- REIMANN, D.O. [1994]: Menge, Beschaffenheit und Verwertungsmöglichkeiten von MV-Schlacke – Gesamtübersicht. In: *Beihefte zu Müll und Abfall 31* Entsorgung von Schlacken und sonstigen Reststoffen, S. 30-37
- RICHET, P.; BOTTINGA, Y. [1995]: Rheology and configurational Entropy of silicate melts. In: *Structure, Dynamics, and Properties of Silicate Melts, Reviews in Mineralogy*, Vol. 32, Eds. Stebbins; J.F., McMillan, P.F.; Dingwell, D.B., Mineralogical Soc. of America, Washington D.C. 1995, S. 67 -93
- RICHET, P.; BOTTINGA, Y. [1982]: Modèles de calcul des capacités calorifique des verres et liquides silicatés. *C. P. Acad. Sc. Paris*, 295, S. 1121-1124
- RICHET, P.; ROBIE, R. A.; HEMINGWAY, B.S. [1986]: Low -temperature heat capacity of diopside glass (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, S. 1521-1533
- RICHET, P. [1984]: Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, S. 471-483
- RÖTHLISBERGER, F.; SEIFERT, F; CZANK, M. (1990) Chemical control of the commensurate-incommensurate phase transition in synthetic melilites. *Eur. J. Mineral.*, 2, S. 585 - 594
- ROTH, R.S. [1980]: Phase equilibria reasearch in portions of the System K<sub>2</sub>O-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Solid State Chemistry: A contemporary overview*, S. 391-408
- SACK, R.O.; GHIORSO, M.S. [1991]: Chromian spinels as petrogenic indicators: Thermodynamics and petrological applications. *American Mineralogist* 76, S. 827-847
- SALMANG, H.; SCHOLZE, H. [1983a]: Keramik, Teil 1: Keramische Werkstoffe, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin
- SALMANG, H.; SCHOLZE, H. [1983b]: Keramik, Teil 2: Keramische Werkstoffe, 6. Aufl., Springer Verlag, Berlin

## 11. Literaturverzeichnis:

---

- SCHERRER, G.; HOPPER, R. W.; UHLMANN, D. R. [1972]: Crystallisation behavior and glass formation of selected lunar compositions. *Proc. 3rd. Lunar Sci. Conf*, 3, S. 2627-2637
- SCHERRER, G.W. [1990]: Theories of relaxation. *J. Non-Cryst. Solids*, 123, S. 75-89
- SCHOER, J.; FOERSTNER, U. [1987]: Abschätzung der Langzeitbelastung von Grundwasser durch die Ablagerung metallischer Feststoffe, *Vom Wasser*, 69, Weinheim, S. 23-33
- SCHOLZE, H.; KUMM, K.-A. [1969]: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, II. Auswertung der Meßergebnisse. *Tonind. Ztg.* 93, Nr. 10, S. 360-363
- SCHOLZE, H. [1988]: Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin
- SCHRÖCKE, H.; WEINER, K.-L. [1981]: Mineralogie: e. Lehrbuch auf systematischer Grundlage, de Gruyter, New York
- SCHWESSINGER, T.W.; MUAN, A. [1992]: Spinel-silicate equilibria in the system MgO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, Nr. 6, S. 1390-1398
- SETHNA, P.J.; SHORE, J.D.; HUANG, M. [1991]: Scaling theory for the glass transition. *Physical Review B* 44, Nr. 10, S. 4943-4959
- SHAW, H. R. [1972]: Viscosities of magmaatic silicate liquids: An empirical method of prediction. *Am. J. of Sci.*, 272, Nr. 11, S870-893
- SORRENTINO, F. P.; GLASSER, F. P. [1976]: Phase relations in the system calcium oxide-aluminium oxide-silicon-dioxide-iron-atomic oxygen. Part II. The system calcium oxide-aluminium oxide-iron(III) oxide-silicon dioxide. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* 75, Nr. 5, S. 95-103
- SPEYER, R. F. [1994]: Thermal Analysis of Materials, Dekker, New York
- STIBBINS, J.F.; CARMICHEAL, I.S.E.; MORET, L.K. [1984]: Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.* 86, S. 131-148
- STRECKEISEN, A.; LEMAÎTRE, R.W. [1979]: A chemical approximation to the modal QAPF classification of the igneous rocks. *N. Jb. Miner. Abh.* 136, Nr. 2, S. 169-206
- TAYLOR, H. F. W. [1990]: Cement Chemistry, Academic Press, London

- TAYLOR, L.A.; UHLMANN, D.R.; HOPPER, R.W. [1975]: Absolute cooling rates of lunar rocks: Theory and application. *Proc. Lunar Sci. Conf. 6th*, S. 181-191
- TURKDOGAN, E. T. [1983]: Physicochemical properties of molten slags, The Metals Soc., London
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K. J. [1994]: Thermische Abfallbehandlung 2. Aufl. EF-Verlag, Berlin
- TOPLIS, M. J.; DINGWELL, D.B.; HESS, K.-U.; LENCI, T [1997]: Viscosity, fragility, and configurational entropy of melts along the join  $\text{SiO}_2\text{-NaAlSiO}_4$ . *American Mineralogist* 82, S. 979-990
- UHLMAN, D. R.; KLEIN, P. I.; ONORATO, P. I. K.; HOPPER, R. W. [1975]: The formation of lunar breccias: Sintering and crystallization kinetics. *Proc. Lunar. Sci. Conf. 6th*, S. 693-705
- VOGEL, W. [1994]: Glass Chemistry, 2. Aufl., Springer Verlag, Berlin
- WAGSTAFF, F.E. [1969]: Crystallization and melting kinetics of cristobalite. *J. Am. Ceram. Soc* 52, Nr. 12, S. 650-654
- WEBB, S. L. [1997]: Silicate melts. Springer Verlag, Berlin
- WEINBERG, M.C. [1991]: On the analysis of non-isothermal thermoanalytic crystallization experiments. *J. Non-Cryst. Solids*, 127, S. 151-158
- WEINBERG, M.C. [1991]: Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, Nr. 8, S. 1905-1909
- XU, X. J.; RAY, C. S.; DAY, D.E. [1991]: Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, Nr. 5, S. 909-914
- YAMANE, M.; MACKENZIE, J.D. [1974]: Vicker's hardness of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 15, S. 153-162
- YINNON, H.; UHLMANN, D.R. [1983]: Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Part I: Theory. *J. Non-Cryst. Solids*, 54, S. 253-275
- ZACHARIASEN, W.H. [1933]: Die Struktur der Gläser, *Glastech. Ber.* 11, 120-123

## 11. Literaturverzeichnis:

---

## Anhang A: Zusammensetzung

**Tabelle 55** Zusammensetzung der homogenen HTMV-Schlacken in Gew-% (standardlose EDX-Analyse)

Gew-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	PbO	SO <sub>3</sub>	Cl	NiO
<b>S1</b>	2.81	3.03	14.80	36.97	3.42	2.78	26.88	1.76	0.17	0.31	5.64	0.25	1.02	0.09	0.06	0.02	0.00
<b>S2</b>	3.75	2.47	10.04	44.09	2.82	3.44	22.51	1.81	0.19	0.23	6.53	0.18	1.48	0.43	0.00	0.03	0.01
<b>S3</b>	3.47	2.63	9.98	48.61	2.39	1.95	22.91	1.53	0.23	0.34	4.63	0.09	1.09	0.07	0.02	0.01	0.04
<b>S4</b>	4.47	3.14	10.32	40.40	3.32	3.10	25.94	1.67	0.17	0.38	5.33	0.09	1.32	0.23	0.11	0.02	0.00
<b>S5</b>	4.07	2.69	10.38	42.34	2.96	2.74	23.91	1.95	0.18	0.30	6.71	0.18	0.13	0.43	0.00	0.04	0.00
<b>S6</b>	4.16	2.69	10.51	43.03	2.83	2.82	23.31	1.79	0.29	0.20	6.13	0.28	1.45	0.38	0.09	0.02	0.01
<b>S7</b>	2.53	3.20	12.00	45.82	2.51	1.35	25.44	1.55	0.51	0.28	4.69	0.12	0.02	0.00	0.00	0.02	0.04
<b>S8</b>	4.30	3.41	10.14	42.53	3.10	1.96	27.32	1.48	0.25	0.38	4.70	0.05	0.26	0.00	0.02	0.02	0.09
<b>S9</b>	2.90	2.15	9.20	50.39	2.03	2.83	22.61	1.31	0.29	0.25	4.82	0.23	0.74	0.12	0.12	0.03	0.00
<b>S10</b>	3.26	3.20	10.31	44.93	1.78	1.50	26.50	1.91	0.25	0.39	4.66	0.30	0.82	0.05	0.02	0.04	0.08
<b>S11</b>	4.75	2.82	10.77	38.95	6.39	2.40	23.56	1.25	0.18	0.28	7.96	0.09	0.44	0.00	0.01	0.03	0.12
<b>S12</b>	3.82	2.76	10.75	40.73	2.58	2.79	25.44	2.35	0.19	0.32	5.19	0.29	2.10	0.55	0.11	0.00	0.04
<b>S1</b>	3.57	2.64	10.51	39.30	2.52	2.71	26.05	1.84	0.38	0.33	8.34	0.22	1.20	0.32	0.09	0.01	0.00
<b>S14</b>	3.79	2.78	8.48	50.67	1.70	1.90	23.60	1.43	0.19	0.33	4.28	0.22	0.45	0.08	0.04	0.07	0.00
<b>S15</b>	3.95	3.06	9.83	37.44	2.46	2.92	31.20	1.63	0.32	0.25	5.29	0.14	1.31	0.04	0.22	0.01	0.05
<b>S16</b>	1.87	2.65	13.31	39.51	2.10	1.00	30.98	2.70	0.23	0.21	4.35	0.24	0.67	0.00	0.10	0.02	0.00
<b>S17</b>	1.59	3.29	9.68	37.39	0.87	0.76	20.56	2.95	0.06	0.25	17.91	0.65	2.41	1.54	0.00	0.03	0.07
<b>S18</b>	2.38	2.74	16.43	45.08	2.19	0.85	21.49	1.70	0.25	0.14	5.93	0.67	0.08	0.00	0.05	0.01	0.00
<b>S19</b>	2.59	2.43	12.44	38.91	6.14	1.84	22.88	1.55	0.29	0.17	9.23	0.26	0.98	0.18	0.00	0.01	0.08
<b>Mittelw</b>	3.37	2.83	11.05	42.48	2.85	2.19	24.90	1.80	0.24	0.28	6.44	0.24	0.95	0.24	0.06	0.02	0.03
<b>MAX</b>	4.75	3.41	16.43	50.67	6.39	3.44	31.20	2.95	0.51	0.39	17.91	0.67	2.41	1.54	0.22	0.07	0.12
<b>MIN</b>	1.59	2.15	8.48	36.97	0.87	0.76	20.56	1.25	0.06	0.14	4.28	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00

**Tabelle 56** *Zusammensetzung der homogenen HTMW-Schlacken in Mol-% (standardlose EDX-Analyse)*

Mol-%	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZnO	PbO	SO <sub>3</sub>	Cl	NiO
<b>S1</b>	3.03	5.03	9.72	41.18	1.61	1.98	32.08	1.47	0.07	0.29	2.36	0.21	0.83	0.03	0.05	0.04	0.00
<b>S2</b>	4.03	4.08	6.55	48.82	1.32	2.43	26.71	1.51	0.08	0.22	2.72	0.15	1.20	0.13	0.00	0.06	0.01
<b>S3</b>	3.63	4.22	6.34	52.38	1.09	1.34	26.45	1.24	0.10	0.31	1.88	0.07	0.86	0.02	0.02	0.02	0.03
<b>S4</b>	4.73	5.11	6.64	44.13	1.54	2.16	30.36	1.37	0.07	0.35	2.19	0.07	1.06	0.07	0.09	0.04	0.00
<b>S5</b>	4.40	4.47	6.81	47.17	1.40	1.95	28.54	1.63	0.08	0.28	2.81	0.15	0.11	0.13	0.00	0.08	0.00
<b>S6</b>	4.45	4.42	6.83	47.46	1.32	1.98	27.55	1.48	0.13	0.19	2.54	0.23	1.17	0.11	0.07	0.04	0.01
<b>S7</b>	2.64	5.14	7.62	49.35	1.14	0.93	29.36	1.26	0.22	0.26	1.90	0.10	0.02	0.00	0.00	0.04	0.03
<b>S8</b>	4.47	5.45	6.41	45.61	1.41	1.34	31.39	1.19	0.11	0.35	1.90	0.04	0.20	0.00	0.02	0.04	0.08
<b>S9</b>	3.03	3.46	5.85	54.34	0.93	1.95	26.12	1.06	0.12	0.23	1.96	0.19	0.59	0.03	0.10	0.05	0.00
<b>S10</b>	3.37	5.09	6.49	47.98	0.80	1.02	30.32	1.53	0.11	0.35	1.87	0.24	0.64	0.01	0.02	0.07	0.07
<b>S11</b>	5.21	4.76	7.18	44.07	3.06	1.73	28.56	1.06	0.08	0.27	3.39	0.08	0.37	0.00	0.01	0.06	0.11
<b>S12</b>	4.07	4.52	6.95	44.71	1.20	1.95	29.92	1.94	0.08	0.30	2.14	0.24	1.69	0.16	0.09	0.00	0.04
<b>S13</b>	3.86	4.38	6.90	43.78	1.19	1.93	31.09	1.54	0.17	0.31	3.50	0.19	0.98	0.10	0.08	0.02	0.00
<b>S14</b>	3.89	4.39	5.29	53.67	0.76	1.28	26.78	1.14	0.08	0.30	1.71	0.18	0.35	0.02	0.03	0.13	0.00
<b>S15</b>	4.13	4.91	6.24	40.34	1.12	2.01	36.02	1.32	0.14	0.23	2.14	0.11	1.04	0.01	0.18	0.02	0.04
<b>S16</b>	1.96	4.27	8.47	42.69	0.96	0.69	35.86	2.19	0.10	0.19	1.77	0.20	0.53	0.00	0.08	0.04	0.00
<b>S17</b>	1.83	5.81	6.76	44.30	0.44	0.57	26.10	2.63	0.03	0.25	7.99	0.58	2.10	0.49	0.00	0.06	0.07
<b>S18</b>	2.56	4.54	10.76	50.09	1.03	0.60	25.59	1.42	0.11	0.13	2.48	0.56	0.07	0.00	0.04	0.02	0.00
<b>S19</b>	2.90	4.18	8.47	44.93	3.00	1.36	28.31	1.35	0.13	0.17	4.01	0.23	0.83	0.06	0.00	0.02	0.07
<b>Mittelw</b>	3.59	4.64	7.17	46.68	1.33	1.54	29.32	1.49	0.11	0.26	2.70	0.20	0.77	0.07	0.05	0.04	0.03
<b>MAX</b>	5.21	5.81	10.76	54.34	3.06	2.43	36.02	2.63	0.22	0.35	7.99	0.58	2.10	0.49	0.18	0.13	0.11
<b>MIN</b>	1.83	3.46	5.29	40.34	0.44	0.57	25.59	1.06	0.03	0.13	1.71	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabelle 57 Zusammensetzung der Modellgläser MOD00 – MOD24 (Angaben in Mol-%).

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Mod 00	3.51%	4.25%	7.25%	48.31%	2.33%	31.33%	3.01%	0.00%
Mod 01	3.73%	4.51%	2.41%	51.24%	2.47%	33.23%	2.41%	0.00%
Mod 02	3.91%	4.74%	0.00%	53.83%	2.60%	34.92%	0.00%	0.00%
Mod 03	3.62%	4.38%	7.47%	49.81%	2.40%	32.31%	0.00%	0.00%
Mod 04	3.79%	4.58%	0.00%	52.09%	2.51%	33.78%	3.24%	0.00%
Mod 05	3.29%	3.98%	6.79%	45.27%	2.18%	29.36%	9.12%	0.00%
Mod 06	3.42%	4.14%	7.05%	46.98%	2.27%	30.47%	5.68%	0.00%
Mod 07	3.57%	4.33%	7.38%	49.15%	2.37%	31.88%	1.32%	0.00%
Mod 08	3.22%	3.90%	14.89%	44.33%	2.14%	28.75%	2.76%	0.00%
Mod 09	3.72%	4.51%	1.72%	51.19%	2.47%	33.20%	3.19%	0.00%
Mod 10	2.36%	2.85%	4.86%	65.31%	1.56%	21.03%	2.02%	0.00%
Mod 11	4.72%	5.72%	9.74%	30.52%	3.13%	42.12%	4.04%	0.00%
Mod 12	2.76%	3.35%	5.71%	38.02%	1.84%	45.96%	2.37%	0.00%
Mod 13	4.30%	5.21%	8.88%	59.17%	2.86%	15.90%	3.68%	0.00%
Mod 14	0.00%	4.52%	7.70%	51.31%	0.00%	33.28%	3.19%	0.00%
Mod 15	3.44%	4.16%	7.09%	47.27%	4.44%	30.66%	2.94%	0.00%
Mod 16	3.60%	4.35%	7.42%	49.46%	0.00%	32.08%	3.08%	0.00%
Mod 17	6.30%	4.13%	7.04%	46.91%	2.26%	30.43%	2.92%	0.00%
Mod 18	0.00%	4.41%	7.51%	50.07%	2.42%	32.48%	3.12%	0.00%
Mod 19	3.05%	16.90%	6.29%	41.93%	2.02%	27.20%	2.61%	0.00%
Mod 20	3.38%	7.98%	6.97%	46.43%	2.24%	30.11%	2.89%	0.00%
Mod 21	3.67%	0.00%	7.57%	50.46%	2.44%	32.73%	3.14%	0.00%
Mod 22	3.34%	4.04%	6.89%	45.93%	2.22%	29.79%	2.86%	4.93%
Mod 23	3.43%	4.15%	7.07%	47.15%	2.28%	30.58%	2.94%	2.41%
Mod 24	3.48%	4.21%	7.18%	47.87%	2.31%	31.05%	2.98%	0.92%

**Tabelle 58** Zusammensetzung der Modellgläser MOD00 – MOD24 (Angaben in Gew-%)

	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Mod 00	<b>3.36%</b>	<b>2.64%</b>	<b>11.39%</b>	<b>44.74%</b>	<b>3.39%</b>	<b>27.08%</b>	<b>7.40%</b>	<b>0.00%</b>
Mod 01	3.71%	2.92%	<b>3.95%</b>	49.51%	3.75%	29.97%	<b>6.19%</b>	0.00%
Mod 02	4.13%	3.25%	<b>0.00%</b>	55.10%	4.17%	33.35%	<b>0.00%</b>	0.00%
Mod 03	3.62%	2.85%	12.30%	48.32%	3.66%	29.25%	<b>0.00%</b>	0.00%
Mod 04	3.79%	2.98%	<b>0.00%</b>	50.49%	3.82%	30.56%	8.36%	0.00%
Mod 05	2.88%	2.27%	9.77%	38.39%	2.90%	23.24%	<b>20.55%</b>	0.00%
Mod 06	3.14%	2.47%	10.65%	41.83%	3.16%	25.32%	<b>13.44%</b>	0.00%
Mod 07	3.50%	2.76%	11.89%	46.71%	3.53%	28.27%	<b>3.33%</b>	0.00%
Mod 08	2.94%	2.32%	<b>22.34%</b>	39.21%	2.97%	23.74%	6.49%	0.00%
Mod 09	3.68%	2.90%	<b>2.80%</b>	49.08%	3.71%	29.71%	8.12%	0.00%
Mod 10	2.31%	1.82%	7.83%	<b>61.99%</b>	2.33%	18.63%	5.09%	0.00%
Mod 11	4.40%	3.46%	14.93%	<b>27.57%</b>	4.44%	35.50%	9.70%	0.00%
Mod 12	2.72%	2.14%	9.23%	36.26%	2.74%	<b>40.90%</b>	6.00%	0.00%
Mod 13	3.99%	3.14%	13.54%	53.18%	4.02%	<b>13.33%</b>	8.80%	0.00%
Mod 14	<b>0.00%</b>	2.83%	12.21%	47.97%	<b>0.00%</b>	29.04%	7.94%	0.00%
Mod 15	3.25%	2.56%	11.04%	43.35%	<b>6.39%</b>	26.24%	7.17%	0.00%
Mod 16	3.47%	2.73%	11.79%	46.31%	<b>0.00%</b>	28.03%	7.66%	0.00%
Mod 17	<b>6.03%</b>	2.57%	11.08%	43.50%	3.29%	26.33%	7.20%	0.00%
Mod 18	<b>0.00%</b>	2.73%	11.79%	46.29%	3.50%	28.02%	7.66%	0.00%
Mod 19	3.07%	<b>11.05%</b>	10.41%	40.88%	3.09%	24.74%	6.76%	0.00%
Mod 20	3.27%	<b>5.03%</b>	11.11%	43.64%	3.30%	26.42%	7.22%	0.00%
Mod 21	3.45%	<b>0.00%</b>	11.70%	45.96%	3.48%	27.82%	7.60%	0.00%
Mod 22	3.01%	2.37%	10.23%	40.18%	3.04%	24.32%	6.65%	<b>10.20%</b>
Mod 23	3.18%	2.51%	10.81%	42.45%	3.21%	25.70%	7.02%	<b>5.12%</b>
Mod 24	3.29%	2.59%	11.16%	43.85%	3.32%	26.54%	7.26%	<b>1.99%</b>

**Tabelle 59** *CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis der Modellgläser und HTMV-Schlacken (Gew-%)*

<b>Modellgläser</b>	<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	<b>HTMV-Schlacken</b>	<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>	<b>ModellgläserII</b>	<b>CaO/SiO<sub>2</sub></b>
<b>Mod 00</b>	0.61	<b>S1</b>	0.73	<b>10N-A</b>	0.47
<b>Mod 01</b>	0.61	<b>S2</b>	0.51	<b>10N-B</b>	0.39
<b>Mod 02</b>	0.61	<b>S3</b>	0.47	<b>10N-C</b>	0.28
<b>Mod 03</b>	0.61	<b>S4</b>	0.64	<b>10N-D</b>	0.94
<b>Mod 04</b>	0.61	<b>S5</b>	0.56	<b>10N-E</b>	0.93
<b>Mod 05</b>	0.61	<b>S6</b>	0.54	<b>10N-G</b>	0.74
<b>Mod 06</b>	0.61	<b>S7</b>	0.56		
<b>Mod 07</b>	0.61	<b>S8</b>	0.64	<b>5N-A</b>	0.47
<b>Mod 08</b>	0.61	<b>S9</b>	0.45	<b>5N-B</b>	0.39
<b>Mod 09</b>	0.61	<b>S10</b>	0.59	<b>5N-C</b>	0.28
<b>Mod 10</b>	0.30	<b>S11</b>	0.60	<b>5N-D</b>	0.94
<b>Mod 11</b>	1.29	<b>S12</b>	0.62	<b>5n-E</b>	0.93
<b>Mod 12</b>	1.13	<b>S13</b>	0.66	<b>5N-G</b>	0.74
<b>Mod 13</b>	0.25	<b>S14</b>	0.47		
<b>Mod 14</b>	0.61	<b>S15</b>	0.83	<b>3N-A</b>	0.47
<b>Mod 15</b>	0.61	<b>S16</b>	0.78	<b>3N-B</b>	0.39
<b>Mod 16</b>	0.61	<b>S17</b>	0.55	<b>3N-C</b>	0.28
<b>Mod 17</b>	0.61	<b>S18</b>	0.48	<b>3N-D</b>	0.94
<b>Mod 18</b>	0.61	<b>S19</b>	0.59	<b>3N-E</b>	0.93
<b>Mod 19</b>	0.61			<b>3N-G</b>	0.74
<b>Mod 20</b>	0.61				
<b>Mod 21</b>	0.61				
<b>Mod 22</b>	0.61				
<b>Mod 23</b>	0.61				
<b>Mod 24</b>	0.61				

**Tabelle 60** *CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis der Modellgläser und HTMV-Schlacken (Mol-%)*

Modellgläser	CaO/SiO <sub>2</sub>	HTMV-Schlacken	CaO/SiO <sub>2</sub>	ModellgläserII	CaO/SiO <sub>2</sub>
<b>Mod 00</b>	0.65	<b>S1</b>	0.78	<b>10N-A</b>	0.50
<b>Mod 01</b>	0.65	<b>S2</b>	0.55	<b>10N-B</b>	0.42
<b>Mod 02</b>	0.65	<b>S3</b>	0.51	<b>10N-C</b>	0.30
<b>Mod 03</b>	0.65	<b>S4</b>	0.69	<b>10N-D</b>	1.01
<b>Mod 04</b>	0.65	<b>S5</b>	0.61	<b>10N-E</b>	0.99
<b>Mod 05</b>	0.65	<b>S6</b>	0.58	<b>10N-G</b>	0.79
<b>Mod 06</b>	0.65	<b>S7</b>	0.59		
<b>Mod 07</b>	0.65	<b>S8</b>	0.69	<b>5N-A</b>	0.50
<b>Mod 08</b>	0.65	<b>S9</b>	0.48	<b>5N-B</b>	0.42
<b>Mod 09</b>	0.65	<b>S10</b>	0.63	<b>5N-C</b>	0.30
<b>Mod 10</b>	0.32	<b>S11</b>	0.65	<b>5N-D</b>	1.01
<b>Mod 11</b>	1.38	<b>S12</b>	0.67	<b>5n-E</b>	0.99
<b>Mod 12</b>	1.21	<b>S13</b>	0.71	<b>5N-G</b>	0.79
<b>Mod 13</b>	0.27	<b>S14</b>	0.50		
<b>Mod 14</b>	0.65	<b>S15</b>	0.89	<b>3N-A</b>	0.50
<b>Mod 15</b>	0.65	<b>S16</b>	0.84	<b>3N-B</b>	0.42
<b>Mod 16</b>	0.65	<b>S17</b>	0.59	<b>3N-C</b>	0.30
<b>Mod 17</b>	0.65	<b>S18</b>	0.51	<b>3N-D</b>	1.01
<b>Mod 18</b>	0.65	<b>S19</b>	0.63	<b>3N-E</b>	0.99
<b>Mod 19</b>	0.65			<b>3N-G</b>	0.79
<b>Mod 20</b>	0.65				
<b>Mod 21</b>	0.65				
<b>Mod 22</b>	0.65				
<b>Mod 23</b>	0.65				
<b>Mod 24</b>	0.65				

**Tabelle 61** Analysewerte aus TRFA-Messung in ppm der Schlacken S1 bis S8. Präparation mit Mikrowellenaufschluß mit HF in HNO<sub>3</sub>.

Probe	S1	delta	S2	delta	S3	delta
<b>Einwaage</b>	<b>200.6 mg</b>		<b>214.7 mg</b>		<b>207.4mg</b>	
<b>P</b>	1.75252	0.2304	1.429054	0.229137	1.179619	0.216367
<b>S</b>	0	0	0.255553	0.089834	0.121165	0.07464
<b>K</b>	2.337937	0.0433	2.983772	0.046483	1.851046	0.037055
<b>Ca</b>	17.461953	0.038618	14.853428	0.037267	15.450745	0.031421
<b>Ti</b>	0.819557	0.008216	0.942183	0.008043	0.804831	0.007933
<b>V</b>	0.016452	0.007461	0	0	0.01495	0.007218
<b>Cr</b>	0.120983	0.004367	0.131012	0.005028	0.180282	0.004664
<b>Mn</b>	0.207399	0.005894	0.165539	0.006655	0.197032	0.005053
<b>Fe</b>	3.683984	0.006522	4.921136	0.007151	3.214852	0.005153
<b>Ni</b>	0.022026	0.002046	0.024152	0.002211	0.039841	0.00169
<b>Cu</b>	0.284036	0.00233	0.205368	0.002397	0.12797	0.001846
<b>Zn</b>	0.706502	0.002441	1.069822	0.002721	0.776475	0.002046
<b>As</b>	0.009403	0.002388	0.012973	0.002987	0.005776	0.001896
<b>Rb</b>	0.004272	0.001089	0.00751	0.001072	0.004406	0.000916
<b>Sr</b>	0.052307	0.001307	0.041433	0.001274	0.042662	0.001109
<b>Mo</b>	0.004324	0.000868	0.004514	0.000659	0.001722	0.000484
<b>Ag</b>	0.002451	0.001295	0.002989	0.001313	0.002187	0.000926
<b>Cd</b>	0	0	0.003393	0.001587	0.001597	0.001126
<b>Sn</b>	0.043278	0.002491	0.081527	0.002521	0.048416	0.001759
<b>Sb</b>	0.011379	0.003189	0.024107	0.003188	0.010582	0.002209
<b>Pb</b>	0.23061	0.002352	0.332013	0.002573	0.160439	0.001794

Probe	S4	delta	S5	delta	S6	delta
<b>Einwaage</b>	<b>203.4 mg</b>		<b>198.5mg</b>		<b>201.0mg</b>	
<b>P</b>	1.623164	0.249967	1.444646	0.238004	1.345523	0.237159
<b>S</b>	0	0	0	0	0.163887	0.101376
<b>K</b>	2.988704	0.047325	2.353065	0.04357	2.622174	0.044719
<b>Ca</b>	18.069893	0.039231	14.817028	0.035427	15.236854	0.036524
<b>Ti</b>	0.883128	0.009758	0.942289	0.008147	0.85244	0.008114
<b>V</b>	0.017771	0.008521	0.015317	0.008103	0	0
<b>Cr</b>	0.149647	0.005082	0.123732	0.005324	0.134369	0.005288
<b>Mn</b>	0.277196	0.00634	0.192973	0.006203	0.164964	0.006107
<b>Fe</b>	4.183528	0.006493	4.532632	0.006491	4.104667	0.006343
<b>Ni</b>	0.019001	0.002055	0.015347	0.001973	0.015902	0.002034
<b>Cu</b>	0.149268	0.002322	0.127247	0.002206	0.153479	0.002344
<b>Zn</b>	0.996722	0.002594	0.93897	0.002434	1.136612	0.002628
<b>As</b>	0.012838	0.002896	0.021676	0.003826	0.01746	0.003514
<b>Rb</b>	0.006028	0.001107	0.005434	0.001066	0.006075	0.001074
<b>Sr</b>	0.057713	0.00132	0.039651	0.001269	0.040064	0.001278
<b>Mo</b>	0.003031	0.000629	0.003835	0.000596	0.003349	0.000601
<b>Ag</b>	0.002754	0.001187	0.002019	0.001117	0.00414	0.001141
<b>Cd</b>	0.004153	0.00144	0.005777	0.00134	0.009916	0.001382
<b>Sn</b>	0.100224	0.002268	0.092223	0.002096	0.09024	0.002164
<b>Sb</b>	0.022901	0.002864	0.0319	0.002637	0.029263	0.002714
<b>Pb</b>	0.320858	0.002507	0.602275	0.002838	0.491061	0.002728

Tabelle 61 TRFA-Messungen (Fortsetzung)

<b>Probe</b>	<b>S7</b>	<b>delta</b>	<b>S8</b>	<b>delta</b>
<b>Einwaage</b>	<b>202.1mg</b>		<b>209.8mg</b>	
<b>P</b>	1.436767	0.201002	1.510905	0.201656
<b>S</b>	0	0	0	0
<b>K</b>	1.199054	0.034677	1.751297	0.038086
<b>Ca</b>	16.354163	0.03111	18.127499	0.034277
<b>Ti</b>	0.765869	0.006898	0.708487	0.007496
<b>V</b>	0.01424	0.006808	0.016234	0.006569
<b>Cr</b>	0.583563	0.004478	0.234977	0.003977
<b>Mn</b>	0.220279	0.005427	0.275843	0.005181
<b>Fe</b>	3.465355	0.005224	3.321718	0.005492
<b>Ni</b>	0.035265	0.001532	0.015503	0.001574
<b>Cu</b>	0.120239	0.001428	0.110948	0.001499
<b>Zn</b>	0.129743	0.001276	0.200204	0.00144
<b>As</b>	0.00202	0.000918	0	0
<b>Rb</b>	0.002862	0.000865	0.003738	0.000904
<b>Sr</b>	0.052312	0.001086	0.057197	0.00112
<b>Mo</b>	0.003274	0.000542	0.001784	0.00054
<b>Ag</b>	0	0	0	0
<b>Cd</b>	0	0	0	0
<b>Sn</b>	0.009861	0.001706	0.009108	0.001912
<b>Sb</b>	0.00442	0.002164	0.004472	0.002417
<b>Pb</b>	0.020071	0.00142	0.025689	0.001515

**Tabelle 62** Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie für Modellgläser mit variierendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Probe	Fe <sup>3+</sup>			Fe <sup>2+</sup>			$\chi^2$
	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$	Fläche [%]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$	Fläche [%]	
<b>MOD10</b>	0,421	0,918	68,66	0,804	2,389	31,34	0,426
	0,352	1,028	66,46	0,756	2,500	33,54	1,201
	0,417	0,913	65,40	0,790	2,394	34,60	0,925
<b>MOD00</b>	0,303	1,117	92,45	0,737	2,562	7,541	0,485
	0,291	1,109	81,06	0,636	2,546	18,94	0,813
	0,305	1,107	88,62	0,704	2,574	11,38	0,768
<b>MOD11</b>	0,216	1,256	100				0,895
	0,216	1,246	100				1,797
	0,216	1,248	100				1,247
	0,215	1,240	100				1,279
	0,212	1,224	100				1,953
	0,212	1,229	100				1,449

**Tabelle 63** Ergebnisse der Mössbauerspektroskopie für zink- und chromhaltige Modellgläser. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur.

Probe	Fe <sup>3+</sup>			Fe <sup>2+</sup>			$\chi^2$
	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$	Fläche [%]	$\delta$ [mm/s]	$\Delta E_Q$	Fläche [%]	
<b>HCR</b>	0,264	1,225	100				0,682
	0,265	1,225	100				1,603
	0,265	1,225	100				0,998
<b>MCR</b>	0,294	1,164	96,05	0,735	2,711	3,95	0,456
	0,282	1,145	84,48	0,551	2,693	15,52	0,825
	0,296	1,139	90,81	0,662	2,557	9,19	0,797
<b>NCR</b>	0,306	1,110	92,89	0,743	2,567	7,11	0,894
	0,293	1,107	82,81	0,696	2,401	17,18	1,126
	0,293	1,107	82,82	0,696	2,401	17,18	1,128
<b>HZN</b>	0,275	1,176	88,03	1,001	2,064	11,97	0,472
	0,299	1,086	76,17	0,723	2,371	23,82	0,892
	0,318	1,065	82,09	0,706	2,512	17,91	0,845
<b>MZN</b>	0,282	1,154	85,87	1,010	1,995	14,13	0,767
	0,285	1,138	78,12	0,904	2,076	21,88	1,006
	0,271	1,166	80,76	0,995	1,949	19,25	0,971
<b>NZN</b>	0,329	1,062	84,27	0,761	2,484	15,73	0,439
	0,289	1,125	78,52	0,869	2,051	21,48	0,859
	0,271	1,152	82,26	0,968	1,955	17,74	0,810

## Anhang B: Viskosität

**Tabelle 64** VFT-Faktoren der homogenen HTMV-Schlacken mit Bestimmtheitsmaß

	<b>A<sub>0</sub></b>	<b>B</b>	<b>T<sub>0</sub></b>	<b>Best.</b>
<b>S1</b>	-3.122463	3968.3462	426.62037	0.9992266
<b>S2</b>	-2.326365	3400.1145	431.66958	0.9999583
<b>S3</b>	-1.89807	2946.003	512.80386	0.9998578
<b>S4</b>	-1.924006	2327.4783	577.99343	0.9953034
<b>S5</b>	-3.693099	4765.3707	372.5259	0.9974997
<b>S6</b>	-0.853524	1533.8469	673.87869	0.9983968
<b>S7</b>	-2.477732	3480.6479	468.61683	0.9999137
<b>S8</b>	-2.365398	3202.0909	470.1049	0.9998981
<b>S9</b>	-2.186525	3523.0644	432.68785	0.9999206
<b>S10</b>	-2.088968	3012.6229	477.1723	0.999996
<b>S11</b>	-3.666268	4738.5188	375.56874	0.997867
<b>S12</b>	-3.214337	4173.6132	402.71021	0.9986027
<b>S13</b>	-2.547047	3315.9633	444.06337	0.9996494
<b>S14</b>	-2.52577	3747.8877	425.03046	0.9998675
<b>S15</b>	-2.395148	2976.08	468.25844	0.9999821
<b>S16</b>	-2.461937	3491.3643	426.62037	0.9946013
<b>S17</b>	-4.476342	5324.9995	324.8114	0.9999889
<b>S18</b>	-2.762596	4158.3265	418.35289	0.9998145

**Tabelle 65** VFT-Faktoren der Modellgläser MOD00 – MOD24

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>T<sub>0</sub></b>	<b>Best.</b>
<b>MOD00</b>	-2.781416	3784.9636	432.93749	1
<b>MOD01</b>	-2.434349	3261.3499	441.05609	0.9999999
<b>MOD02</b>	-2.332332	3156.013	456.79753	1
<b>MOD03</b>	-2.478312	3600.9279	466.28806	0.9999976
<b>MOD04</b>	-5.634497	7455.0716	233.2338	0.9999863
<b>MOD05</b>	-2.673253	3334.5837	422.74421	0.9999967
<b>MOD06</b>	-2.05636	2959.4526	463.45754	0.9999856
<b>MOD07</b>	-2.696015	3803.7738	443.16965	0.9999986
<b>MOD08</b>	-3.185309	4606.9952	410.6162	0.9999969
<b>MOD09</b>	-3.688944	4729.8364	364.52385	0.9999898
<b>MOD10</b>	-2.263883	4667.5565	374.77131	0.9999892
<b>MOD11</b>	-3.020962	3488.7507	435.74117	1
<b>MOD12</b>	-3.507928	3833.5892	454.79798	0.9999981
<b>MOD13</b>	-2.872612	5367.4608	306.10377	0.9999934
<b>MOD14</b>	-3.332988	4496.9294	420.7192	0.9999773
<b>MOD15</b>	-2.730789	3783.3178	426.16928	0.9999997
<b>MOD16</b>	-2.900202	3913.6968	429.34016	0.9999963
<b>MOD17</b>	-2.870833	3888.1432	398.53893	0.9999981
<b>MOD18</b>	-2.885333	3910.0181	463.32502	0.9999966
<b>MOD19</b>	-3.405688	4028.425	420.5106	0.9999994
<b>MOD20</b>	-2.738314	3648.1845	436.46899	0.9999975
<b>MOD21</b>	-2.700983	3901.7754	421.59109	0.9999986
<b>MOD22</b>	-2.659349	3735.339	451.19055	0.9999989
<b>MOD23</b>	-2.734113	3821.5883	438.63211	0.999981

**Tabelle 66** VFT-Faktoren der Modellgläser mit fünf Komponenten und variierendem Natriumgehalt (XN-A bis G)

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>T<sub>0</sub></b>	<b>Best.</b>
<b>3N-A</b>	-2.4067	3883.9492	458.6052	0.9999997
<b>5N-A</b>	-2.034837	3501.2822	453.52204	0.9999996
<b>10N-A</b>	-1.940971	3377.6168	401.33607	0.9999944
<b>3N-B</b>	-2.264009	4145.7375	455.49638	0.9999934
<b>5N-B</b>	-2.363209	4394.7307	393.16277	0.9995782
<b>10N-B</b>	-1.979707	3799.2186	389.67591	0.9999983
<b>3N-C</b>	-2.293794	4882.1425	425.87186	0.9999872
<b>5N-C</b>	-2.448407	5128.5895	364.11658	0.9999941
<b>10N-C</b>	-2.049643	4512.364	343.06805	0.9999937
<b>3N-D</b>	-577025.9	1.809E+13	-31343794	0.9975283
<b>5N-D</b>	-0.740436	1893.1301	600	0.9976823
<b>10N-D</b>	-3.333721	4488.9843	424.57183	0.9998936
<b>3N-E</b>	-3.52589	4297.485	474.15487	0.9999734
<b>5N-E</b>	-2.44158	3182.5496	512.69747	0.9999959
<b>10N-E</b>	-1.86925	2561.6656	527.12082	0.9999872
<b>3N-G</b>	-3.448797	4405.1511	472.80658	0.9995922
<b>5N-G</b>	-2.844832	3839.5453	467.77837	1
<b>10N-G</b>	-2.63865	3725.6231	424.26944	0.999975

# Anhang C: Röntgendiffraktometrie

## Gitterkonstantenverfeinerung von synth. Melilith

Refinement of cell constants and calculation  
of all possible lines of a powder-diagram  
for Melilith (synth.)

Initial cell parameters are:

a = 7.686      alpha = 90.000  
b = 7.686      beta = 90.000  
c = 5.068      gamma = 90.000

Tetragonal structure P-421m

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
Ca	.1614	.6614	.5109	1.000	1.000
Al	.0000	.0000	.0000	1.000	1.000
Si	.3578	.8578	.9577	1.000	1.000
O	.0000	.5000	.1831	1.000	1.000
O	.3567	.8567	.2707	1.000	1.000
O	.0906	.1659	.1861	1.000	1.000

Molecular formula is Ca<sub>2</sub> Al Si<sub>2</sub> O<sub>7</sub>

Wavelength used is 1.54056 Angstroms

Input reflections were corrected by interpolation, using of Silicon  
the reflections 1, 2, 3, 4 and 5

Parameters	Correlation coefficients				
	b	c	alpha	beta	gamma
a	7.7768( 6)	.0000	-.3044	.0000	.0000
b	7.7768( 6)	.0000	.0000	.0000	.0000
c	5.0260( 5)	.0000	.0000	.0000	.0000
alpha	90.0000( 0)			.0000	.0000
beta	90.0000( 0)				.0000
gamma	90.0000( 0)				

The error of fit is 1.910

Volume 303.97( .04)

Calculation between .0 and 38.5 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:

h00 with h=2n only  
OkO with k=2n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.
		1	1	0	4	54.1	19.62	5.4991	15.98	16.10		
		0	0	1	2	45.6	23.49	5.0260	17.53	17.63		
	1	1	0	1	8	18.1	33.30	4.2212	20.96	21.03	21.07	-.04
	2	2	0	0	4	13.2	39.24	3.8884	22.80	22.85	22.84	.01
	3	1	1	1	8	153.1	43.11	3.7099	23.93	23.97	23.98	-.01
	4	2	1	0	8	22.8	49.05	3.4779	25.56	25.59	25.59	.01
		Silicon										
	5	2	0	1	8	188.6	62.73	3.0755	28.99	29.01	29.01	.00
	6	2	1	1	16	1000.0	72.54	2.8599	31.24	31.25	31.24	.01
	7	2	2	0	4	49.6	78.48	2.7495	32.53	32.54	32.54	.00
	8	0	0	2	2	38.4	93.95	2.5130	35.69	35.70	35.70	.00
	9	3	1	0	8	157.6	98.11	2.4593	36.50	36.51	36.49	.02
	10	2	2	1	8	93.5	101.97	2.4122	37.24	37.24	37.24	.01
	11	1	0	2	8	60.7	103.76	2.3913	37.58	37.58	37.57	.01
	12	3	0	1	8	82.3	111.78	2.3039	39.06	39.06	39.06	.00
	13	1	1	2	8	30.6	113.57	2.2856	39.38	39.39	39.39	.00
	14	3	1	1	16	17.5	121.59	2.2090	40.81	40.82	40.81	.01
		3	2	0	8	.3	127.54	2.1569	41.84	41.85		
		2	0	2	8	8.2	133.19	2.1106	42.80	42.81		
	15	2	1	2	16	92.4	143.01	2.0369	44.43	44.44	44.43	.01
	16	3	2	1	16	22.9	151.02	1.9821	45.73	45.74	45.70	.04
	17	4	0	0	4	94.1	156.97	1.9442	46.67	46.68	46.67	.01
		Silicon										
	18	4	1	0	8	40.9	166.78	1.8862	48.20	48.21	48.19	.02
	19	2	2	2	8	20.0	172.44	1.8550	49.06	49.07	49.05	.02
	20	3	3	0	4	88.0	176.59	1.8330	49.69	49.70	49.70	.00
		4	0	1	8	5.5	180.46	1.8133	50.26	50.28		
		3	0	2	8	2.2	182.25	1.8043	50.53	50.54		
		4	1	1	16	70.2	190.27	1.7659	51.71	51.72		
	21	3	1	2	16	227.8	192.06	1.7577	51.97	51.98	51.99	.00
	22	4	2	0	8	59.1	196.21	1.7390	52.57	52.59	52.59	.00
	23	3	3	1	8	34.0	200.08	1.7221	53.13	53.14	53.16	-.02
	24	0	0	3	2	8.5	211.39	1.6753	54.73	54.75	54.72	.02
		4	2	1	16	7.1	219.70	1.6434	55.89	55.90		
		1	0	3	8	4.3	221.20	1.6378	56.10	56.11		
		Silicon										
		3	2	2	16	18.9	221.49	1.6367	56.14	56.15		

## Anhang C: Röntgendiffraktometrie

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.	
	25	1	1	3	8	14.5	231.01	1.6026	57.44	57.45	57.46	.00	
		4	3	0	8	1.0	245.26	1.5554	59.36	59.37			
	26	2	0	3	8	8.7	250.64	1.5386	60.07	60.08	60.08	.00	
		4	0	2	8	5.1	250.92	1.5377	60.11	60.12			
		5	1	0	8	.4	255.07	1.5252	60.66	60.67			
	27	2	1	3	16	81.7	260.45	1.5093	61.36	61.37	61.38	-.01	
		4	1	2	16	9.3	260.73	1.5085	61.40	61.41			
		5	0	1	8	2.4	268.75	1.4858	62.44	62.45			
		4	3	1	16	2.4	268.75	1.4858	62.44	62.45			
	28	3	3	2	8	21.0	270.54	1.4809	62.67	62.68	62.64	.05	
	29	5	1	1	16	16.9	278.56	1.4594	63.70	63.71	63.69	.02	
		5	2	0	8	6.7	284.50	1.4441	64.46	64.47			
	30	2	2	3	8	33.0	289.88	1.4307	65.14	65.15	65.15	.00	
		4	2	2	16	15.0	290.16	1.4300	65.17	65.19			
	31	3	0	3	8	11.0	299.69	1.4071	66.37	66.38	66.38	.00	
	32	5	2	1	16	117.6	307.99	1.3880	67.40	67.42	67.43	-.01	
		3	1	3	16	18.3	309.50	1.3846	67.59	67.60			
	33	4	4	0	4	41.0	313.94	1.3748	68.14	68.15	68.12	.03	
		Silicon						321.88	1.3577	69.12	69.13		
		5	3	0	8	6.8	333.56	1.3337	70.54	70.56			
		lrefl						sin**2	d	2theta	2theta	2theta	diff.
		nr	h	k	l	J	*1000	calc.	to obs.	calc.	corr.	diff.	
	34	4	4	1	8	11.3	337.42	1.3261	71.01	71.03	71.07	-.05	
	35	3	2	3	16	13.6	338.93	1.3231	71.19	71.21	71.23	-.02	
		4	3	2	16	8.1	339.22	1.3225	71.23	71.24			
		5	0	2	8	1.3	339.22	1.3225	71.23	71.24			
	36	5	1	2	16	6.9	349.03	1.3038	72.41	72.43	72.43	.00	
	37	6	0	0	4	38.6	353.18	1.2961	72.91	72.92	72.94	-.02	
	38	5	3	1	16	1.8	357.05	1.2891	73.37	73.39	73.42	-.03	
		6	1	0	8	4.8	362.99	1.2785	74.08	74.10			
		4	0	3	8	4.8	368.36	1.2691	74.72	74.74			
	39	0	0	4	2	13.4	375.81	1.2565	75.60	75.62	75.64	-.02	
		6	0	1	8	.5	376.67	1.2551	75.70	75.72			
	40	4	1	3	16	46.8	378.17	1.2526	75.88	75.90	75.91	-.01	
		5	2	2	16	16.5	378.46	1.2521	75.91	75.93			
		Silicon						382.24	1.2459	76.35	76.38		
		1	0	4	8	.6	385.62	1.2404	76.75	76.78			
		6	1	1	16	15.8	386.48	1.2390	76.85	76.88			

## Gitterkonstantenverfeinerung von synth. Pyroxen

Refinement of cell constants and calculation  
of all possible lines of a powder-diagram  
for Pyroxen (synth.)

Initial cell parameters are:

a = 9.732      alpha = 90.000  
b = 8.867      beta = 105.900  
c = 5.279      gamma = 90.000

Monoclinic structure C2/c

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
Ca	.0000	.3015	.2500	1.000	1.000
Mg	.0000	.9082	.2500	1.000	1.000
Si	.2862	.0933	.2293	1.000	1.000
O	.1156	.0873	.1422	1.000	1.000
O	.3611	.2500	.3180	1.000	1.000
O	.3503	.0176	.9953	1.000	1.000

Molecular formula is Ca Mg Si2 O6

Wavelength used is 1.54056 Angstroms

Input reflections were corrected by interpolation, using of Silicon  
the reflections 1, 2, 3, 4 and 5

Parameters	Correlation coefficients					
	b	c	alpha	beta	gamma	
a	9.7756( 60)	-.5086	.0931	.0000	-.0526	.0000
b	8.8934( 61)	-.6001	.0000	-.1043	.0000	
c	5.3246( 116)		.0000	.2953	.0000	
alpha	90.0000( 0)			.0000	.0000	
beta	105.8172(1033)				.0000	
gamma	90.0000( 0)					

The error of fit is 2.646

Volume 445.38( .81)

Calculation between .0 and 38.5 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:

hkl with h+k=2n only  
h0l with l=2n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.
		1	1	0	4	2.0	14.21	6.4620	14.00	13.69		
		2	0	0	2	1.4	26.83	4.7027	19.02	18.85		
		0	2	0	2	30.1	30.01	4.4467	20.09	19.95		

Anhang C: Röntgendiffraktometrie

lrefl nr	h	k	l	J	I	sin**2 d *1000 calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.	
	1	1	-1	4	10.0	30.10	4.4396	20.13	19.98		
	1	1	1	4	30.6	43.53	3.6920	24.17	24.08		
1	0	2	1	4	103.3	52.61	3.3581	26.58	26.52	.00	
2	2	2	0	4	253.6	56.84	3.2310	27.64	27.58	.04	
	Silicon					60.35	3.1354	28.49	28.44		
3	2	2	-1	4	1000.0	66.02	2.9979	29.82	29.78	.03	
4	3	1	0	4	264.9	67.87	2.9568	30.25	30.20	.00	
	3	1	-1	4	368.2	70.34	2.9044	30.80	30.76		
5	1	3	0	4	13.7	74.22	2.8273	31.66	31.62	.00	
6	1	3	-1	4	239.9	90.12	2.5659	34.98	34.94	-.03	
	2	0	-2	2	21.1	90.41	2.5618	35.03	35.00		
	0	0	2	2	425.2	90.43	2.5615	35.04	35.00		
	1	1	-2	4	3.2	91.21	2.5505	35.19	35.16		
	2	2	1	4	414.6	92.87	2.5276	35.52	35.49		
	1	3	1	4	11.8	103.54	2.3938	37.58	37.54		
	4	0	0	2	5.9	107.31	2.3514	38.28	38.25		
	3	1	1	4	175.0	110.61	2.3160	38.89	38.85		
	3	1	-2	4	2.3	118.02	2.2422	40.23	40.19		
	1	1	2	4	93.0	118.06	2.2418	40.23	40.19		
	0	4	0	2	.3	120.03	2.2233	40.58	40.54		
	2	2	-2	4	13.6	120.41	2.2198	40.65	40.61		
	0	2	2	4	95.6	120.44	2.2196	40.65	40.61		
7	3	3	0	4	97.6	127.88	2.1540	41.95	41.91	41.92	-.02
8	3	3	-1	4	176.6	130.35	2.1335	42.37	42.33	.01	
9	4	2	-1	4	83.9	133.08	2.1115	42.83	42.79	42.81	-.02
	4	2	0	4	10.6	137.32	2.0786	43.55	43.50		
	0	4	1	4	186.1	142.64	2.0395	44.42	44.38		
	4	0	-2	2	118.0	144.04	2.0296	44.65	44.61		
	2	0	2	2	73.7	144.11	2.0291	44.67	44.62		
	2	4	0	4	5.5	146.86	2.0100	45.11	45.07		
	1	3	-2	4	77.5	151.23	1.9808	45.82	45.77		
	2	4	-1	4	4.8	156.04	1.9500	46.58	46.53		
	Silicon					160.95	1.9200	47.35	47.30		
	5	1	-1	4	2.4	164.22	1.9008	47.86	47.81		
	3	3	1	4	21.3	170.63	1.8648	48.85	48.80		
	4	2	-2	4	4.8	174.05	1.8463	49.37	49.31		
	2	2	2	4	31.1	174.12	1.8460	49.38	49.32		
	5	1	0	4	64.0	175.18	1.8404	49.54	49.49		
	3	3	-2	4	.3	178.03	1.8256	49.97	49.91		
	1	3	2	4	35.8	178.08	1.8253	49.97	49.92		
	2	4	1	4	3.3	182.89	1.8012	50.69	50.64		
	4	2	1	4	9.4	186.78	1.7823	51.26	51.21		
	1	5	0	4	127.5	194.25	1.7477	52.35	52.30		
	1	1	-3	4	2.0	197.54	1.7331	52.83	52.78		
	5	1	-2	4	18.3	198.48	1.7290	52.96	52.91		
	3	1	2	4	4.8	198.57	1.7286	52.98	52.93		
	1	5	-1	4	13.0	210.15	1.6803	54.62	54.57		
	2	4	-2	4	6.9	210.44	1.6791	54.66	54.61		
	0	4	2	4	43.9	210.46	1.6791	54.67	54.61		
	3	1	-3	4	64.6	210.92	1.6772	54.73	54.68		
	2	2	-3	4	167.1	220.02	1.6422	56.00	55.95		
	Silicon					221.30	1.6374	56.17	56.12		
	4	4	-1	4	2.7	223.10	1.6308	56.42	56.37		
	1	5	1	4	1.8	223.57	1.6291	56.49	56.44		
	5	3	-1	4	132.5	224.24	1.6266	56.58	56.53		
	4	4	0	4	46.7	227.34	1.6155	57.00	56.95		
	5	1	1	4	.1	231.35	1.6014	57.55	57.50		
	0	2	3	4	1.0	233.47	1.5942	57.84	57.79		
	5	3	0	4	19.9	235.20	1.5883	58.07	58.02		
	1	1	3	4	.5	237.81	1.5795	58.42	58.37		
	6	0	0	2	35.7	241.46	1.5676	58.91	58.86		
	3	5	0	4	44.4	247.91	1.5470	59.77	59.72		
	3	5	-1	4	1.5	250.38	1.5394	60.10	60.05		
	6	0	-2	2	48.8	251.33	1.5365	60.22	60.18		
	4	0	2	2	61.9	251.45	1.5361	60.24	60.19		
	6	2	-1	4	23.1	253.80	1.5290	60.55	60.50		
	1	3	-3	4	126.4	257.55	1.5178	61.04	60.99		
	5	3	-2	4	13.8	258.50	1.5150	61.16	61.12		
	3	3	2	4	.1	258.59	1.5148	61.17	61.13		
	4	2	-3	4	6.1	260.23	1.5100	61.39	61.35		
	4	4	-2	4	.2	264.07	1.4990	61.89	61.84		
	2	4	2	4	17.5	264.14	1.4988	61.90	61.85		
	0	6	0	2	40.3	270.06	1.4822	62.66	62.62		
	3	3	-3	4	6.1	270.93	1.4799	62.78	62.73		
	1	5	-2	4	1.5	271.26	1.4790	62.82	62.77		
	6	2	0	4	4.7	271.47	1.4784	62.84	62.80		
	4	4	1	4	15.7	276.80	1.4641	63.53	63.49		
	5	1	-3	4	3.7	277.96	1.4610	63.68	63.63		
	6	2	-2	4	25.3	281.34	1.4522	64.11	64.07		
	4	2	2	4	12.6	281.45	1.4519	64.12	64.08		
	3	5	1	4	2.4	290.66	1.4288	65.29	65.25		
	5	3	1	4	167.0	291.37	1.4270	65.38	65.34		
	0	6	1	4	22.1	292.67	1.4238	65.54	65.50		
	2	6	0	4	8.6	296.89	1.4137	66.07	66.03		
	1	3	3	4	1.8	297.83	1.4115	66.19	66.15		
	3	5	-2	4	86.9	298.06	1.4109	66.22	66.18		
	1	5	2	4	39.8	298.11	1.4108	66.22	66.18		
	2	2	3	4	42.3	300.58	1.4050	66.53	66.49		
	2	6	-1	4	.3	306.08	1.3923	67.21	67.18		
	2	4	-3	4	9.9	310.05	1.3834	67.71	67.67		
	7	1	-1	4	11.9	311.77	1.3795	67.92	67.89		
	Silicon					321.88	1.3577	69.16	69.13		
	0	4	3	4	15.6	323.49	1.3543	69.36	69.33		
	3	1	3	4	9.3	331.75	1.3374	70.37	70.34		
	7	1	-2	4	59.1	332.60	1.3356	70.47	70.44		
	5	1	2	4	10.1	332.74	1.3354	70.49	70.46		

## Anhang C: Röntgendiffraktometrie

---

lrefl nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.
	2	6	1	4	4.0	332.93	1.3350	70.51	70.48		
	6	2	1	4	37.9	334.35	1.3321	70.68	70.65		
	2	0	-4	2	.3	334.84	1.3312	70.74	70.71		
	7	1	0	4	9.8	336.15	1.3286	70.90	70.87		
	5	3	-3	4	30.1	337.97	1.3250	71.12	71.09		
	6	4	-1	4	1.5	343.82	1.3137	71.83	71.80		
	5	5	-1	4	.9	344.27	1.3128	71.88	71.85		
	3	1	-4	4	34.0	349.03	1.3038	72.46	72.43		
	1	1	-4	4	20.1	349.07	1.3037	72.46	72.43		
	4	4	-3	4	8.7	350.26	1.3015	72.61	72.57		
	6	2	-3	4	.8	354.10	1.2944	73.07	73.03		
	5	5	0	4	.4	355.22	1.2924	73.20	73.17		
	2	6	-2	4	32.1	360.47	1.2830	73.83	73.80		
	0	6	2	4	52.6	360.49	1.2829	73.83	73.80		
	6	4	0	4	6.8	361.49	1.2812	73.95	73.92		
	4	0	-4	2	16.8	361.63	1.2809	73.97	73.93		
	0	0	4	2	32.5	361.72	1.2808	73.98	73.94		
	2	2	-4	4	2.3	364.85	1.2752	74.35	74.32		
	6	4	-2	4	.8	371.36	1.2640	75.13	75.09		
	4	4	2	4	8.8	371.47	1.2638	75.14	75.10		
	7	3	-1	4	12.8	371.79	1.2633	75.18	75.14		
	4	6	-1	4	9.5	373.14	1.2610	75.34	75.30		
	1	7	0	4	.1	374.30	1.2590	75.48	75.44		
	4	6	0	4	.7	377.38	1.2539	75.84	75.80		
	1	5	-3	4	.0	377.58	1.2536	75.86	75.83		
	5	5	-2	4	1.0	378.53	1.2520	75.98	75.94		
	3	5	2	4	67.7	378.62	1.2518	75.99	75.95		

## Gitterkonstantenverfeinerung von Melilith des rekristallisierten Modellglases HZN (T=1150°C, t=12h)

Refinement of cell constants and calculation  
of all possible lines of a powder-diagram  
for HZN 1150°C (Melilith)

Initial cell parameters are:

a = 7.825      alpha = 90.000  
b = 7.825      beta = 90.000  
c = 5.015      gamma = 90.000

Tetragonal structure P-421m

Atom positions:

Element	x	y	z	Btemp	Occup
Ca	.1614	.6614	.5109	1.000	1.000
Zn	.0000	.0000	.0000	1.000	1.000
Si	.3578	.8578	.9577	1.000	1.000
O	.0000	.5000	.1831	1.000	1.000
O	.3567	.8567	.2707	1.000	1.000
O	.0906	.1659	.1861	1.000	1.000

Molecular formula is Ca<sub>2</sub> Zn Si<sub>2</sub> O<sub>7</sub>

Wavelength used is 1.54056 Angstroms

Input reflections were corrected by interpolation, using of Silicon  
the reflections 1, 2, 3, 4 and 5

Parameters	Correlation coefficients				
	b	c	alpha	beta	gamma
a	7.7862( 8)	.0000	-.3060	.0000	.0000
b	7.7862( 8)	.0000	.0000	.0000	.0000
c	5.0257( 6)	.0000	.0000	.0000	.0000
alpha	90.0000( 0)			.0000	.0000
beta	90.0000( 0)				.0000
gamma	90.0000( 0)				

The error of fit is 2.429

Volume 304.68 (.05)

Calculation between .0 and 38.5 degrees theta

Diffraction geometry is Debye Scherrer

Conditions, limiting possible reflections:

h00 with h=2n only  
0k0 with k=2n only

Correction for anomalous dispersion will be made

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.
		1	1	0	4	25.8	19.57	5.5056	16.02	16.08		
		0	0	1	2	214.0	23.49	5.0257	17.59	17.63		
	1	1	0	1	8	18.0	33.28	4.2225	21.02	21.02	21.06	-.04
		2	0	0	4	22.7	39.15	3.8931	22.84	22.82		
	2	1	1	1	8	509.4	43.07	3.7118	23.98	23.95	23.98	-.03
	3	2	1	0	8	22.8	48.94	3.4821	25.60	25.56	25.58	-.02
		Silicon					60.35	3.1354	28.49	28.44		
	4	2	0	1	8	505.1	62.64	3.0777	29.04	28.99	28.99	-.01
	5	2	1	1	16	1000.0	72.43	2.8622	31.28	31.22	31.22	.00
	6	2	2	0	4	152.4	78.30	2.7528	32.56	32.50	32.49	.01
	7	0	0	2	2	89.3	93.96	2.5129	35.77	35.70	35.73	-.03
	8	3	1	0	8	357.2	97.87	2.4622	36.53	36.46	36.45	.01
	9	2	2	1	8	159.5	101.79	2.4144	37.28	37.21	37.21	.00
	10	1	0	2	8	60.5	103.75	2.3914	37.65	37.58	37.57	.01
	11	3	0	1	8	82.5	111.57	2.3060	39.09	39.03	39.01	.02
	12	1	1	2	8	42.6	113.54	2.2860	39.45	39.38	39.38	.00
	13	3	1	1	16	56.4	121.36	2.2111	40.84	40.78	40.75	.03
		3	2	0	8	.2	127.23	2.1595	41.86	41.79		
		2	0	2	8	4.5	133.11	2.1113	42.86	42.80		
	14	2	1	2	16	92.3	142.90	2.0377	44.48	44.42	44.40	.02
	15	3	2	1	16	22.9	150.72	1.9841	45.75	45.69	45.69	.00
	16	4	0	0	4	44.7	156.59	1.9465	46.68	46.62	46.60	.02
		Silicon					160.95	1.9200	47.36	47.30		
	17	4	1	0	8	41.0	166.38	1.8884	48.20	48.15	48.19	-.04
	18	2	2	2	8	69.8	172.26	1.8559	49.10	49.04	49.04	.01
	19	3	3	0	4	44.6	176.17	1.8352	49.69	49.63	49.61	.03
	20	4	0	1	8	37.2	180.08	1.8151	50.28	50.22	50.19	.03
	21	3	0	2	8	2.2	182.05	1.8053	50.57	50.51	50.46	.05
	22	4	1	1	16	70.3	189.87	1.7677	51.72	51.66	51.67	-.01
	23	3	1	2	16	398.3	191.83	1.7587	52.01	51.95	51.96	-.01
	24	4	2	0	8	124.5	195.74	1.7410	52.57	52.52	52.56	-.04
	25	3	3	1	8	85.1	199.66	1.7239	53.13	53.08	53.13	-.05
	26	0	0	3	2	1.7	211.42	1.6752	54.80	54.75	54.70	.05
		4	2	1	16	49.0	219.23	1.6451	55.89	55.84		
		3	2	2	16	19.0	221.20	1.6378	56.16	56.11		
		1	0	3	8	4.3	221.21	1.6378	56.16	56.11		
		Silicon					221.30	1.6374	56.17	56.12		
	27	1	1	3	8	32.8	230.99	1.6027	57.50	57.45	57.46	-.01
		4	3	0	8	1.0	244.68	1.5572	59.34	59.29		
		4	0	2	8	.3	250.56	1.5388	60.12	60.07		

## Anhang C: Röntgendiffraktometrie

lrefl	nr	h	k	l	J	I	sin**2 *1000	d calc.	2theta to obs.	2theta calc.	2theta corr.	diff.	
	28	2	0	3	8	31.7	250.57	1.5388	60.12	60.07	60.11	-.03	
		5	1	0	8	10.9	254.46	1.5270	60.64	60.59			
		4	1	2	16	9.3	260.34	1.5096	61.41	61.36			
	29	2	1	3	16	81.5	260.35	1.5096	61.41	61.36	61.36	.00	
		5	0	1	8	2.5	268.17	1.4875	62.42	62.38			
		4	3	1	16	2.4	268.17	1.4875	62.42	62.38			
		3	3	2	8	4.7	270.13	1.4820	62.68	62.63			
	30	5	1	1	16	56.3	277.95	1.4610	63.68	63.63	63.65	-.01	
		5	2	0	8	6.7	283.82	1.4459	64.43	64.38			
		4	2	2	16	50.4	289.70	1.4311	65.17	65.13			
	31	2	2	3	8	41.7	289.72	1.4311	65.17	65.13	65.13	.00	
	32	3	0	3	8	11.0	299.50	1.4075	66.40	66.36	66.39	-.04	
	33	5	2	1	16	117.8	307.31	1.3895	67.38	67.33	67.34	.00	
	34	3	1	3	16	51.6	309.29	1.3851	67.62	67.58	67.58	.00	
	35	4	4	0	4	62.3	313.18	1.3764	68.11	68.06	68.06	.00	
		Silicon						321.88	1.3577	69.18	69.13		
		5	3	0	8	20.9	332.76	1.3353	70.50	70.46			
		Silicon											
		Silicon											
	36	4	4	1	8	26.2	336.68	1.3275	70.98	70.93	70.91	.02	
		5	0	2	8	1.3	338.64	1.3237	71.22	71.17			
		4	3	2	16	8.1	338.64	1.3237	71.22	71.17			
	37	3	2	3	16	13.6	338.65	1.3236	71.22	71.17	71.19	-.02	
		5	1	2	16	24.3	348.43	1.3049	72.40	72.35			
	38	6	0	0	4	56.5	352.33	1.2977	72.87	72.82	72.81	.01	
		5	3	1	16	5.3	356.25	1.2905	73.34	73.29			
		6	1	0	8	4.8	362.12	1.2800	74.04	73.99			
		4	0	3	8	15.5	368.01	1.2697	74.74	74.69			
		6	0	1	8	1.3	375.82	1.2565	75.66	75.62			
	39	0	0	4	2	20.3	375.86	1.2564	75.67	75.62	75.61	.02	
		5	2	2	16	16.6	377.79	1.2532	75.90	75.85			
	40	4	1	3	16	46.8	377.80	1.2532	75.90	75.85	75.84	.01	
		Silicon						382.24	1.2459	76.42	76.38		
		6	1	1	16	15.8	385.61	1.2404	76.82	76.77			
		1	0	4	8	.6	385.64	1.2404	76.82	76.78			

**Tabelle 67** *2Theta-Werte und Halbwertsbreite des ersten scharften Diffractionspeaks aus den WAXS-Messungen*

	<b>2<math>\Theta</math></b>	<b>FWHM</b>		<b>2<math>\Theta</math></b>	<b>FWHM</b>		<b>2<math>\Theta</math></b>	<b>FWHM</b>
<b>3N-A</b>	12.69	4.91	<b>S1</b>	13.62	3.91	<b>Mod0</b>	13.67	4.33
<b>3N-B</b>	12.11	5.36	<b>S2</b>	13.61	4.32	<b>Mod1</b>	13.76	4.05
<b>3N-C</b>	11.38	5.42	<b>S3</b>	13.25	4.75	<b>Mod2</b>	13.76	3.96
<b>3N-D</b>	13.54	4.23	<b>S4</b>	13.73	3.85	<b>Mod3</b>	13.68	4.39
<b>3N-E</b>	13.78	3.76	<b>S5</b>	13.57	4.26	<b>Mod4</b>	13.79	4.01
<b>3N-F</b>	13.92	3.29	<b>S6</b>	13.62	4.25	<b>Mod5</b>	13.83	4.24
<b>3N-G</b>	13.48	4.36	<b>S7</b>	13.33	4.64	<b>Mod6</b>	13.71	4.48
			<b>S8</b>	13.63	4.17	<b>Mod7</b>	13.67	4.35
<b>5N-A</b>	13.13	4.93	<b>S9</b>	13.4	4.72	<b>Mod8</b>	13.37	4.57
<b>5N-B</b>	12.53	5.27	<b>S10</b>	13.49	4.32	<b>Mod9</b>	13.79	4.05
<b>5N-C</b>	11.6	5.52	<b>S11</b>	13.61	4.32	<b>Mod10</b>	11.9	5.58
<b>5N-D</b>	13.72	3.99	<b>S12</b>	13.59	3.99	<b>Mod11</b>	14.18	3.05
<b>5N-E</b>	14.08	3.62	<b>S13</b>	13.65	3.99	<b>Mod12</b>	14.07	3.09
<b>5N-F</b>	13.98	3.23	<b>S14</b>	13.43	4.77	<b>Mod13</b>	12.48	5.46
<b>5N-G</b>	13.81	4.14	<b>S15</b>	13.86	3.5	<b>Mod14</b>	13.07	4.84
			<b>S16</b>	13.59	3.99	<b>Mod15</b>	13.67	3.99
<b>10N-A</b>	13.73	4.65	<b>S17</b>	13.53	4.43	<b>Mod16</b>	13.58	4.65
<b>10N-B</b>	13.4	5.24	<b>S18</b>	12.92	4.91	<b>Mod17</b>	13.86	4.1
<b>10N-C</b>	12.6	5.71				<b>Mod18</b>	13.4	4.38
<b>10N-D</b>	14.07	3.61				<b>Mod19</b>	13.89	4.02
<b>10N-E</b>	14.07	3.3				<b>Mod20</b>	13.75	4.14
<b>10N-F</b>	14.14	3.03				<b>Mod21</b>	13.65	4.21
<b>10N-G</b>	13.9	3.88				<b>Mod22</b>	13.6	4.76
						<b>Mod23</b>	13.55	4.43
						<b>Mod24</b>	13.58	4.28



## Anhang D: Soxhlet-Test

### Spezifischer Massenverlust

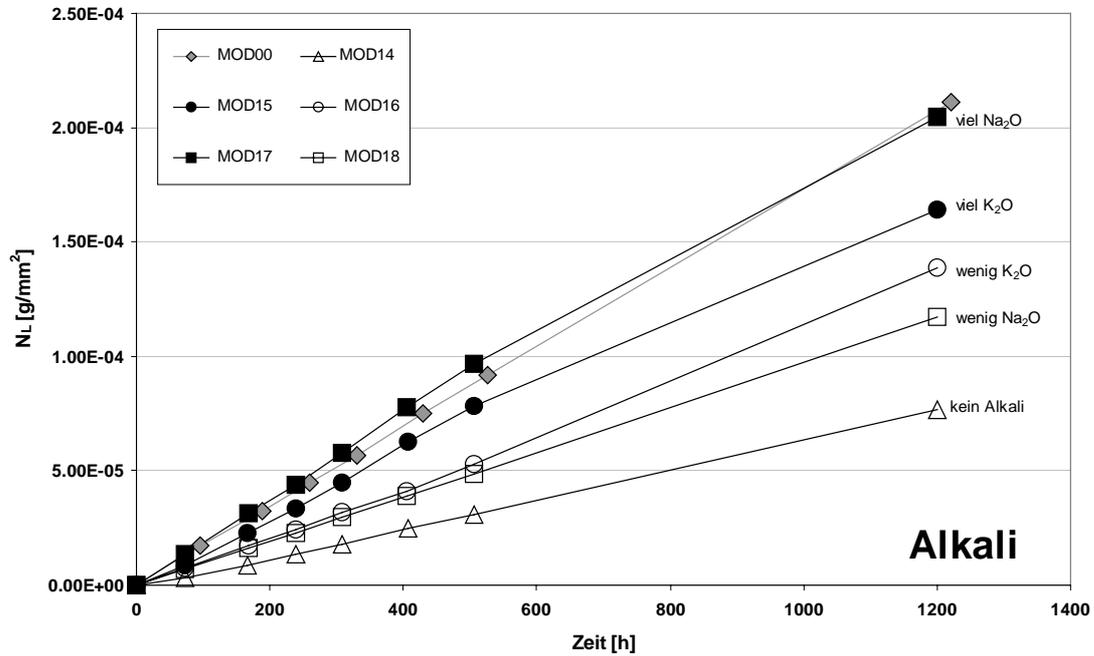


Abb. 99 Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des Alkaligehaltes

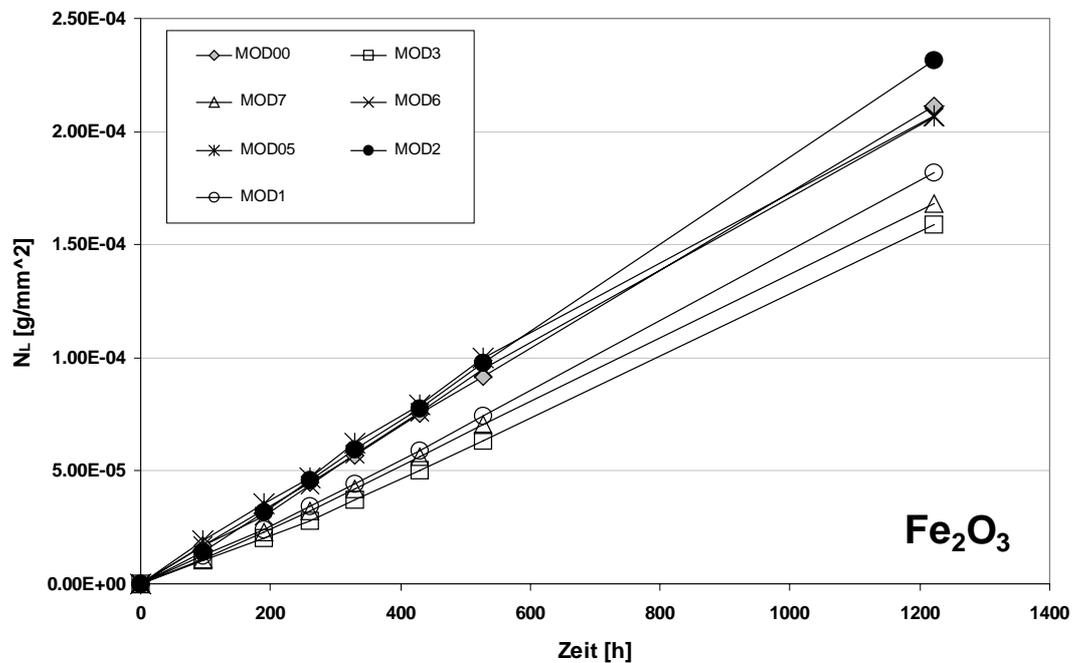


Abb. 100 Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes

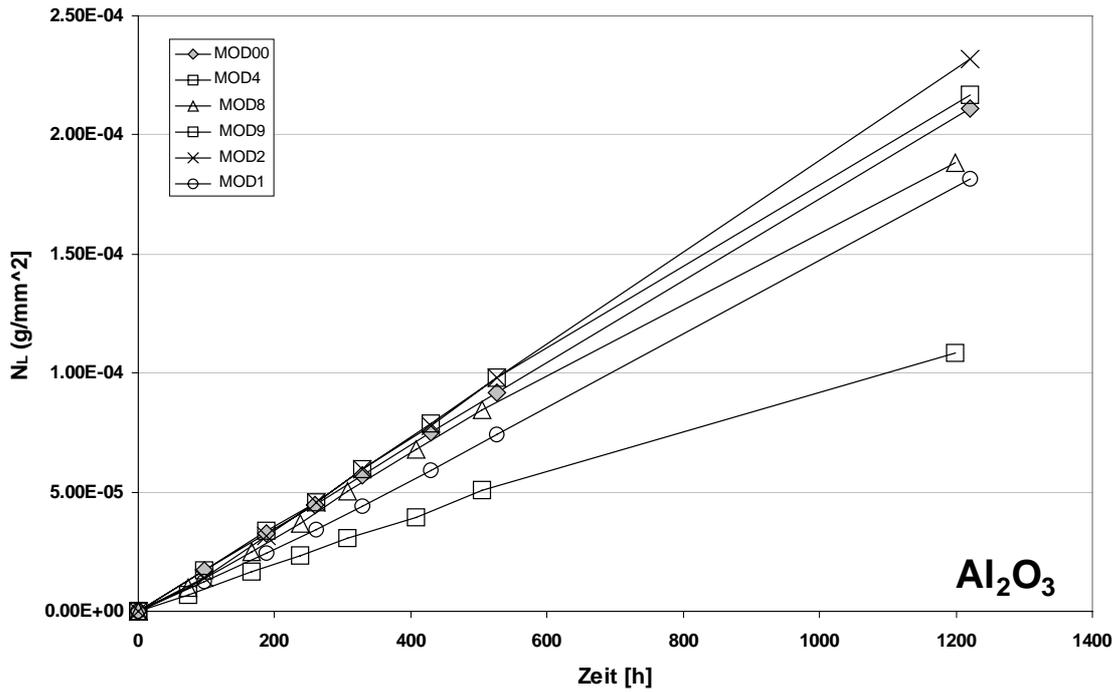


Abb. 101 Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes

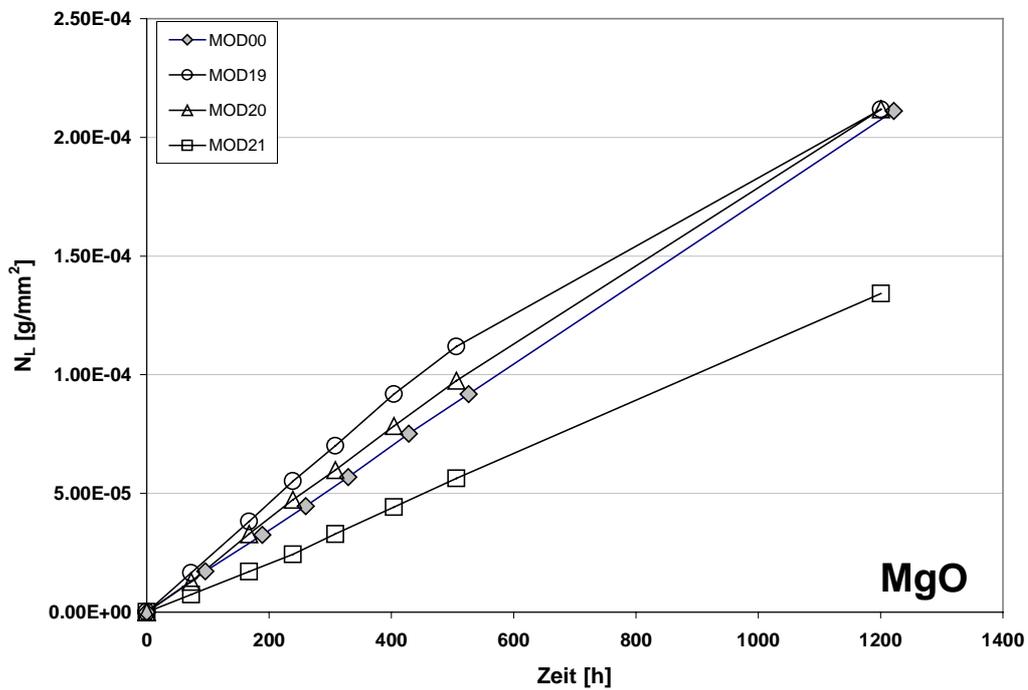
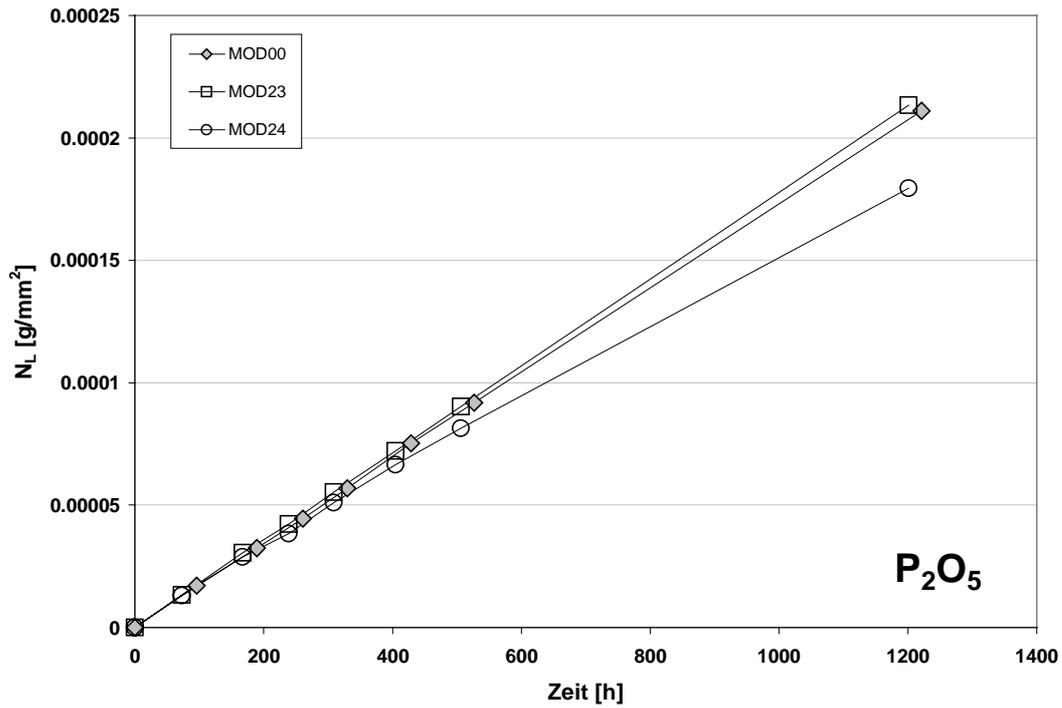
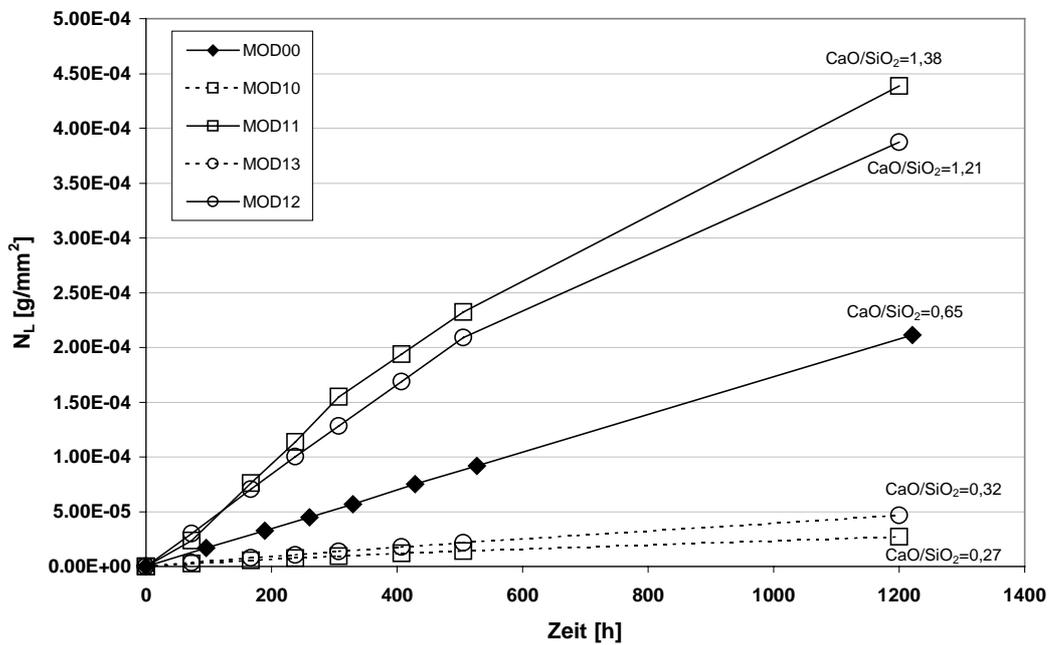


Abb. 102 Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des MgO-Gehaltes



**Abb. 103** Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des MgO-Gehaltes



**Abb. 104** Spezifischer Massenverlust der Modellgläser in Abhängigkeit von der Zeit bei Variation des MgO-Gehaltes