

KfK 5270
Januar 1994

Verglasung konventioneller, schwermetallhaltiger Abfälle aus Müllverbrennungsanlagen

A. Kipka, B. Luckscheiter, W. Lutze
Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Nukleare Entsorgungstechnik

KfK 5270

**Verglasung konventioneller, schwermetallhaltiger Abfälle
aus Müllverbrennungsanlagen**

A. Kipka, B. Luckscheiter und W. Lutze

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Bei der Müllverbrennung entstehen Flugaschen, die Schwermetalle in löslicher Form enthalten. Um diese Rückstände deponieren oder gar wiederverwerten zu können, ist eine Nachbehandlung der Flugaschen erforderlich, z.B. durch Abtrennung der Schwermetalle oder durch Verglasung. Verschiedene Verfahren zur Konditionierung schwermetallhaltiger Abfälle befinden sich in der Entwicklung oder Erprobung, die sich unter Sinter- und Schmelzverfahren zusammenfassen lassen. Allen Verfahren gemeinsam ist die Erzeugung eines glasigen Rückstandes, der wiederverwertet werden soll. Von allen Verfahren ist das SOLUR-Verfahren das einzige "echte" Verglasungsverfahren, bei dem in einem Glasschmelzofen schwermetallhaltige Abfälle, insbesondere Flugaschen, direkt oder unter Zuschlag von Sand, Altglas oder Phonolith in ein homogenes, porenarmes Glasprodukt überführt werden. Für die Wiederverwertung muß das Glasprodukt chemisch so beständig sein, daß eine nennenswerte Auslaugung der Schwermetalle ausgeschlossen werden kann. Aus verfahrenstechnischen Gründen ergeben sich besondere Anforderungen an den Viskositätsverlauf, den spezifischen elektrischen Widerstand und an das Kristallisationsverhalten der Schmelze.

Für die Untersuchung der Eigenschaften solcher Gläser wurden ein von der Fa. SORG genanntes Referenzglas R1 und ein zweites Referenzglas R0 mit einem gegenüber Referenzglas R1 halbierten Al_2O_3 -Gehalt verwendet. Die Eigenschaften der Schmelzen wurden in Abhängigkeit von der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung untersucht, indem die Gehalte der 6 Hauptkomponenten der Gläser variiert wurden. Die chemische Beständigkeit wurde nach gebräuchlichen Testverfahren (Soxhlet, ISO-Test 719, "Schweizer Test") untersucht und beurteilt. Außerdem wurde die Korrosionsbeständigkeit der Gläser in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur, pH-Wert und Verhältnis Glasoberfläche zu Lösungsvolumen untersucht.

Bei den gemessenen Viskositäts-Temperatur-Kurven fehlen häufig die Kurvenabschnitte im Bereich tieferer Temperaturen, obwohl hohe Viskositätswerte noch nicht erreicht sind. Ursache dafür ist ein plötzlicher steiler Anstieg der Viskosität infolge Kristallisation, die zur Erstarrung der Schmelze führt. Überwiegend liegen die Erstarrungstemperaturen im Bereich zwischen 1000 und 1130 °C. Nur in wenigen Fällen konnte keine Erstarrung der Schmelze festgestellt und die Viskositätskurve bis zum Ende des Meßbereichs bei 105 dPa·s ermittelt werden. Die Viskosität der Schmelze steigt erwartungsgemäß mit zunehmendem Gehalt der Netzwerkbildner SiO_2 und Al_2O_3 und sinkt mit zunehmendem Gehalt der Netzwerkmodifizierer Na_2O , CaO und MgO . Ein überproportionaler

Anstieg der Viskosität ist bei hohen Al_2O_3 -gehalten ($> 20\%$) der Schmelze festzustellen, der durch eine bereits bei $1300\text{ }^\circ\text{C}$ einsetzende Kristallisation von Anorthit hervorgerufen wird. Der spezifische elektrische Widerstand der Schmelze zeigt eine starke Abnahme mit steigendem Na_2O -Gehalt, während der Einfluß der übrigen Oxide, insbesondere beim Referenzglas R0, relativ gering ist. Beim Referenzglas R1 zeigt sich auch ein starker Anstieg des Widerstandes bei hohen Al_2O_3 -gehalten, der auf die erwähnte Kristallisation der Schmelze zurückzuführen ist.

Bei der Kristallisation der Gläser treten im wesentlichen drei kristalline Hauptphasen auf, Gehlenit, Wollastonit und Pyroxene. Bei den Pyroxenen handelt es sich um Verbindungen des Typs Diopsid, Augit und Fassait. Nur beim Referenzglas R1 kristallisiert bei Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts auf 21% erstmals Anorthit. Bei Variation der einzelnen Oxidgehalte tritt immer im Bereich der Referenzglaszusammensetzung ein Wechsel der kristallinen Hauptphase auf, z.B. vom Gehlenit zum Wollastonit bei Erhöhung des SiO_2 -Gehalts im Referenzglas R0. Die Kristallisation der Abfallgläser läßt sich qualitativ mit dem quaternären Phasensystem $\text{CaO-MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschreiben, sofern der Na_2O - und K_2O -Gehalt der Gläser dem CaO -Gehalt und der Fe_2O_3 -Gehalt dem MgO -Gehalt hinzuaddiert werden. Die in den Phasendiagrammen angegebenen Kristallphasen stimmen dann mit den in den kristallisierten Gläsern gefundenen kristallinen Hauptphasen weitgehend überein. Die starke Neigung der Abfallgläser zur Entglasung führt dazu, daß die überwiegende Anzahl der untersuchten Schmelzen während der Viskositätsmessung bei Erreichen bestimmter Temperaturen, meist oberhalb $1000\text{ }^\circ\text{C}$, plötzlich erstarren. Einige Schmelzen zeigen jedoch keine Erstarrung oder weisen deutlich niedrigere Erstarrungstemperaturen ($< 950\text{ }^\circ\text{C}$) auf. Kennzeichnend für diese Schmelzen ist, daß ihre Zusammensetzungen entweder an Phasengrenzen in den gezeigten Phasendiagrammen liegen und sich daher mehrere Kristallphasen gleichzeitig bilden oder im Stabilitätsbereich der Pyroxene liegen und ausschließlich Pyroxene während der Abkühlung kristallisieren.

Der zeitliche Korrosionsverlauf der Gläser kann in 3 Abschnitte eingeteilt werden: 1. Vorwärtsrate, wenn zu Beginn der Korrosion der normierte Masseverlust linear mit der Zeit ansteigt, 2. Auswirkungen von Lösungseffekten, dadurch gekennzeichnet, daß die Korrosionsgeschwindigkeit bei Annäherung der Si-Konzentration an die Sättigungsgrenze für Kieselsäure abnimmt und 3. Langzeitrate, nachdem das Si die Sättigungskonzentration erreicht hat, während die Konzentration löslicher Elemente weiter zunimmt. Die Vorwärtsrate des Referenzglas R1, die mit dem Soxhlet Test bei 100°C bestimmt wurde, weist den gleichen Wert auf wie das Glasprodukt, das für die Verfestigung des hochradioaktiven Abfalls der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe entwickelt wurde. Für

die Untersuchung der Lösungseffekte und der Langzeitkorrosionsrate wurden statische Korrosionstests bei 30° bis 90 °C durchgeführt. Während die Na-Konzentration mit der Zeit zunimmt, bleibt die Si-Konzentration konstant. Die Konzentrationen an Al und Ca nehmen mit der Zeit ab, was auf Ausfällung hinweist. Die Konzentrationen der Schwermetalle (Zn, Cu, Cr, Pb) bleiben um Größenordnungen hinter denen zurück, die bei kongruenter Auflösung des Glases zu erwarten wären. Mit dem Anstieg der Temperatur von 30 auf 90 °C steigen die Konzentrationen der Hauptkomponenten des Glases um etwa den Faktor 10 an, bleiben aber für die Schwermetalle konstant. Bei Erhöhung der Gehalte an Netzwerkbildnern (SiO_2 , Al_2O_3) steigt die Korrosionsbeständigkeit, während sich bei Erhöhung der Gehalte an Netzwerkwandlern (Na_2O) die Beständigkeit verschlechtert. Der "Schweizer Test" zur Beurteilung der Deponiefähigkeit ergibt für das Referenzglas R1 Schwermetallkonzentrationen in den Eluat-Lösungen, die weit unterhalb der in diesem Test definierten Grenz-Konzentrationen liegen.

Vitrification of heavy metal containing fly ashes

Summary

Combustion of municipal waste yields fly ashes. The ashes contain hazardous heavy metals in a soluble form. Recycling or disposal of such residues requires separation of the hazardous metals or vitrification of the ashes. For recycling the glass product must be chemically durable enough to prevent significant leaching of the heavy metals. Various treatment processes are under development or testing. For the time being, only one "real" vitrification process for fly ashes has been described in the literature: the SOLUR glass melting process, developed by the companies Sorg and Lurgi. Various wastes such as fly ashes, slags and sludges are fed into a direct-heated ceramic melter and additives like sand or bottle glass can be added to adjust the glass composition. The toxic elements are immobilized in the structure of the glass, which is produced in form of chunks, pellets or granulate. The vitrification process requires knowledge of the viscosity, the specific electrical resistance and the crystallization properties of the melt.

For investigations of the properties of such glasses, a reference glass R1 according to compositions provided by the Sorg company and a second reference glass R0 with half the amount of Al_2O_3 were used. The glasses were prepared in the laboratory at 1350°C by using pure chemicals. The properties of the two reference glasses were determined in dependence of temperature and chemical composition of the melt. The six major glass constituents (SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO and Fe_2O_3) were varied, one at time, by adding or deleting respective amounts thereof. The chemical durability was measured using various test methods (Soxhlet, ISO 719, "Swiss Test"). The corrosion resistance was also tested as a function of temperature, time, pH and glass surface area to solution volume ratio.

Most of the glasses investigated show a strong crystallization tendency which leads to a steep increase of the viscosity curve at a certain temperature and to a sudden solidification of the melt. The solidification temperatures are in the range of 1130 to 1000°C . Additions of MgO , CaO and especially Na_2O decrease the viscosity, whereas additions of SiO_2 and Al_2O_3 increase the viscosity. The specific electrical resistance of the melt decreases strongly with increasing Na_2O content. In comparison with it, the influence of the other waste oxides is relatively small.

In the crystallized glasses the following phases were identified by X-ray powder diffraction: gehlenite, wollastonite and compositions with pyroxene structure. In the glass with highest Al_2O_3 -content also anorthite was observed. The crystallization behaviour of the waste glasses can be described qualitatively by the quaternary phase diagram $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ provided that the alkali oxides are added to the CaO and the Fe_2O_3 is added to the MgO content. Some few glass melts show no solidification during cooling. Characteristic of these glasses is: either they are located on or near phase limits in the phase diagram and various crystal phases are formed at once or they are located inside the stability area of the pyroxene and exclusively pyroxene crystallizes during cooling.

The course of the corrosion of glasses can be divided into 3 sections: 1. forward rate, if at the beginning of corrosion the normalized mass loss of various elements increases linearly with time, 2. solution effects, characterized by a decrease of the corrosion rate as the Si concentration approaches the saturation concentration and 3. long-term rate under Si saturated conditions, characterized by a slow increase of the normalized mass loss of the soluble elements (Na). The forward rate can be determined by the Soxhlet test, i.e. at high flow rates. The reference glass R1 has the same forward rate as typical borosilicate glasses containing high-level radioactive waste. For the determination of the long-term rate static leach tests were performed at 30, 60 and 90°C. As expected, the Na concentration increases with time, whereas the Si concentration remains constant. The concentrations of Al and Ca decrease with time, which indicates precipitation. The concentration of the heavy metals remains several orders of magnitude below the values expected, if the glass dissolves congruently. With increasing temperature from 30 to 90°C the concentrations of the major constituents of the glass increase by a factor of about 10, whereas the concentrations of the heavy metals remain constant. Increasing contents of network formers (SiO_2 , Al_2O_3) ameliorate the chemical durability, increasing contents of network modifiers (Na, Mg) decrease the durability.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung.....	1
2. Stand der Entwicklung.....	2
3. Untersuchungen zur Verglasung schwermetallhaltiger Abfälle.....	5
3.1 Abhängigkeit von Viskosität und elektrischem Wider- stand der Glasschmelze von der Zusammensetzung.....	6
3.2 Untersuchung des Kristallisationsverhaltens.....	7
3.3 Untersuchung des Korrosionsverhaltens.....	8
4. Ergebnisse und Diskussion.....	9
4.1 Viskositäts-Temperatur-Kurven.....	9
4.2 Spezifische elektrische Widerstands- Temperatur-Kurven.....	11
4.3 Kristallisationsverhalten der Abfallgläser.....	11
4.4 Kristallines Gefüge.....	15
4.5 Korrosionsverhalten der Abfallgläser.....	16
5. Literatur.....	21
6. Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen.....	23
Tabelle und Abbildungen.....	26

1. Einleitung und Problemstellung

Die BRD produziert ca. 30 Mio.t Hausmüll und hausmüllähnliche Gewerbeabfälle pro Jahr, davon werden 8 Mio. t Verbrennungsanlagen zugeführt. Bei der Verbrennung fallen anorganische Rückstände an, in Form von Schlacken, Filterstäuben und Salzen aus der Rauchgasreinigung, die stark mit toxisch wirkenden organischen und anorganischen Verbindungen belastet sind. Der weitaus größte Teil der Verbrennungsrückstände entfällt auf die Schlacke und zwar 250-450 kg/t Abfall, das ergibt insgesamt ca. 2.5 Mio.t Schlacke. Die Rückstände aus der Rauchgasreinigung belaufen sich auf rund 40-70 kg/t Abfall, das ergibt 300000 bis 500000 t/a. Zum Vergleich, aus der Steinkohleverbrennung fallen jährlich 3 Mio.t Flugaschen an, die jedoch zu 80% als Füllstoff im Beton verwendet werden.

Einen Überblick über die Elementgehalte der Filterasche von 5 verschiedenen Müllverbrennungsanlagen gibt Tab.1 (aus /1/). Angegeben sind jeweils die Mittelwerte von 21 Elementen. Vorherrschend sind die Elemente Si, Al, Ca, Na, Cl, S und C. Die Analysendaten zeigen auch die starke Anreicherung von Schwermetallen in den Filteraschen aus Müllverbrennungsanlagen. Hinzu kommt eine starke Belastung mit organischen Schadstoffen (PCB, CKW, Dioxine und Furane). Die hohe Toxizität bedingt eine Verbringung der Rückstände in Untertagedeponien oder übertägige geordnete Monodeponien.

Es soll nun untersucht werden, ob die schwermetallhaltigen Abfälle direkt oder nach Zuschlag glasbildender Materialien, z. B. Quarzsand, verglast werden können und ob die chemische Stabilität und die Umweltverträglichkeit der verglasten Abfälle eine Wiederverwertung als Werkstoff, z.B. als Füll- und Zuschlagstoffe für das Bauwesen, ermöglichen und dadurch die sonst notwendige Deponierung der Abfälle vermieden werden kann.

Für die Fixierung von hochradioaktiven Abfällen (HAWC) aus der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff hat sich das Verglasungsverfahren weltweit durchgesetzt. Neben den Spaltprodukten und Aktiniden werden auch andere Elemente, z.B. Prozeßchemikalien, selbst bei relativ hohen Konzentrationen in der Glasmatrix gelöst. Es ist daher naheliegend, die vorhandenen Kenntnisse und Erfahrungen über die Verglasung und über Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Abfallformen, insbesondere ihrer hydrolytischen Beständigkeit, auch auf die Verglasung von toxischen Abfällen anzuwenden.

2. Stand der Entwicklung

Verschiedene Verfahren zur Konditionierung schwermetallhaltiger Abfälle befinden sich in der Entwicklung bzw. Erprobung, die sich unter Sinter- und Schmelzverfahren zusammenfassen lassen. Allen Verfahren gemeinsam ist die Erzeugung eines glasigen Rückstandes, der wiederverwendet werden kann, da er im Vergleich zum Ausgangsmaterial eine hohe hydrolytische Beständigkeit aufweist. Hinzu kommt die Zerstörung der organischen Schadstoffe durch thermische Zersetzung und die Vermeidung einer Rückbildung. In /2/ sind die verschiedenen Verfahren detailliert beschrieben; daher soll hier nur auf deren wesentliche Merkmale eingegangen werden. Im einzelnen handelt es sich um folgende Verfahren:

- Schmelzzyklonverfahren der KHD Humboldt Wedag AG (Cormin Verfahren)
- Schmelzbehandlung beim KWU-Schmelzbrennverfahren
- Elektroschmelzverfahren der ABB
- Plasmatechnik der KRUPP MaK.
- SOLUR-Glasschmelzverfahren der Firmen Sorg und Lurgi

Schmelzzyklonverfahren (Cormin-Verfahren)

Mechanisch vorentwässerter Klärschlamm und schwermetallhaltige Flugstäube und Schlacken aus Müllverbrennungsanlagen werden mit zusätzlichem Brennstoff in einen Schmelzzyklon eingeblasen. Bei den in dem Zyklon herrschenden Temperaturen von 1400-1600 °C verbrennt die organische Substanz, während die mineralischen Komponenten schmelzen. Flüchtige Bestandteile und gasförmige Verbrennungsprodukte verlassen mit dem Rauchgas und der Schmelze gemeinsam den Schmelzzyklon und werden in einem Schlackesammelofen getrennt. Die Schlacke wird abgestochen und entsprechend ihrem Verwendungszweck granuliert oder an Luft abgekühlt. Die im heißen Abgas enthaltenen Schwermetalle werden kondensiert und in den Abgasgegenströmern und im Filter abgeschieden. Es bildet sich ein "Sekundärflugstaub", in dem die Schwermetalle angereichert sind und der möglicherweise von NE-Metallhütten abgenommen wird. Die glasige Schlacke besitzt eine hohe Auslaugbeständigkeit und kann daher wiederverwendet werden. Das Konzept geht von einer Anlage aus, die pro Jahr 25000 t Abfallrückstände (11000 t Klärschlamm, 9000 t Stäube und 5000 t Aschen aus der Müllverbrennung) verarbeiten kann.

KWU-Schwelbrennverfahren

Hausmüll wird durch Verschmelzung in Schwelgas und Schwelreststoffe überführt. Durch anschließende Hochtemperaturverbrennung der Schwelgase und Reststoffe (Feinanteil) bei 1400 bis 1600 °C in einer Brennmuffel mit nachgeschalteter Brennkammer wird eine schmelzflüssige Schlacke erzeugt, die durch ein Austragsloch am Boden der Nachbrennkammer ausgetragen und im Wasserbad granuliert wird. Das Schmelzgranulat ist geeignet für Bodenablagerungen und direkt verwertbar. Die Kessel- und Filterstäube (Elektrofilter) aus der Abgasstrecke werden vollständig in die Brennkammer zurückgeführt, wo sie aufgeschmolzen und in die Schlacke eingebunden werden. Die Schlacke enthält also wie beim SOLUR-Verfahren (s.u.) alle toxischen Schwermetalle. In einer Technikanlage wurde die Durchführbarkeit des Verfahrens demonstriert. Die Hochtemperaturverbrennung arbeitet bei vollständiger Staubrückführung bereits mit Energieüberschuß.

Elektroschmelzverfahren der ABB

Ziel des Verfahrens war die Entwicklung eines einfachen und umweltfreundlichen Verfahrens zur Filterstaubentsorgung. Der Filterstaub wird in 2 Fraktionen aufgeteilt, eine ungiftige Hauptfraktion, die wiederverwertbar sein soll, und eine kleinere Fraktion, in der die kritischen Schwermetallverbindungen hochkonzentriert vorliegen, so daß eine Aufbereitung durch thermische Behandlung möglich ist. Der Filterstaub wird auf 1300 °C aufgeheizt und dadurch die Schwermetallverbindungen verdampft. Aus dem Abgas erhält man nach seiner Abkühlung ein Konzentrat der Schwermetallverbindungen. Der "entgiftete" Reststoff liegt in einer geschmolzenen, fließfähigen Form vor und läßt sich kontinuierlich aus dem Ofen austragen. Aufbauend auf Laborexperimente wurde eine Demonstrationsanlage für bis zu 100 kg Filterstaub/h gebaut und 1989 in Betrieb genommen.

Plasmatechnik (KRUPP Mak.)

Durch vollständiges Aufschmelzen der Flug- und Filterstäube bei Temperaturen von ca. 1300 °C und bei entsprechender Verweilzeit von Schmelze und Abgas werden die organischen Schadstoffe zerstört. Der größere Teil der Stäube wird in eine flüssige Schmelze und ein Teil der leichterflüchtigen Schwermetalle (Pb, Zn, Ni, Cu) und Salze (Chloride) in die Gasphase überführt. Durch Abkühlen der Schmelze wird eine glasige Schlacke erzeugt, die in der Bauindustrie wiederverwertet werden soll. Das Abgas wird von den kondensierbaren Bestandteilen (Schwermetalle, Salze) durch ein Trockenkondensationsverfahren befreit, wobei die Schwermetalle so hoch aufkonzentriert werden, daß sie einer Aufarbeitung zugeführt werden können.

Das Aufschmelzen der Stäube erfolgt mit der sog. Drehstromplasmatechnik in einem Plasmareaktor. Dabei werden die Stäube zwi-

schen die Plasmabrenner in die Lichtbögen geleitet. Bei hohen Temperaturen von $> 2000^{\circ}\text{C}$ erfolgt die Aufschmelzung der Stäube bereits vor Eintritt in das Schmelzbad.

Mit einer vom BMFT finanziell geförderten Pilotanlage mit 1 t/h Staubdurchsatz konnte die Machbarkeit der Drehstromplasmatechnik nachgewiesen werden.

SOLUR-Glasschmelzverfahren

Das SOLUR-Verfahren ist von allen Verfahren das einzige "echte" Verglasungsverfahren, bei dem in einem Glasschmelzofen vor allem Rückstände aus der Rauchgasreinigung, aber auch andere Abfälle wie Galvanikschlämme, Klärschlamm oder Schlacken, entweder direkt oder unter Zuschlag von Sand, Altglas oder Phonolit in ein homogenes, porenarmes Glasprodukt überführt werden können, wobei die Schwermetalle in der Glasmatrix fixiert werden. Hergestellt werden soll ein preiswerter silikatischer Glasbaustoff in verschiedenen Formen (Pellets, Granulat oder auch größere Brocken), der z.B. im Straßenbau wiederverwendet werden kann.

Das Aufschmelzen der Abfallmenge in der Glasschmelzwanne erfolgt mittels Elektroden, die von oben in die Glasschmelze hineinragen, wobei die Glasschmelze den Ohmschen Widerstand bildet. Wegen der hohen Temperatur der Schmelze in der Läuterzone des Schmelzbades von ca. 1400°C wird das Abgas im darüberliegenden Gasraum bis auf etwa 1300°C aufgeheizt, wodurch im Abgas evtl. enthaltene Dioxine und Furane mit Sicherheit zerstört werden. Das Abgas wird dann durch einen Abgaskühler geleitet und die gebildeten Kondensationsprodukte in das aufzuschmelzende Gemenge zurückgeführt. Die Glasschmelze fließt über den Überlauf des Schmelzofens auf eine Glasverarbeitungsmaschine, mit der kontinuierlich Pellets hergestellt werden können.

Aufgrund der hohen Schwefel- und Chlorid-Anteile in den Filterstäuben wird nicht ausschließlich Glas hergestellt. Wegen der geringen Löslichkeit von Sulfat und Chlorid in Glasschmelzen reichert sich auf der Schmelzbadoberfläche eine als Galle bekannte Salzschmelze an, deren Anteil 5 bis 10% des Ofenaustrages erreichen kann. Diese Galle wird gesondert abgezogen und muß separat behandelt, d.h. verfestigt werden.

Pilotversuche mit einer Anlage, die bis zu 1 t/d Flugstaub verarbeiten kann, sind abgeschlossen. Das SOLUR-Verglasungsverfahren hat gegenüber den anderen Verfahren den Vorteil, daß das Endprodukt zur Wiederverwertung in fast jede beliebige Form gebracht und ein homogenes, porenarmes Produkt mit kleinem Verhältnis Oberfläche/Volumen hergestellt werden kann. Ferner kann die chemische Zusammensetzung des Glases durch billige Zuschlag-

stoffe verändert, z.B. durch einen höheren SiO_2 -Gehalt qualitativ verbessert werden.

3. Untersuchungen zur Verglasung schwermetallhaltiger Abfälle

Unabhängig vom SOLUR-Verfahren ergeben sich beim Einschmelzen von schwermetallhaltigen, toxischen Abfällen ähnliche Besonderheiten wie beim Einschmelzen von radioaktiven Abfällen. In beiden Fällen handelt es sich um Multielementgemenge mit stark variierender Zusammensetzung. Das Einschmelzverhalten, das Verhalten der Glasschmelze und die Eigenschaften des Endproduktes müssen empirisch durch Laborversuche ermittelt werden. Die Kenntnis und möglichst auch das Verständnis bestimmter Eigenschaften und Kenngrößen sind erforderlich, um den Schmelzprozeß sicher zu führen und ein Glas mit konstanten Eigenschaften herzustellen.

Aus verfahrenstechnischen Gründen ergeben sich bestimmte Anforderungen an den Verlauf der Viskosität und des elektrischen Widerstandes der Glasschmelze. Ferner kann es kritische Zusammensetzungsbereiche geben, bei denen, aufgrund von Temperaturschwankungen im Schmelzbad, partielle bis vollständige Kristallisation und dadurch Erstarrung der Schmelze eintreten kann, die, u.U., nur durch starke Temperaturerhöhung über die Betriebstemperatur hinaus rückgängig gemacht werden kann. Da jedoch bei der Erstarrung der Schmelze der elektrische Widerstand stark ansteigt, kann dem Schmelzbad evtl. nicht mehr genügend elektrische Energie zugeführt werden, um eine Temperaturerhöhung zu erreichen. Die Temperatur könnte sogar weiter absinken und der Schmelzofen schließlich erkalten. Es ist daher notwendig, sowohl die Zusammensetzungsbereiche herauszufinden, die besonders stark zur Entglasung neigen und daher vermieden werden müssen, als auch die Bereiche zu ermitteln, die eine geringe Entglasungstendenz aufweisen und die zur Gewährleistung eines störungsfreien Verglasungsbetriebs angestrebt werden sollten. Ferner sollten die Ursachen für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Gläser ermittelt werden.

Die Deponierung, insbesondere jedoch die Wiederverwertung der verglasten Flugaschen setzt voraus, daß das hergestellte Glasprodukt chemisch so beständig ist, daß eine nennenswerte Auslaugung der Schwermetalle ausgeschlossen werden kann. Zur Beurteilung der Deponiefähigkeit wird häufig der sog. Schweizer Test angewendet /3/. Er berücksichtigt das Milieu in oberflächennahen Schichten durch Vorgabe eines pH-Wertes von 4 durch CO_2 -Sättigung der Lösung. Die Versuche werden bei RT (25 °C) durchgeführt. In Ergänzung zu diesem Testverfahren kann auch der bei technischen Gläsern verwendete ISO-Test 719 (DIN 12 111) zur Einordnung der Gläser in Beständigkeitsklassen herangezogen werden.

ISO-Test 719 (DIN 12 111)

Hydrolytische Beständigkeitsklasse	Verbrauch an 0,01 N HCl/ml
1	bis 0,1
2	über 0,1 bis 0,2
3	über 0,2 bis 0,85
4	über 0,85 bis 2,0
5	über 2,0 bis 3,5

Zur Beschreibung des Korrosionsverhaltens der verglasten Flugaschen für ein möglichst breites Einsatzfeld bei Wiederverwertung reichen jedoch diese Tests nicht aus. Um über die hydrolytische Beständigkeit dieser Gläser umfassende Aussagen treffen zu können, ist bei den Korrosionsexperimenten ein ganzes Parameterfeld, z.B. pH-Wert, Temperatur, S/V-Verhältnis, Zeit, zu berücksichtigen.

3.1 Abhängigkeit von Viskosität und elektrischem Widerstand der Glasschmelze von der Zusammensetzung

Bei der elektrischen Direktbeheizung der Schmelzwanne ist zur Gewährleistung eines störungsfreien Betriebs die Kenntnis des Verlaufs der Viskosität und des spezifischen elektrischen Widerstandes der Glasschmelze in Abhängigkeit von der Temperatur erforderlich. Wegen der großen Schwankungsbreite der chemischen Zusammensetzung der Flugaschen, insbesondere des SiO_2 -, Al_2O_3 - und CaO -Gehalts (s. Tab.1), ist jedoch davon auszugehen, daß die Viskositäts- und Widerstandswerte der Schmelzen größere Unterschiede aufweisen werden. Der Einfluß einzelner Flugaschebestandteile sowie von Zuschlagstoffen wie Altglas, Sand oder Phonolit, auf die Viskosität und den elektrischen Widerstand der Schmelze muß untersucht werden, um anhand von Viskositäts- und Widerstandsschaubildern die für den Verglasungsprozeß günstigen Zusammensetzungsbereiche der Ausgangsstoffe zu ermitteln bzw. die Zusammensetzung durch Zuschlagstoffe gezielt verändern zu können.

Bei der Verglasung von Flugaschen ergeben sich Gläser, die zu ca. 93% aus den sechs Hauptkomponenten SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO und Na_2O bestehen. In Tab.2 sind eine typische, von der Fa. Sorg genannte, mittlere Zusammensetzung der Abfallgläser (genannt "Referenzglas R1") und eine weitere Zusammensetzung mit halbiertem Al_2O_3 -Gehalt (genannt "Referenzglas R0") sowie die

möglichen Schwankungsbreiten der einzelnen Metalloxide angegeben. Bei beiden Gläsern wurden nun die Gehalte der sechs Hauptkomponenten schrittweise erhöht und erniedrigt und jeweils die Viskositäts- und Widerstands-Temperatur-Kurven der Schmelzen gemessen. Die Variationen der einzelnen Glaskomponenten sind in Tab.3 zusammengestellt.

Die Glasproben wurden durch Aufschmelzen von Gemengen, bestehend aus Oxiden - Fe als Fe_2O_3 -, Hydroxiden und Karbonaten sowie S als CaSO_4 , F als CaF_2 und Cl als CaCl_2 , in Pt-Tiegeln in Chargen à 300 g ca. 3 h bei Temperaturen zwischen 1250 und 1350 °C erschmolzen. Bei rascher Abkühlung der Schmelzen durch Ausgießen auf eine Stahlplatte wurden röntgenamorphe Gläser erhalten. Die Viskosität wurde mit einem Rotationsviskosimeter der Fa. HAAKE gemessen. Die Glasproben wurden auf etwa 1350 °C hochgeheizt und dann in 50 °C Schritten abgekühlt und die jeweilige Viskosität bestimmt. Nach Erreichen einer Viskosität von ca. 10^5 dPa·s oder bei Erstarrung der Glasschmelze wurde die Messung abgebrochen. Die Widerstandsmessungen wurden mit einer rechteckigen Meßzelle aus Al_2O_3 , in der sich 2 Pt-Elektroden von 10·10·2 mm im Abstand von 10 mm gegenüberstehen, durchgeführt. Messungen oberhalb 1200 °C waren mit der vorhandenen Meßanordnung nicht möglich. Das Rotationsviskosimeter und die Widerstandsmeßzelle wurden mit dem Standardglas I der DGG bzw. einem Glas der Fa. SCHOTT geeicht.

3.2 Untersuchung des Kristallisationsverhaltens

Zur Untersuchung des Kristallisationsverhalten wurden Proben sämtlicher Gläser bei zwei Temperaturen, der Erstarrungstemperatur, die sich aus den Viskositätsmeßergebnissen ergab (s.unten), und einer um 150 °C tieferen Temperatur, verschiedene Zeiten zwischen 5 min und 24 h getempert. Diese Untersuchungen sollten zunächst einen Überblick über die Art der gebildeten kristallinen Phasen, deren Anteil und den Einfluß von Temperatur und Zeit auf die Kristallisation geben. Die gebildeten kristallinen Phasen wurden röntgenographisch analysiert. Das kristalline Gefüge wurde lichtmikroskopisch an Dünnschliffen untersucht.

3.3 Untersuchung des Korrosionsverhaltens

Als dynamisches Prüfverfahren wurde der Soxhlet-Test durchgeführt. Beim Soxhlet-Test wird eine quaderförmige Glasprobe (5·5·10 mm) destilliertem Wasser bei 100 °C und einer Fließgeschwindigkeit von 0.5 l/h ausgesetzt. Der spezifische Masseverlust (Masseverlust der Probe auf ihre Oberfläche bezogen) stellt ein Maß für die chemische Stabilität des Glases dar. Als Versuchsdauer wurden 30 d gewählt.

Beim sog. Schweizer Test werden feste, verfestigte oder pulverförmige anorganische Reststoffe bei Raumtemperatur mit destilliertem Wasser im Gewichtsverhältnis 1/10 eluiert. Um einen Zeit raffereffekt zu erreichen, wird kontinuierlich Kohlendioxid (100 ml/min) eingeblasen, wodurch sich ein pH-Wert zwischen 4 und 4.5 einstellt. Zwei Eluate aus den Zeitintervallen 0-24h und 24-48h werden auf Schadstoffe untersucht und mit den in der Vorschrift angegebenen zulässigen Maximalkonzentrationen (s. Tab.6) verglichen.

Der ISO-Test 719 (DIN 12 111) legt ein Verfahren zur Prüfung und Klasseneinteilung der Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei einer Temperatur von 98 °C fest. 2 g Glasgrieß mit einem mittleren Korndurchmesser von 400 µm in 50 ml destilliertem Wasser werden 1 h im Heizbad bei einer Temperatur von 98 °C belassen. Jeder Versuch wird als Doppelversuch und gegen eine Vergleichslösung (Wasser ohne Glas) durchgeführt. Nach dem Abkühlen wird zu jeder Lösung Methylrot als Indikator gegeben und anschließend mit 0.01 N HCl solange titriert, bis die Farbe der Versuchslösung mit der Vergleichslösung übereinstimmt. Der Verbrauch an HCl bestimmt die Einordnung des Glases in eine der 5 hydrolytischen Beständigkeitsklassen.

Außerdem wurden nichtstandardisierte statischen Korrosionsversuche durchgeführt. Dazu wurde Glaspulver der Kornfraktion 100 - 200 µm in 40 ml Lösung ausgelaugt. Als Versuchsbehälter dienten 60 ml- Teflonbehälter. Nach Ablauf der Versuchszeit wurden Glaspulver und Lösung voneinander getrennt und die Lösung durch Zugabe von HNO₃ auf einen pH-Wert von 1.5 eingestellt und mittels Atom-Emissions-Spektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) auf die Konzentrationen der Hauptelemente Si, Al, Ca, Mg, Fe, und K analysiert und mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) die Konzentrationen der Schwermetalle Cu, Pb, Cr und Zn. Die Abhängigkeit der chemischen Beständigkeit wurde von folgenden Variablen untersucht (einen Überblick über die Versuchsbedingungen gibt Tab.4):

a.) Lösungszusammensetzung

Neben destilliertem Wasser und angesäuertem Wasser (pH 4) wurden auch Lösungen mit organischen Zusätzen wie Citrat und Huminsäure verwendet. Citrat ist bekannt als besonders aggressives Medium, das auch von praktischer Bedeutung ist, da vermehrt Reinigungsmittel auf Citronensäure-Basis zur Anwendung gelangen. Huminsäure ist eine in Böden vorkommende organische Säure, von der bekannt ist, daß sie mit Schwermetallen Kolloide bildet.

b.) pH-Wert

Der pH-Wert der Lösungen wurde im Bereich zwischen 4 und 13 variiert. Regenwasser besitzt einen pH-Wert zwischen 4 und 5. In

diesem Bereich liegt auch der pH-Wert verschiedener Böden. Für die Wiederverwertung der Abfallgläser im Bauwesen sind auch stark alkalische Lösungen von Interesse, da das Porenwasser im Zement pH-Werte von 12 und höher erreichen kann.

c.) Temperatur

Für die Korrosionsexperimente wurden Temperaturen von 30, 60 und 90 °C ausgewählt. Die Experimente bei 90 °C wurden vor allem zur Erzielung eines Zeitraffereffektes durchgeführt; jedoch sollte dadurch auch berücksichtigt werden, daß bei starker Sonneneinstrahlung auf eine Straßendecke Temperaturen von 70 bis 80 °C erreicht werden können /4/.

d.) S/V-Verhältnis

Die verschiedenen Verhältnisse von Oberfläche der Glasprobe zu Lösungsvolumen von 100, 500, 1000 und 5000 m⁻¹ wurden durch Variation der eingesetzten Glasmenge bei konstantem Lösungsvolumen und konstanter Glaspulverfraktion (zwischen 100 und 200 µm) eingestellt.

e.) Korrosionszeit

Die Korrosionszeiten wurden zwischen 1 und 225 d variiert. Kurze Zeiten sind für die Bestimmung der relativ hohen Anfangskorrosionsraten von Bedeutung, während durch lange Zeiten die relativ niedrigen Langzeitkorrosionsraten unter Si-gesättigten Bedingung ermittelt werden.

f.) Glaszusammensetzung

Um den Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Korrosion festzustellen, wurden die 6 Hauptbestandteile des Referenzglases R1 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, CaO, MgO und Fe₂O₃ variiert und deren Beständigkeit mit dem ISO-Test 719 (DIN 12 111) /5/ untersucht.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Viskositäts-Temperatur-Kurven

Den Verlauf der Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation der einzelnen Metalloxidgehalte zeigen die Abb.1 bis 6 für das Referenzglas R0 und die Abb.7 bis 12 für das Referenzglas R1. Wie aus den Abbildungen zu ersehen ist, zeigen die Kurven einen überwiegend parallelen Verlauf und nur in wenigen Fällen schneidet eine Viskositätskurve die Nachbarkurve. Häufig fehlen bei den Viskositätskurven die Abschnitte im Bereich tieferer Temperaturen, obwohl hohe Viskositätswerte noch nicht erreicht sind. Ursache dafür war ein plötzlicher steiler Anstieg der Viskosität infolge spontaner Kristallisation, die zur Erstarrung der Schmelze führt, so daß die Viskositätsmessung abgebrochen werden mußte. Aus den gezeigten Viskositätskurven kann nun der Verlauf

der Viskosität bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom Gehalt der einzelnen Metalloxide ermittelt werden.

Die Abb. 13 und 14 zeigen für das Referenzglas R0 und die Abb.15 und 16 entsprechend für das Referenzglas R1 die Auswirkungen der Variation einzelner Glasbestandteile auf die Viskosität bei 1300 und 1100 °C. Erwartungsgemäß steigt die Viskosität mit zunehmendem Anteil der Netzwerkbildner SiO_2 und Al_2O_3 und sinkt mit zunehmendem Anteil der Netzwerkwandler Na_2O , CaO und MgO sowie, in geringerem Maße, mit zunehmendem Fe_2O_3 -Gehalt. Beim Referenzglas R1 ist bei hohen Al_2O_3 -Gehalten ein überproportionaler Anstieg der Viskosität festzustellen. Dieser Anstieg ist ein Hinweis auf eine bereits bei 1300 °C beginnende Kristallisation der Glasschmelze. Der Zusammenhang zwischen Viskosität und Glaszusammensetzung kann mathematisch durch Polynome zweiten Grades beschrieben werden. Dadurch können rechnerisch in begrenztem Umfang Vorhersagen für nicht untersuchte Schmelzzusammensetzungen gemacht werden.

Die Diagramme bei 1100 °C zeigen, daß beim Referenzglas R0 (s. Abb.14) bei Erhöhung des MgO - und CaO -Gehaltes und bei Reduzierung des Na_2O -Gehaltes die Schmelze infolge Kristallisation bereits oberhalb 1100 °C erstarrt (angedeutet im Diagramm durch einen Pfeil). Auch bei Reduzierung der Gehalte von MgO und Fe_2O_3 erstarrt zunächst die Schmelze oberhalb 1100 °C, um dann, bei weiterer Reduzierung dieser Oxidgehalte, wieder die erwarteten Viskositätswerte anzunehmen.

Kristallisation oberhalb 1100 °C ist auch die Ursache dafür, daß beim Referenzglas R1 bei Reduzierung der SiO_2 - und Erhöhung der Na_2O -Gehalte die Viskosität bei 1100 °C zu- statt abnimmt (s. Abb.16) bzw. die Glasschmelzen bei 1100 °C bereits erstarrt sind (angedeutet durch einen Pfeil).

Die bei den Viskositätsmessungen ermittelten Erstarrungstemperaturen sind in Abb.17 für die Variationen des Referenzglases R0 und in Abb.18 für das Referenzglas R1 aufgetragen. Als Erstarrungstemperatur wird hier die Temperatur bezeichnet, bei der das vom Viskosimeter angezeigte Drehmoment keinen konstanten Wert mehr anzeigt, sondern sich kontinuierlich bis schlagartig erhöht und das Viskosimeter abgeschaltet werden muß. Wie Wiederholungsmessungen gezeigt haben, können die angegebenen Temperaturen in einem Bereich von ca. ± 20 °C schwanken. Diese Fehlerbreite ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß bei einigen Gläsern die Kristallisationsgeschwindigkeit relativ gering ist und dadurch der Erstarrungspunkt der Glasschmelze nicht exakt festzustellen ist und daß ferner der rotierende Drehkörper des Viskosimeters je nach Drehzahl die Kristallisation unterschiedlich beeinflussen kann (Gefüge, Kristallisationsgeschwindigkeit). Überwiegend

erfolgte bei den untersuchten Gläsern die Erstarrung der Schmelze innerhalb etwa 1 min.

Bei den Referenzgläsern R0 liegt der Bereich der Erstarrungstemperaturen überwiegend zwischen 1050 und 1130 °C. Nur die Gläser mit den beiden geringsten CaO- und dem geringsten Na₂O-Gehalt zeigen keine Erstarrung im Viskositätsmeßbereich bis 10⁵ dPa·s bzw. die Erstarrung erfolgt erst bei T < 950 °C. Die Erstarrungstemperaturen der Referenzgläser R1 liegen im Bereich zwischen 990 und 1130 °C. Eine extrem hohe Temperatur von 1245 °C wurde, wie bereits oben erwähnt, beim Al₂O₃-reichsten Glas ermittelt; dagegen war bei den Gläsern mit reduziertem MgO-Gehalt und bei den beiden Gläsern mit dem höchsten SiO₂-Gehalt kein Erstarrungspunkt festzustellen.

4.2 Spezifische elektrische Widerstands-Temperatur-Kurven

Den Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes der Glasschmelzen bei 1200 °C in Abhängigkeit vom Gehalt der einzelnen Oxide zeigen die Abb.19 für das Referenzglas R0 und die Abb.20 für das Referenzglas R1. Die Widerstandswerte liegen bei Referenzglas R0 überwiegend zwischen 20 und 45 Ω cm und bei Referenzglas R1 überwiegend zwischen 40 und 60 Ω cm. Bei beiden Gläsern ist eine starke Abnahme des Widerstandes mit steigendem Na₂O-Gehalt zu beobachten. Dagegen ist der Einfluß der übrigen Oxide auf den Widerstand insbesondere beim Referenzglas R0 relativ gering. Beim Referenzglas R1 ist auch ein deutlicher Anstieg des Widerstandes mit zunehmendem SiO₂-Gehalt und ein sehr starker Anstieg bei hohen Al₂O₃-gehalten zu beobachten, der auf Kristallisation der Glasschmelze zurückzuführen ist.

Der starke Einfluß des Na₂O auf den elektrischen Widerstand der Glasschmelze bietet die Möglichkeit, den Widerstand durch geringe Änderungen des Na₂O-Gehalts gezielt zu verändern. Ferner kann durch Variation des CaO-Gehalts, der einen starken Einfluß auf die Viskosität jedoch nicht auf den Widerstand der Schmelze ausübt, die Viskosität erhöht oder erniedrigt werden, ohne gleichzeitig den Widerstand wesentlich zu verändern. Demnach können durch Variation sowohl des Na₂O- als auch des CaO-Gehalts der Gläser bestimmte, für den Verglasungsbetrieb günstige Viskositäts- und Widerstandswerte eingestellt werden.

4.3 Kristallisationsverhalten der Abfallgläser

In Tab.5 sind die Haupt- und Nebenphasen aufgelistet, die sich beim Tempern im Bereich der Erstarrungstemperatur nach 1 h bilden. Eine quantitative Bestimmung des Phasenanteils wurde nicht durchgeführt. Als Hauptphasen werden die kristallinen Phasen bezeichnet, deren Anteil in der Glasprobe deutlich oberhalb ca.

15% liegt, während der Anteil der Nebenphasen im Bereich < 10% liegt. (Die Untersuchungen über den Einfluß der Kristallisationstemperatur und der Temperzeit sind noch nicht abgeschlossen).

Alle Kristallphasen mit Pyroxen-Struktur sind in Tab.5 unter "Pyroxen" zusammengefaßt. Eine genauere Phasenbestimmung war anhand der Röntgendiagramme nicht möglich, da in nahezu allen Fällen entweder die 2θ -Werte der Röntgenreflexe oder aber deren Intensität nicht exakt mit den Angaben in der JCPDS-Datei für die verschiedenen Verbindungen mit Pyroxen-Struktur übereinstimmen. Überwiegend handelt es sich um Verbindungen des Typs, Diopsid $[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]$, Augit $[(\text{Ca,Fe,Mg})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ und Fassait $[(\text{Ca,Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$. Der angegebene Wollastonit (CaSiO_3) tritt meist in trikliner und monokliner Form auf. Der zur Melilit-Gruppe gehörenden Gehlenit $[\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7]$ schließt meist einen kleinen Anteil Na_2O -haltigen Melilits $[\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7]$ mit ein.

In allen untersuchten Gläsern treten im wesentlichen 3 kristalline Hauptphasen auf, Gehlenit, Wollastonit und Pyroxen. Nur beim Referenzglas R1 tritt bei Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts auf 21% (Glas Nr.86) auch Anorthit auf. Bemerkenswert ist, daß bei Änderung der Gehalte der einzelnen Glaskomponenten nahezu immer im Bereich der Referenzgläser R0 und R1 ein Wechsel der kristallinen Hauptphase stattfindet, z.B. vom Gehlenit zum Wollastonit bei den Gläsern Nr. 11 bis 15, vom Pyroxen zum Gehlenit bei den Gläsern Nr.51 bis 55 oder vom Gehlenit zum Pyroxen bei den Gläsern Nr.71 bis 76 (s. Tab.5).

Das Kristallisationsverhalten der Abfallgläser läßt sich qualitativ durch das quaternäre Phasensystem $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ beschreiben /6/. Abb.21 zeigt das Phasendiagramm bei der Liquidustemperatur in der 10% Al_2O_3 -Ebene des Systems, das dem Zusammensetzungsbereich der Referenzgläser R0 mit ~8% Al_2O_3 am nächsten kommt und Abb.22 das Phasendiagramm in der 10% MgO -Ebene, das bei Variation des Al_2O_3 -Gehalts verwendet werden kann. Daß diese Phasendiagramme das Verhalten der Abfallgläser nur unvollständig beschreiben können, geht schon daraus hervor, daß die Liquidustemperaturen in diesen Diagrammen 1250 °C nicht unterschreiten, während nahezu alle untersuchten Gläser, vor allem aufgrund des Alkaligehalts von ca. 7 Gew.-% ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), weitaus tiefere Liquidustemperaturen (< 1120 °C) aufweisen.

Eine Verwendung der Phasendiagramme zur Beschreibung der kristallinen Phasen, die sich beim Abkühlen bzw. Tempern der Gläser bilden, ist dennoch möglich und zwar bei folgender Vorgehensweise. Die Gehalte an SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O und K_2O , deren Summe bei den Gläsern ca. 93% ergibt, werden auf 100% normiert. Nun werden zum CaO der Na_2O - und K_2O -Gehalt und

zum MgO der Fe_2O_3 -Gehalt hinzuaddiert und dann die Gläser in die Phasendiagramme eintragen. Die dort in den verschiedenen Stabilitätsfeldern angegebenen Kristallphasen stimmen mit den in der Tab.5 angegebenen kristallinen Hauptphasen weitgehend überein. Diese Vorgehensweise ist deshalb zulässig, weil Na und beschränkt auch K Positionen des Ca in silikatischen Verbindungen einnehmen kann (z.B. Plagioklase) und Fe, insbesondere wenn es 2-wertig vorliegt, Positionen des Mg - z.B. bei den Pyroxenen - besetzen kann.

Als Beispiele sind in das Phasendiagramm der Abb.23a (Ausschnitt des Phasendiagramm in der 10% Al_2O_3 -Ebene) die Gläser Nr.11 und 15, 51 und 55, und 61 und 65, die jeweils den niedrigsten und höchsten Gehalt an SiO_2 , CaO bzw. Fe_2O_3 aufweisen, und das Referenzglas R0 eingetragen. Nach dem Phasendiagramm sollten sich in diesen Gläsern die folgenden kristallinen Phasen bzw. Kristallarten bilden: Melilit bzw. Wollastonit/Pyroxen bei den Gläsern Nr. 11 und 15, Pyroxen bzw. Melilit bei den Gläsern Nr. 51 und 55 und Wollastonit bzw. Pyroxen/Melilit bei den Gläsern Nr. 61 und 65. Wie ein Vergleich mit Tab.5 zeigt, wurden diese Kristallphasen und Kristallarten in den entsprechenden Gläsern auch tatsächlich nachgewiesen und zwar, mit einer Ausnahme, als Hauptphasen. Dies gilt auch für die Gläser, bei denen der Fe_2O_3 -Gehalt variiert wurde (Gläser Nr. 61 bis 65), obwohl das Fe_2O_3 in dem Phasendiagramm nicht vorkommt und daher dem MgO hinzuaddiert wurde. Allerdings tritt beim Glas Nr.65 der Gehlenit nur als Nebenphase auf, obwohl nach dem Phasendiagramm mehr Gehlenit als Pyroxen zu erwarten wäre. Das Referenzglas R0 und das zusätzlich noch eingetragene Glas Nr.63 liegen auf den Phasengrenzen Melilit/ Wollastonit bzw. Melilit/Pyroxen und entsprechend kristallisieren in diesen Gläsern Gehlenit und Wollastonit bzw. Gehlenit und Pyroxen in etwa gleichen Mengenanteilen.

Durch das quaternäre Phasensystem kann auch das Kristallisationsverhalten der Referenzgläser R1 beschrieben werden. In den Abb.23b und Abb.23c, in denen Ausschnitte der Phasendiagramme in der 15% Al_2O_3 - und 10% MgO-Ebene des Systems dargestellt sind, sind die Gläser mit den niedrigsten und höchsten SiO_2 -Gehalten (Glas Nr.71 und 76), MgO-Gehalten (Glas Nr.101 und 104), CaO-Gehalten (Glas Nr.111 und 116) und Al_2O_3 -Gehalten (Glas Nr.81 und 86) sowie das Referenzglas R1 eingetragen. Auch hier besteht eine Übereinstimmung zwischen den im Diagramm angegebenen stabilen Kristallphasen und den Hauptphasen in Tab.6. Beim Glas mit dem höchsten Al_2O_3 -Gehalt (Glas Nr.86) tritt erstmals Anorthit als kristalline Hauptphase auf. Der Anorthit beginnt bereits oberhalb 1250 °C zu kristallisieren, was zur Erstarrung der Schmelze bei 1245 °C führt. Nach dem quaternären Phasensystem kann sich Anorthit erst bei einem Al_2O_3 -Gehalt > 15 Gew.-% bilden.

Die vorliegenden Ergebnisse zur Kristallisation der Abfallgläser zeigen eindeutig, daß die Bildung der verschiedenen kristallinen Phasen in den Abfallgläsern durch das quaternäre Phasensystem erklärt werden kann. Es bedarf jedoch weiterer Untersuchungen, um das unterschiedliche Erstarrungsverhalten der Gläser, das vor allem auf Unterschiede in der Kristallisationsgeschwindigkeit, dem kristallinen Anteil und dem kristallinen Gefüge zurückzuführen sein dürfte, erklären zu können.

Ein Vergleich der Erstarrungstemperaturen mit den jeweils gebildeten kristallinen Phasen und der Lage der Gläser im quaternären Phasensystem ergibt für die Variationen des Referenzglases R0, daß meist dann Erstarrungstemperaturen unterhalb 1000 °C auftreten bzw. keine Erstarrung der Glasschmelze festzustellen ist (mit * gekennzeichnete Gläser in Tab.5), wenn

- sich mehrere Kristallphasen gleichzeitig bilden und deren kristalliner Anteil nach 1 h Temperzeit unterhalb etwa 15% bleibt, was bei den Gläsern der Fall ist, die auf bzw. dicht an Phasengrenzen in den gezeigten Phasendiagrammen liegen (Gläser Nr. 32 und 53),
- die Gläser innerhalb des Stabilitätsbereiches des Pyroxens liegen und ausschließlich Pyroxene kristallisieren (Gläser Nr. 31, 51 und 52).

Bei Lage der Gläser an Phasengrenzen weisen die Liquidus-Temperaturen ein Minimum auf (Eutektikum). Tiefe Liquidus-Temperaturen begünstigen jedoch die Glasbildung /7/. Dies ist darauf zurückzuführen, daß mit sinkender Temperatur die Viskosität zunimmt. Ist der Abstand bis zur Liquidus-Temperatur groß, so wird dort eine hohe Viskosität vorliegen und dadurch die Glasbildung, die ja erst unterhalb der Liquidus-Temperatur eintreten kann, begünstigt bzw. die Kristallisation erschwert werden. Die genaue Kenntnis der Liquidus-Temperaturen in dem um Na₂O erweiterten 5-Komponenten-Phasensystem wäre demnach von großer Bedeutung für die Erklärung bzw. Beurteilung des Kristallisations- und Erstarrungsverhaltens der Schmelzen.

Bei den Gläsern, die im Stabilitätsbereich der Pyroxene liegen, kann wegen der geringen MgO- und Fe₂O₃-Gehalte der Schmelzen von ca. 3 bzw. 5 Gew.-% maximal nur etwa 25% Pyroxene gebildet werden. Da der tatsächlich während der Abkühlung der Schmelze gebildete Pyroxen-Anteil noch darunter liegt, tritt keine Erstarrung der Schmelze ein. Eine Ausnahme davon bilden die Fe₂O₃-reichen Gläser (Gläser Nr.64 und 65), die auch bei Kristallisation von Pyroxenen bereits oberhalb 1060 °C erstarren. Eine Er-

klärung dafür ist, daß infolge deren hohen Fe_2O_3 -Gehalts von 10 bzw. 13% erheblich mehr Pyroxene kristallisieren.

Beim Referenzglas R1 zeigen die beiden Gläser mit den höchsten SiO_2 -Gehalten (Gläser Nr.75 und 76) und die Gläser mit reduziertem MgO-Gehalt (Gläser Nr.101 und 102) keine Erstarrung. Die beiden SiO_2 -reichen Gläser liegen im Phasendiagramm (s. Abb.23c) an der Phasengrenze Wollastonit/Pyroxen und die niedrigen Liquidus-Temperaturen an Phasengrenzen begünstigen, wie oben ausgeführt, die Glasbildung.

Bei dem MgO-freien Glas Nr.101 und dem MgO-armen Glas Nr.102 konnten nach 1 h Temperzeit keine kristallinen Phasen bzw. nur Spuren (Gehlenit) nachgewiesen werden. Nach dem Phasendiagramm in der 15% Al_2O_3 -Ebene wäre die Bildung von Anorthit/Melilit zu erwarten (s. Abb.23b). Nach Verlängerung der Temperzeit auf 24 h kristallisierte in beiden Gläsern ein Ca-Fe-Silikat, der Andradit $[\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3]$, der zur Gruppe der Granate gehört, als Hauptphase und als Nebenphasen Wollastonit bzw. Gehlenit und Wollastonit. Nach dem ternären Phasensystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ könnte sich bei tieferen Temperaturen unterhalb 800 °C statt Gehlenit und Anorthit auch Grossular $[\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3]$ bilden, der ebenfalls zur Gruppe der Granate gehört. Statt dessen kristallisiert in dem MgO-freien und dem MgO-armen Glas der Andradit, in dessen Granat-Struktur das Al durch Fe ersetzt ist. Die geringe Kristallisationsgeschwindigkeit des Andradits im untersuchten Temperaturbereich und die Lage der beiden Gläser an der Phasengrenze Anorthit/Melilit begünstigen die Glasbildung bzw. eine geringe Kristallisation bei Abkühlung der Schmelzen.

4.4 Kristallines Gefüge

Die Untersuchungen zum kristallinen Gefüge und zur Wachstumsgeschwindigkeit der verschiedenen Kristallarten in den Abfallgläsern sind noch nicht abgeschlossen. Die Abb.24 bis 27 zeigen mikroskopische Aufnahmen von Dünnschliffen mit den typischen Erscheinungsformen der 4 kristallinen Hauptphasen Pyroxene, Wollastonit, Gehlenit und Anorthit. Die Abbildungen zeigen jeweils eine der 4 Kristallarten zu Beginn des Wachstums nach 5 bis 10 min Temperzeit im Bereich der Erstarrungstemperatur und gegen Ende der Wachstumsphase nach 20 min bis 1 h Temperzeit.

Die **Pyroxene** - Diopsid, Fassait oder Augit - bilden, wenn sie als Hauptphase auftreten, ein dichtes Netzwerk aus kurznaedigen, miteinander verwachsenen Kriställchen (Abb.24). Bereits nach 10 min tempern ist das Wachstum der Kriställchen bei Längen um 50 μm beendet und sind die Proben durchkristallisiert. In den Pyroxenen sind zahlreiche kleine, dunkel-rötliche Kriställchen mit quadratischem Querschnitt zu erkennen, die röntgenographisch

nicht identifiziert werden konnten. Dabei könnte es sich um Granat-Kristalle (Andradit oder Almandin) handeln, die beim Abkühlen der Proben auskristallisieren.

Der **Wollastonit** bildet federartige miteinander verwachsene, nadelige Kristalle, die bis zu 1 mm Länge erreichen können (Abb. 25). Das Wachstum setzt am Rande der Proben ein und nach etwa 20 min sind die Proben durchkristallisiert.

Der zur Gruppe der Melilite gehörende **Gehlenit** kristallisiert zunächst, bei Temperzeiten bis zu 10 min, in Form einzelner, rosettenförmiger Kristalle mit Durchmessern bis zu 250 μm (Abb. 26a). Mit der Temperzeit nimmt die Größe der "Rosetten" weiter zu, sie durchdringen sich schließlich (Abb. 26b) und bilden zuletzt, nach 1 h Temperzeit, großflächige Kristallstrukturen mit schuppenartiger Ausbildung (Abb. 26c). In dem Gehlenit sind, entsprechend wie bei den Pyroxenen, kleine, dunkel-rötliche Kriställchen zu erkennen.

Die Al_2O_3 -reichen Gläser mit **Anorthit**-Kristallisation zeigen eine stark ausgeprägte Oberflächenkristallisation. Bereits nach 5 min Temperzeit bildet sich eine ca. 250 μm breite, kristallisierte Randzone, die aus stengeligen Anorthit-Kristallen besteht, die von der Probenoberfläche strahlig nach innen wachsen (Abb. 27a). Nach 20 min Temperzeit sind die Proben vollständig durchsetzt mit langfaserigen (bis 500 μm), parallel bis fächerförmig ausgerichteten Anorthit-Kristallen. (Abb. 27 b und c).

Neben der Zeitabhängigkeit muß vor allem der Einfluß der Temperatur auf die Kristallisation noch untersucht werden. Wird beispielsweise die Kristallisationstemperatur um 150 bis 200°C gesenkt (gegenüber den in Tab. 5 angegebenen Werten), dann kristallisieren in den Al_2O_3 -reichen Gläsern Pyroxene statt Anorthit und auch bei den Gläsern mit Gehlenit als Hauptphase bilden sich meist Pyroxene.

4.5 Korrosionsverhalten der Abfallgläser

Der zeitliche Korrosionsverlauf bei Gläsern kann in 3 Abschnitte eingeteilt werden (s. Abb. 28) /8/: 1. Der normierte Masseverlust NL der Glasprobe nimmt linear mit der Zeit zu ($\text{NL} = C_i/v_i \cdot V/F$ [g/m²], C_i = Konzentration des Elements i in der Lösung, v_i = Anteil von i im Glas, V = Volumen der Lösung, F = Oberfläche der Glasprobe) (Vorwärtskorrosionsrate). 2. Der normierte Masseverlust ist in erster Näherung eine Funktion der Si-Konzentration der Lösung. Die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt bei Annäherung der Si-Konzentration an die Sättigungsgrenze ab (Lösungseffekte). 3. Der normierte Masseverlust verläuft scheinbar linear mit der Zeit, ist aber wahrscheinlich diffusionskontrolliert /9/. Die

Konzentration der löslichen Elemente nimmt weiter zu (Langzeitkorrosionsrate nach Erreichen der Sättigungskonzentration für Si). Wird ein einphasiges Glas kongruent gelöst, so ist der normierte Masseverlust für alle Elemente derselbe und man erhält, unabhängig vom gemessenen Element, nur eine Umsatzkurve. Abweichungen von dieser Kurve zu kleineren Umsatzkurven weisen stets auf Rückhaltung in der Glasoberfläche oder Ausfällung einzelner Glasbestandteile aus der Lösung hin (Abb.28). Abweichungen zu höheren Umsatzwerten zeigen selektive Auslaugung an.

Die Vorwärtsrate wurde mit Hilfe des Soxhlet-Tests bestimmt (siehe 3.3.) Durch die hohe Fließrate von mehr als 500 ml/h wird die Sättigungskonzentrationen für Si nicht erreicht. Der durch Wägung der Probe ermittelte Masseverlust wird auf die Probenoberfläche bezogen. Abb.29 zeigt den normierten Masseverlust als Funktion der Zeit für das Referenzglas R1 und, zum Vergleich, für zwei HAWC-Simulat-haltige Glasprodukte, das Glas WAK1, das zur Verglasung des HAWC der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) entwickelt wurde, und das CEA-Glas R7T7 /10/. Wie das Diagramm zeigt, weisen das Referenzglas R1 und das Glas WAK 1 die gleiche Vorwärtsrate und alle 3 Gläser eine über die gesamte Versuchszeit konstante Vorwärtsrate auf (Anstieg 1 im doppelt-logarithmischen Maßstab).

Für die Wiederverwertung bzw. Deponierung der Verglasungsprodukte ist das Langzeitkorrosionsverhalten von besonderem Interesse. Dieses wurde mit Hilfe statischer Korrosionstests, bei gezielter Variation der korrosionsbeeinflussenden Parameter (siehe 3.3.) untersucht. Im Gegensatz zum Soxhlet-Test werden hierbei Sättigungskonzentrationen erreicht.

Abb. 30 zeigt die Ergebnisse eines statischen Korrosionsversuches am Referenzglas R1 in destilliertem Wasser bei 60 °C, und einem S/V-Verhältnis von 500 m⁻¹. Die normierten Konzentrationen der Elemente (Lösungskonzentration normiert auf den Gehalt des Elementes im Glas: $NC = c_i/v_i$) ist in Abhängigkeit von der Korrosionszeit aufgetragen. Der positive Anstieg der Umsatzkurven für Na und K zeigt die fortschreitende Glasauflösung an. Die normierte Si-Konzentration bleibt mit 29 mg/l mit zunehmender Zeit konstant, die Lösung ist bezüglich Si gesättigt. Die Si-Sättigungskonzentration beträgt demnach unter den gegebenen Bedingungen ca. 6 mg/l. Die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure in Wasser bei 60 °C wird in der Literatur /11/ jedoch mit 127 ppm angegeben, was auf das Zurückhalten des Si in einer Oberflächenschicht schließen läßt. Die Ca- und Mg-Konzentrationen bleiben nahezu konstant, die Konzentration an Al in der Lösung nimmt mit längeren Versuchszeiten ab, was für die Einbindung dieser Elemente in feste Phasen spricht. Die Untersuchungen hierzu sind noch nicht abgeschlossen. Die Schwermetallkonzentra-

tionen in der Korrosionslösung lagen unterhalb der Nachweisgrenzen der Atom-Emissions-Spektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES). Mit Hilfe der Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) konnten Konzentrationen an Cu, Cr und Pb gemessen werden, die um den Faktor 10 geringer sind als die des Na oder K. Das Phänomen der Retention von Schwermetallen während der Glasauflösung wurde auch bei der Untersuchung der chemischen Beständigkeit radioaktiver Abfallgläser beobachtet /12/ /13/ und mit der Bildung fester Phasen (Zn-Silikate) oder der Einbindung der Schwermetalle in Oberflächenschichten begründet. Bei der Untersuchung von Gleichgewichtslösungen von Siedlungsabfällen /14/ wurde festgestellt, daß die Schwermetalllöslichkeit im alkalischen Milieu im Vergleich zum sauren außerordentlich gering ist. Der Unterschied der Löslichkeiten zwischen pH 3 und pH 8 wird in /14/ für Zn mit dem Faktor 1000, für Pb mit dem Faktor 100 und für Cu mit dem Faktor 10 angegeben.

Abb.31 zeigt die Ergebnisse von statischen Korrosionsexperimenten am Referenzglas R1 in destilliertem Wasser und einem S/V-Verhältnis von 500 m⁻¹. Aufgetragen sind die dekadischen Logarithmen der normierten Konzentrationen einzelner Glasbestandteile im Eluat nach 75 Tagen in Abhängigkeit vom dekadischen Logarithmus des Reziprokwertes der absoluten Versuchstemperatur (Arrhenius-Kurve). Aus der Darstellung ist die Temperaturabhängigkeit der in Lösung gegangenen Elementkonzentrationen sowie die Kongruenz bzw. Nichtkongruenz der Glasauflösung ablesbar. Die Na-Konzentrationen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei 90 °C beträgt die Na-Konzentration in der Lösung das 3fache und bei 60 °C das 1.5fache der Na-Konzentration bei 30 °C. Die Na-Konzentration liegt bei allen Versuchstemperaturen über den Konzentrationen der übrigen in Lösung gegangenen Elemente. Na stellt das lösliche Element dar, es ist das "Leitelement", das den Fortschritt der Korrosion anzeigt. Die Si-Konzentrationen, die bei allen Versuchstemperaturen deutlich unter den jeweiligen Na-Konzentrationen liegen, zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit. Für Si sind die Sättigungskonzentrationen erreicht. Den in Abb.31 angegebenen normierten Si-Konzentrationen entsprechen Si-Lösungskonzentrationen von 1.3 mg/l bei 30 °C, 4.7 mg/l bei 60 °C und 10.7 mg/l bei 90 °C. Die Ca-, Al-, K- und Mg-Konzentrationen in der Lösung nehmen ebenfalls mit steigender Versuchstemperatur zu, liegen aber jeweils unterhalb der Na- und oberhalb der Si-Konzentrationen. Von den Schwermetallen zeigen nur Fe und Cr eine Temperaturabhängigkeit: Cr konnte bei 30 und 60 °C mit Hilfe der ICP-MS nicht nachgewiesen werden, während die normierte Cr-Konzentration bei 90 °C 8.1 mg/l beträgt. Die Konzentration an Fe in der Lösung beträgt bei 90 °C das 3fache und bei 60 °C das Doppelte der Fe-Konzentration bei 30 °C. Die Konzentrationen an Zn, Pb und Cu sind temperaturunabhängig. Die normierten Konzentrationen sämtlicher Schwermetalle liegen bei

allen Versuchstemperaturen deutlich unter denen der übrigen in Lösung gegangenen Elemente. Die geringen Schwermetallkonzentrationen können durch das Einbinden dieser Elemente in Oberflächenschichten, die Bildung fester Phasen oder die abnehmende Löslichkeit mit zunehmendem pH-Wert begründet werden. Der pH-Wert beträgt nach der Versuchsdauer von 75 d 5.5 bei 30 °C, 5.8 bei 60 °C und 6.5 bei 90 °C. Das Zurückbleiben der Ca-, Al-, K- und Mg-Konzentrationen gegenüber der Konzentration des Leitelementes Na läßt ebenfalls auf das Einbinden dieser Elemente in Si-reiche Oberflächenschichten oder der Bildung fester Phasen schließen.

Zur Ermittlung des Einflusses der Zusammensetzung auf die chemische Stabilität des Glases wurden das Referenzglas R1 sowie dessen Variationen mit den jeweils höchsten und niedrigsten Gehalten an SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO, MgO und Na_2O (s. Tab.3) dem ISO-Test 719 (siehe 3.3) unterzogen. In Abb.32 ist der Verbrauch an 0.01 n HCl für die Titration der Versuchslösung in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung aufgetragen. Der Säureverbrauch wird durch die während des Versuches in Lösung gegangenen Alkalien und Erdalkalien bestimmt und ist somit ein Maß für die chemische Stabilität des Glases. Erwartungsgemäß verbessern höhere Gehalte an den Netzwerkbildnern SiO_2 und Al_2O_3 die hydrolytische Beständigkeit, während Na_2O als Netzwerkmodifizierer die Beständigkeit verschlechtert. Eine Erhöhung des Na_2O -Gehalts um nur 3% bewirkt eine Verschlechterung um 2 Beständigkeitsklassen (siehe 3.3.). Dagegen wirken sich die Variationen des Fe_2O_3 - und CaO-Gehalts nicht bzw. nur geringfügig auf die hydrolytische Beständigkeit des Glases aus.

Zur Beurteilung der Deponierbarkeit von Abfallstoffen wird vielfach der sog. Schweizer Eluat-Test herangezogen (siehe 3.3.) Für die Untersuchung des Referenzglases R1 nach dem Schweizer Test wurden 100 g Glaspulver der Kornfraktion < 0.5 mm verwendet, mit einer spezifischen Oberfläche von ca. $500 \text{ cm}^2/\text{g}$. Tab.6 zeigt die Konzentrationen nach 24 h und, nach Erneuerung des Eluationsmittels, nach weiteren 24 h (48 h gesamte Eluationsdauer) sowie die im "Schweizer Test" angegebenen Grenzwerte für verschiedene Schwermetalle. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, liegen die Konzentrationen der verschiedenen Elemente weit unterhalb der Grenzkonzentrationen für die Eluat-Lösung.

Die Übertragbarkeit der Ergebnisse dieses Tests auf reale Depo- oder Bodenverhältnisse ist jedoch aus folgenden Gründen sehr begrenzt /15/: Der Probenmenge von 100 g werden hohe Eluatvolumina (11) zugesetzt. Dies bedeutet für leichtlösliche Salze eine relativ hohe Verdünnung und geringe Lösungskonzentrationen. Liegen diese Werte unterhalb bestimmter Grenz- oder Schwellenwerte (z.B. Trinkwasserverordnung), suggeriert dies das Nicht-

vorhandensein einer Grundwassergefährdung, obwohl tatsächlich stark belastete Poren- und Sickerwässer anfallen können.

Über die Probenform werden nur unzureichende Vorgaben gemacht. Festkörper (z.B. Schlacken) sollen direkt, so wie sie anfallen und ohne die Probengeometrie zu bestimmen, verwendet werden. Je feiner jedoch das Probenmaterial, um so größer die Probenoberfläche und entsprechend erhöht sich die ausgelaugte Menge an Glasbestandteilen und Schwermetallen und damit deren Konzentration in der Lösung. Der Einfluß höherer Temperaturen, pH-Wertänderungen oder möglicher Komplexbildner (Huminstoffe) auf das Auslaugverhalten der Abfallstoffe wird im Schweizer Test nicht berücksichtigt.

5. Literatur

- /1/ Hundesrügge, T.: Abfall - Verbrennung - und dann?
MÜLL und ABFALL, Heft 8, 1988, 500-510.
- /2/ Sinter- und Schmelzverfahren zur Abtrennung anorganischer
und Zerstörung organischer Schadstoffe.- Beiheft zu MÜLL
und ABFALL, Nr.29, 1990, 105-121.
- /3/ Technische Verordnung über Abfälle (TVA), Entwurf (zur Ver-
nehmlassung) 26.8.88, Bundesamt für Umweltschutz, Bern,
August 1988.
- /4/ Collins, H.J. und Münnich, K.: Temperaturen in Siedlungs-
abfalldeponien und deren Auswirkungen auf die Basisabdich-
tung.- MÜLL und ABFALL, Heft 4, 1993, 275-282.
- /5/ Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C. ISO 719 (DIN
12 111), Dezember 1989.
- /6/ Muan, A., Obsorn, E.F.: Phase Equilibria among Oxides in
Steelmaking.- Addison-Wesley, Reading, MA, 1965.
- /7/ Scholze, H.: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften.-
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
- /8/ Werme, L. et al.: Chemical Corrosion of Highly Radioactive
Borosilicate Nuclear Waste Glass Under Simulated Repository
Conditions.- Journal of Material Research, Vol.5, No.5,
1990, 1130-1146.
- /9/ Grambow, B., Lutze, W. und Müller, R.: Empirical Dissolution
Rate Law for the Glass R7T7 Contacting Halite- and Silica-
Saturated Brines.- Mat. Res. Soc. Proc., Vol.257, 1992, 143-
150.
- /10/ Lutze, W.: Silicate Glasses, in *Radioactive Waste Forms for
the Future*.- Eds. W. Lutze and R.C. Ewing, North-Holland
1988, p. 23.
- /11/ Alexander, G.B. et al. The Solubility of Amorphous Silica
in Water. J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, 453- 455.
- /12/ Zhou, Z.: Fyfe, W.: A Comparative Experimental Study
of Glass Stability in Seawater and Distilled Water.- Mat.
Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 112, 1988, 724-735.

- /13/ Arai, T. et al.: Natural Analogue Study of Volcanic Glass.-
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 127, 1989, 73-80.
- /14/ Herms, U. und Brümmer, G.: Einfluß der Bodenreaktion auf
Löslichkeit und tolerierbare Gesamtgehalte an Nickel,
Kupfer, Zink, Cadmium und Blei in Böden und kompostierten
Siedlungsabfällen.- Landwirtsch. Forschung 33, 4, 1980,
408-423.
- /15/ Friege, H. et al.: Bewertungsmaßstäbe für Abfallstoffe aus
wasserwirtschaftlicher Sicht.- MÜLL und ABFALL, Heft 7,
1990, 413-426.

6. Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen

Tab. 1: Mittelwerte von 21 Elementanalysen, die an insgesamt 45 Filteraschenproben durchgeführt worden sind (aus /1/).	26
Tab. 2: Mittlere Zusammensetzung des Abfallglases (Referenzglas R1) bei Aufschmelzung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung und die entsprechende Zusammensetzung des Glases bei halbiertem Al_2O_3 -Gehalt (Referenzglas R0) sowie die möglichen Schwankungsbreiten der einzelnen Glaskomponenten (nach Angaben der Fa. SORG).	27
Tab. 3a: Variation der Gehalte einzelner Glaskomponenten von Referenzglas R0.	28
Tab. 3b: Variation der Gehalte einzelner Glaskomponenten von Referenzglas R1.	29
Tab. 4: Versuchsbedingungen bei den statischen Korrosionstests.	30
Tab. 5: Kristalline Haupt- und Nebenphasen in den durch Variation der Zusammensetzung von Referenzglas R0 und Referenzglas R1 erhaltenen Gläsern (s. Tab.3) nach 1h tempern bei Temperaturen im Bereich der Erstarrungstemperatur.	31
Tab. 6: Element-Konzentrationen in den Eluat-Lösungen bei Auslaugung des Referenzglases R1 nach dem "Schweizer Test" bei 25 °C	34
Abb. 1: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des SiO_2 -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender SiO_2 -Gehalt).	35
Abb. 2: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Al_2O_3 -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Al_2O_3 -Gehalt).	36
Abb. 3: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Na_2O -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Na_2O -Gehalt).	37
Abb. 4: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des MgO -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender MgO -Gehalt).	38
Abb. 5: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des CaO -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender CaO -Gehalt).	39
Abb. 6: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Fe_2O_3 -Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Fe_2O_3 -Gehalt).	40
Abb. 7: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des SiO_2 -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender SiO_2 -Gehalt).	41

Abb. 8: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Al_2O_3 -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Al_2O_3 -Gehalt).	42
Abb. 9: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Na_2O -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Na_2O -Gehalt).	43
Abb. 10: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des MgO -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender MgO -Gehalt).	44
Abb. 11: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des CaO -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender CaO -Gehalt).	45
Abb. 12: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Fe_2O_3 -Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Fe_2O_3 -Gehalt).	46
Abb. 13: Verlauf der Viskosität bei 1300 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.	47
Abb. 14: Verlauf der Viskosität bei 1100 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.	48
Abb. 15: Verlauf der Viskosität bei 1300 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.	49
Abb. 16: Verlauf der Viskosität bei 1100 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.	50
Abb. 17: Verlauf der Erstarrungstemperatur bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.	51
Abb. 18: Verlauf der Erstarrungstemperatur bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.	52
Abb. 19: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 1200 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.	53
Abb. 20: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 1200 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.	54
Abb. 21: Phasendiagramm bei Liquidus-Temperaturen in der 10% Al_2O_3 -Ebene des quaternären Phasensystems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.	55
Abb. 22: Phasendiagramm bei Liquidus-Temperaturen in der 10% MgO -Ebene des quaternären Phasensystems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.	56
Abb. 23: Ausschnitte von Phasendiagrammen des quaternären Phasensystems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Darin eingezeichnet sind verschiedene Gläser aus Tab.3: a.) in der 10% Al_2O_3 -Ebene, b.) in der 15% Al_2O_3 -Ebene und c.) in der 10% MgO -Ebene des Systems.	57

- Abb. 24: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.91 mit Pyroxen (Diopsid) als Hauptkristallphase nach verschiedenen Temperzeiten (t) bei 1050 °C. 58
- Abb. 25: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.41 mit Wollastonit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Temperzeiten (t) bei 1100 °C. 59
- Abb. 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.94 mit Gehlenit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Temperzeiten t) bei 1100 °C. 60
- Abb. 27: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.86 mit Anorthit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Temperzeiten (t) bei 1200 °C. 61
- Abb. 28: Typischer Verlauf des normierten Masseverlusts als Funktion der Zeit bei der Korrosion von Gläsern in wäßrigen Lösungen. 62
- Abb. 29: Verlauf des normierten Masseverlusts beim Soxhlet-Test als Funktion der Zeit für das Referenzglas R1 und zum Vergleich für 2 HAWC-Simulat-haltige Gläser, das WAK-Glas WAK1 und das COGEMA-Glas R7T7. 63
- Abb. 30: Normierte Elementkonzentrationen als Funktion der Zeit bei der Korrosion von Referenzglas R1 bei 60°C in destilliertem Wasser. 64
- Abb. 31: Normierte Konzentrationen des Referenzglases R1 bei Korrosion in destilliertem H₂O bei 30°, 60° und 90°C nach 75 d Versuchszeit für verschiedene Elemente. 65
- Abb. 32: Hydrolytische Beständigkeit (nach ISO-Test 719) des Referenzglases R1 bei Variation einzelner Oxidgehalte (HGB 1, 2,3; siehe S.6) 66

Tab. 1: Mittelwerte von 21 Elementanalysen, die an insgesamt 45 Filteraschenproben durchgeführt worden sind (aus /1/).

	MVA Offenbach \bar{X}_{11}	MVA Kassel \bar{X}_8	MVA Darmstadt \bar{X}_8	MVA Frankfurt \bar{X}_{10}	SMVA Biebesheim \bar{X}_8
Al (Gew %)	7,5	6,2	8,1	2,2	0,55
Ba (ppm)	<600	2850	2040	<600	960
C (Gew %)	4,5	4,4	2,2	1,4	0,52
Ca (Gew %)	11,9	12,4	12,1	38,9	1,2
Cd (ppm)	430	390	365	101	150
Cl ⁻ (Gew %)	7,2	6,3	6,1	11,0	36,8
Cr (ppm)	1620	1090	930	195	1580
Cu (ppm)	1290	2250	990	340	1680
Fe (Gew %)	1,8	3,0	1,9	0,66	1,6
K (Gew %)	4,9	3,8	4,4	1,4	1,1
Mg (Gew %)	1,3	1,3	1,5	0,61	0,20
Mn (ppm)	1190	1310	1170	420	265
Na (Gew %)	3,1	2,8	2,1	0,96	32,7
P (ppm)	4500	6500	4300	1800	5900
Pb (Gew %)	0,82	1,1	0,87	0,20	0,49
Rb (ppm)	190	160	205	45	39
S (Gew %)	3,1	4,2	3,6	2,6	5,3
Si (Gew %)	13,5	14,1	14,4	3,6	2,6
Sr (ppm)	380	440	370	250	75
Ti (Gew %)	0,90	0,98	0,85	0,30	0,35
Zn (Gew %)	2,3	2,7	2,2	0,63	1,1

\bar{X}_{11} : Arithmetischer Mittelwert aus 11 Einzelwerten

Tab. 2: Mittlere Zusammensetzung des Abfallgläser (Referenzglas R1) bei Aufschmelzung von Rückständen aus der Rauchgasreinigung und die entsprechende Zusammensetzung des Glases bei halbiertem Al_2O_3 -Gehalt (Referenzglas R0) sowie die möglichen Schwankungsbreiten der einzelnen Glaskomponenten (nach Angaben Fa.SORG).

Komponente	Referenzglas R1	Referenzglas R0	Schwankungsbreite
----- Gew.-% -----			
SiO_2	44.5	41.0	35 - 50
Al_2O_3	8.0	14.6	8 - 25
Fe_2O_3	5.3	4.9	2 - 8
CaO	25.0	23.5	10 - 30
MgO	3.2	3.0	1 - 5
Na_2O	5.3	4.9	1 - 7
K_2O	2.2	2.0	1 - 6
TiO_2	1.6	1.5	0 - 2
P_2O_5	1.1	1.0	0 - 5
S	0.5	0.5	0 - 0.5
Cl	0.5	0.5	0 - 0.5
F	0.3	0.3	0 - 4
PbO	0.5	0.5	} 1 - 4
Cr_2O_3	0.5	0.5	
CuO	0.7	0.6	
ZnO	1.1	1.0	

Tab. 3a: Variation der Gehalte einzelner Glaskomponenten von Referenzglas R0.

1. Varliert: SiO_2 ; Referenzglas R0: 44.5 Gew.-% SiO_2

Glas-Nr.:	11	12	13	14	15	16
Abw. von R0(Gew.-%)	-4.7	-2.1	+1.4	+0.8	+3.0	+5.0

2. Varliert: Al_2O_3 ; Referenzglas R0: 8.0 Gew.-% Al_2O_3

Glas-Nr.:	21	22	23	24	25	26
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.6	-2.5	-1.5	+1.6	+3.3	+4.6

3. Varliert: Na_2O ; Referenzglas R0: 5.3 Gew.-% Na_2O

Glas-Nr.:	31	32	33	34
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.2	-1.6	+1.4	+2.9

4. Varliert: MgO ; Referenzglas R0: 3.2 Gew.-% MgO

Glas-Nr.:	41	42	43	44
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.2	-1.6	+1.0	+3.0

5. Varliert: CaO ; Referenzglas R0: 25.0 Gew.-% CaO

Glas-Nr.:	51	52	53	54	55
Abw. von R1(Gew.-%)	-11.5	-7.6	-4.0	+3.4	+5.5

6. Varliert: Fe_2O_3 ; Referenzglas R0: 5.3 Gew.-% Fe_2O_3

Glas-Nr.:	61	62	63	64	65
Abw. von R1(Gew.-%)	-4.3	-2.1	+3.0	+5.7	+9.0

Tab. 3b: Variation der Gehalte einzelner Glaskomponenten von Referenzglas R1.

1. Varliert: SiO₂; Referenzglas R1: 41.0 Gew.-% SiO₂							
Glas-Nr.:	70	71	72	73	74	75	76
Abw. von R1(Gew.-%)	-5.0	-2.7	-1.1	+0.8	+1.9	+3.0	+5.0
2. Varliert: Al₂O₃; Referenzglas R1: 14.6 Gew.-% Al₂O₃							
Glas-Nr.:	81	82	83	84	85	86	
Abw. von R1(Gew.-%)	-5.7	-3.9	-2.2	+2.4	+4.5	+5.4	
3. Varliert: Na₂O; Referenzglas R1: 4.9 Gew.-% Na₂O							
Glas-Nr.:	91	92	93	94			
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.0	-1.4	+1.3	+2.6			
4. Varliert: MgO; Referenzglas R1: 3.0 Gew.-% MgO							
Glas-Nr.:	101	102	103	104			
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.0	-1.5	+1.0	+2.6			
5. Varliert: CaO; Referenzglas R1: 23.5 Gew.-% CaO							
Glas-Nr.:	111	112	113	114	115	116	
Abw. von R1(Gew.-%)	-9.6	-5.7	-2.7	+2.8	+4.3	+6.5	
6. Varliert: Fe₂O₃; Referenzglas R1: 4.9 Gew.-% Fe₂O₃							
Glas-Nr.:	121	122	123	124	125		
Abw. von R1(Gew.-%)	-3.9	-1.9	+2.6	+4.9	+7.6		

Tab. 4: Versuchsbedingungen bei den statischen Korrosionstests.

Versuchsbedingungen	
Lösungszusammensetzung	a) reines Wasser (deionisiert) b) reines Wasser + HCl c) Wasser + organische Zusätze: c1) Citrat c2) Humussäure-Natriumsalz (≤ 150 mg/l)
Temperatur	30, 60, 90°C
S/V-Verhältnis	100, 500, 1000, 5000 m ⁻¹
Zeit	1 - 225 d
Glaszusammensetzung	abhängig vom Abfallgemisch
Fließgeschwindigkeit	0,5 l/h; statisch
pH-Wert	4 - 13

Tab.5: Kristalline Haupt- und Nebenphasen in den durch Variation der Zusammensetzung von Referenzglas R0 und Referenzglas R1 erhaltenen Gläsern (s. Tab.3) nach 1h tempern bei Temperaturen im Bereich der Erstarrungstemperatur.

Tab. 5a.) bei Variation der Zusammensetzung von Referenzglas R0.

Glas Nr.	Hauptphase	Nebenphase	Kristallisat. temperatur/°C
Referenzglas R0	Gehlenit Wollastonit	Pyroxen	1065
SiO₂-Variat.			
11	Gehlenit	-	1115
12	Gehlenit	-	1100
R0---> 13	Wollastonit	Gehlenit Pyroxen	1040
14	-	Wollastonit Gehlenit	1000
15	Wollastonit Pyroxen	-	1085
Al₂O₃-Variat.			
21	Wollastonit	Pyroxen	1110
22	Wollastonit	Gehlenit	1120
23	-	Pyroxen Wollastonit Gehlenit	1110
R0---> 24	Gehlenit	-	1070
25	Gehlenit	-	1030
26	Gehlenit	-	1050
Na₂O-Variat.			
31	Pyroxen	Wollastonit	1000 *
32	-	Gehlenit Wollastonit Pyroxen	1000 *
R0---> 33	Gehlenit	-	1070
34	Gehlenit	-	1060

*) entspricht nicht der Erstarrungstemperatur; Schmelze zeigt keine Erstarrung bzw. erst unterhalb 950 °C.

MgO-Variat.

41	Wollastonit	-	1095
42	Wollastonit	-	1095
R0---> 43	Gehlenit	-	1090
44	Gehlenit	Pyroxen	1125

CaO-Variat.

51	Pyroxen	-	1050 *
52	Pyroxen	-	1050 *
53	-	Wollastonit Pyroxen	1050 *
R0---> 54	Gehlenit	Wollastonit	1120
55	Gehlenit	Wollastonit	1120

Fe₂O₃-Variat.

61	Wollastonit	Gehlenit	1080
62	Wollastonit	Gehlenit	1120
63	-	Gehlenit Wollastonit Pyroxen	1060
R0--> 64	Pyroxen	Wollastonit Gehlenit	1060
65	Pyroxen	Gehlenit	1060

Tab. 5b: bei Variation der Zusammensetzung von Referenzglas R1

Referenzglas R1	Gehlenit Pyroxen	-	1065
SiO₂-Variat.			
70	Gehlenit	-	1145
71	Gehlenit	-	1110
72	Gehlenit	Pyroxen	1070
R1----> 73	Pyroxen	Gehlenit	1050
74	-	Pyroxen Gehlenit	1050
75	-	Pyroxen Gehlenit	1050 *
76	-	(Pyroxen)	1050 *
Al₂O₃-Variat.			
81	Gehlenit		1060
82	Gehlenit	Pyroxen	1010
83	Gehlenit	-	1050
R1----> 84	Gehlenit	Pyroxen	1050
85	Pyroxen Gehlenit	-	1040
86	Anorthit	-	1200
Na₂O-Variat.			
91	Pyroxen	-	1050
92	Pyroxen	Gehlenit	1030
R1----> 93	Gehlenit	-	1050
94	Gehlenit	-	1100
MgO-Variat.			
101	-	-	1050 *
102	-	(Gehlenit)	1050 *
R1----> 103	Pyroxen Gehlenit	-	1050
104	Gehlenit	Pyroxen	1100

CaO-Variat.

111	Pyroxen	-	1025
112	Pyroxen	-	1000
113	Pyroxen	Gehlenit	990
R1---> 114	Gehlenit	-	1065
115	Gehlenit	Pyroxen	1080
116	Gehlenit	-	1130

Fe₂O₃-Variat.

121	Gehlenit	-	1030
122	Gehlenit	-	1020
R1---> 123	Gehlenit	Pyroxen	1050
124	Pyroxen	Gehlenit	1050
125	Pyroxen	-	1080

Tab. 6: Element-Konzentrationen in den Eluat-Lösungen bei Auslaugung des Referenzglases R1 nach dem "Schweizer Test" bei 25 °C (Doppelversuch).

Konzentrationen im Eluat (ppm)										
Zeit/h	Si	Ca	Al	Fe	Mg	Zn	K	Cu	Cr	Pb
24	1,2	4,9	0,7	0,1	0,5	0,35	0,4	0,2	0,02	0,04
	1,9	5,1	0,7	0,1	0,5	*	0,4	0,2	*	*
48	1	2,3	0,9	0,1	0,2	0,15	0,1	0,1	0,02	0,05
	0,8	2,3	0,9	0,1	0,2	*	0,05	0,1	*	*
Grenzwerte			10			5		0,5	2	1
* nicht analysiert										

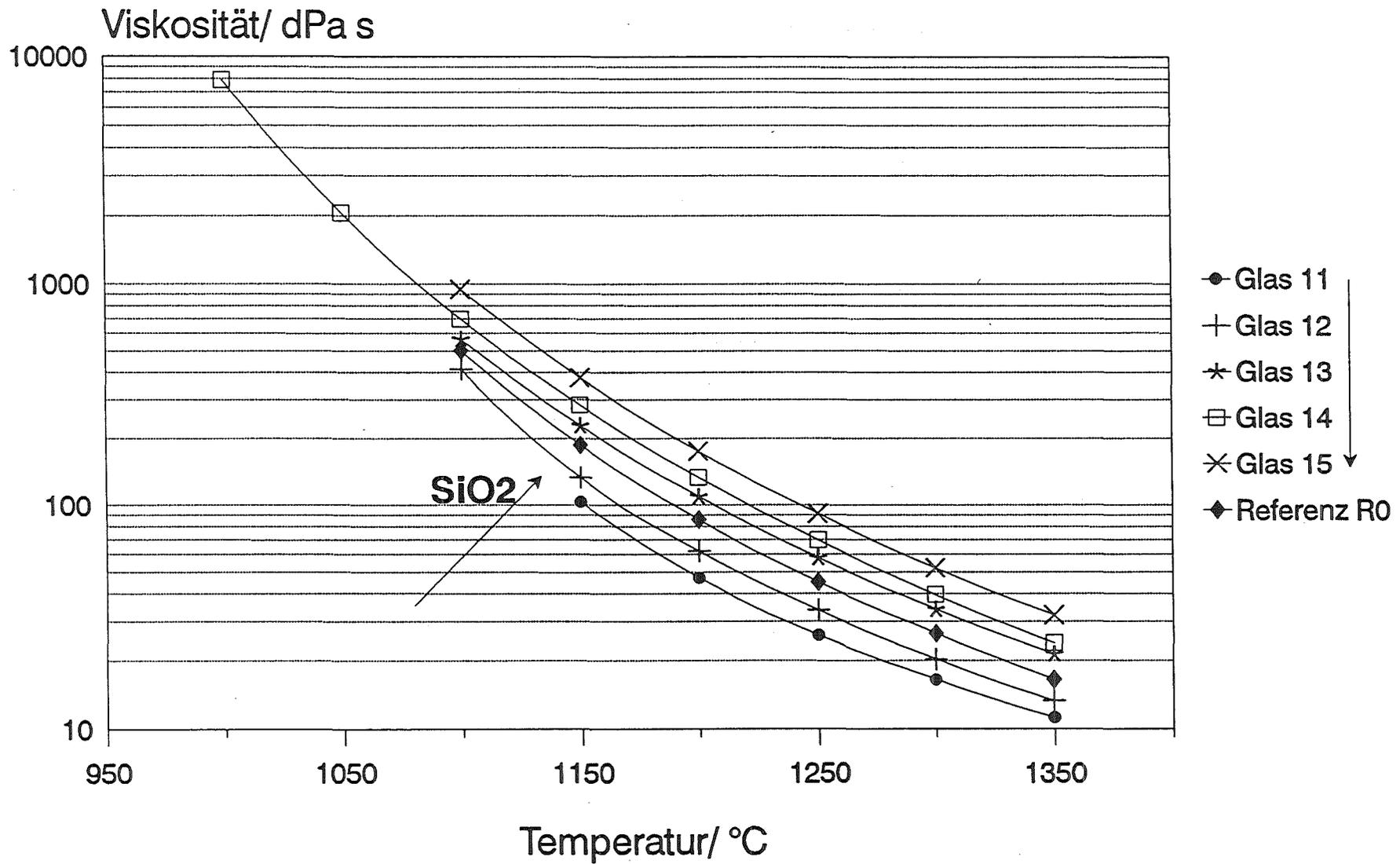


Abb. 1: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des SiO₂-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender SiO₂-Gehalt).

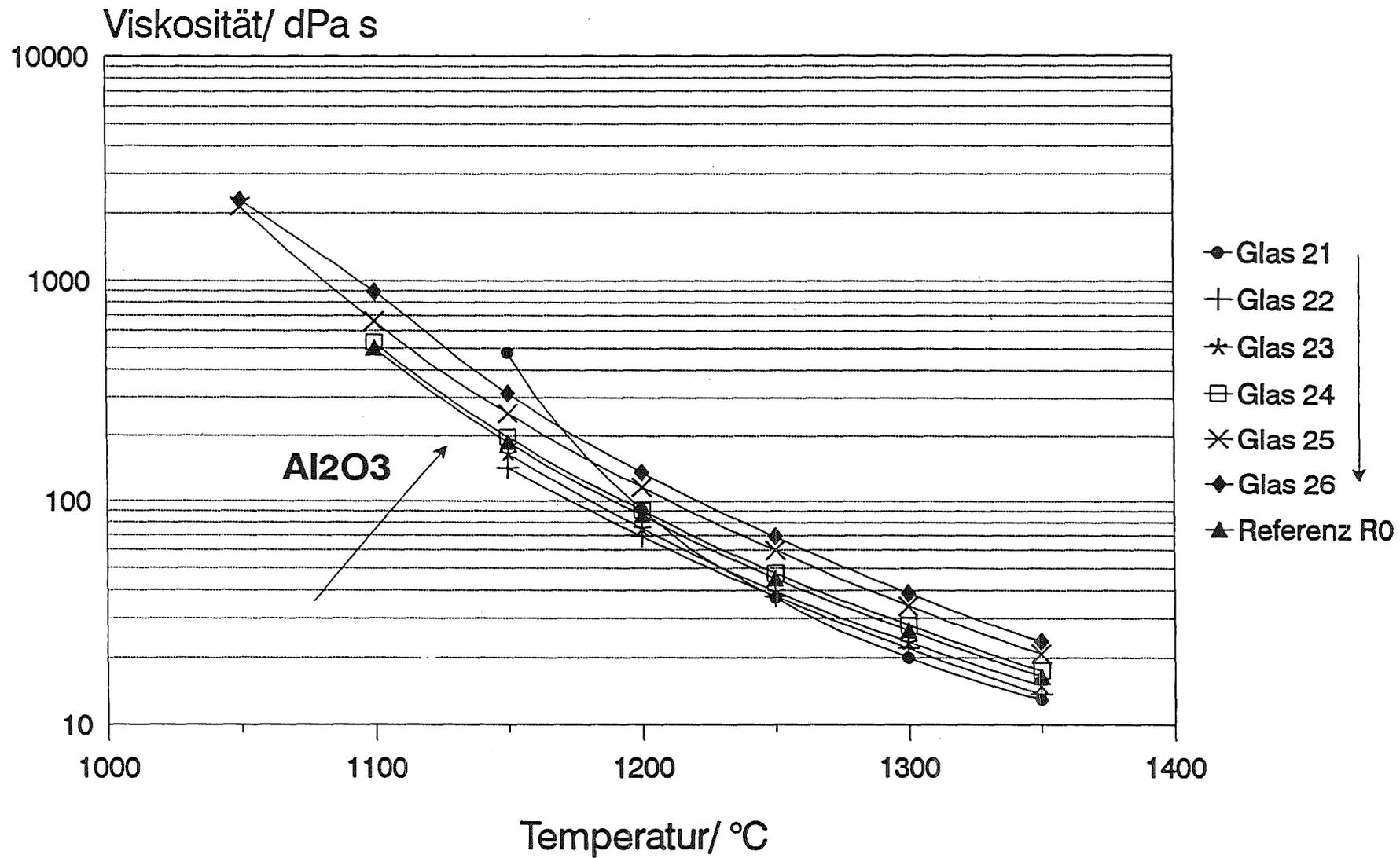


Abb. 2: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Al₂O₃-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Al₂O₃-Gehalt).

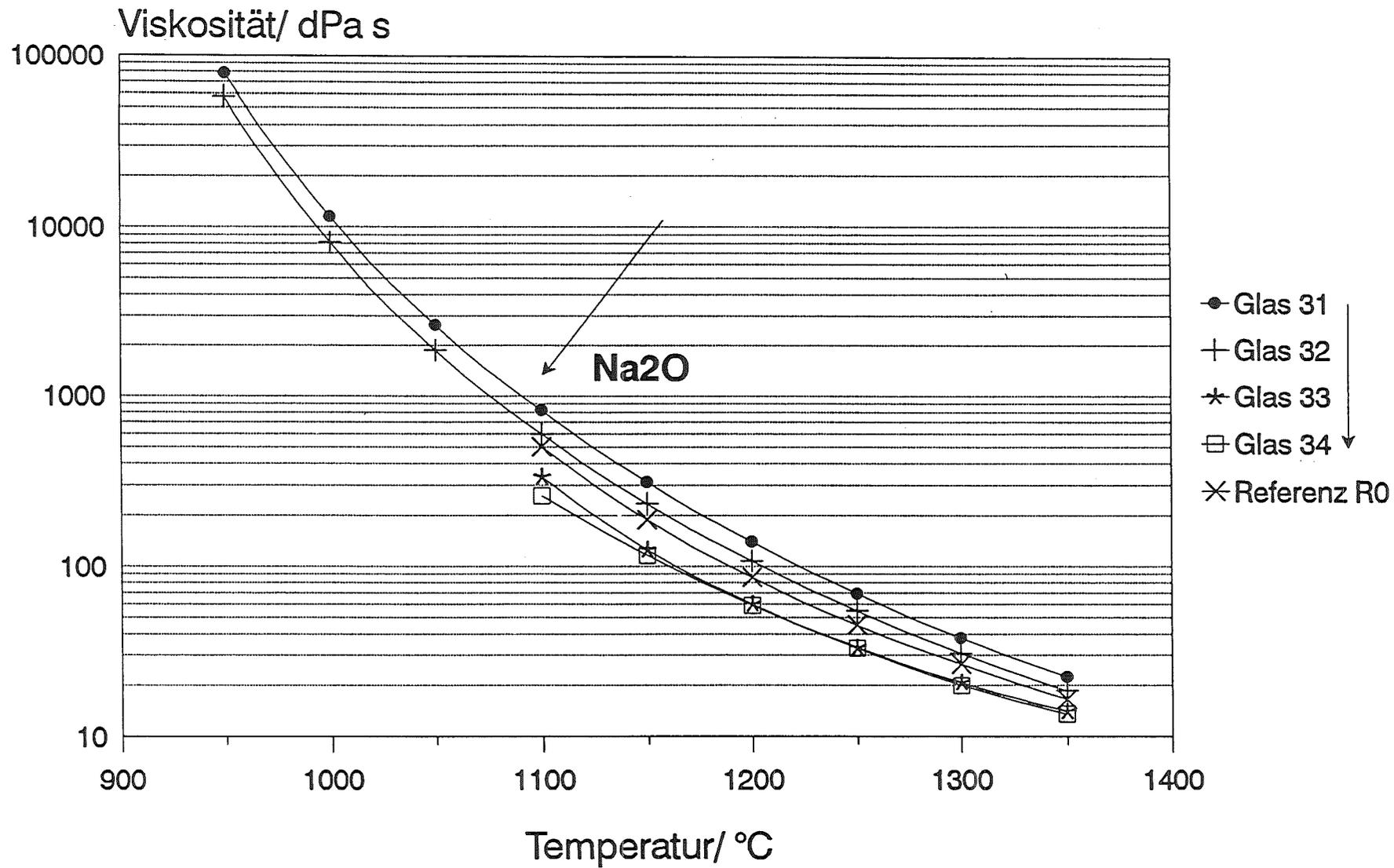


Abb. 3: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Na₂O-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Na₂O-Gehalt).

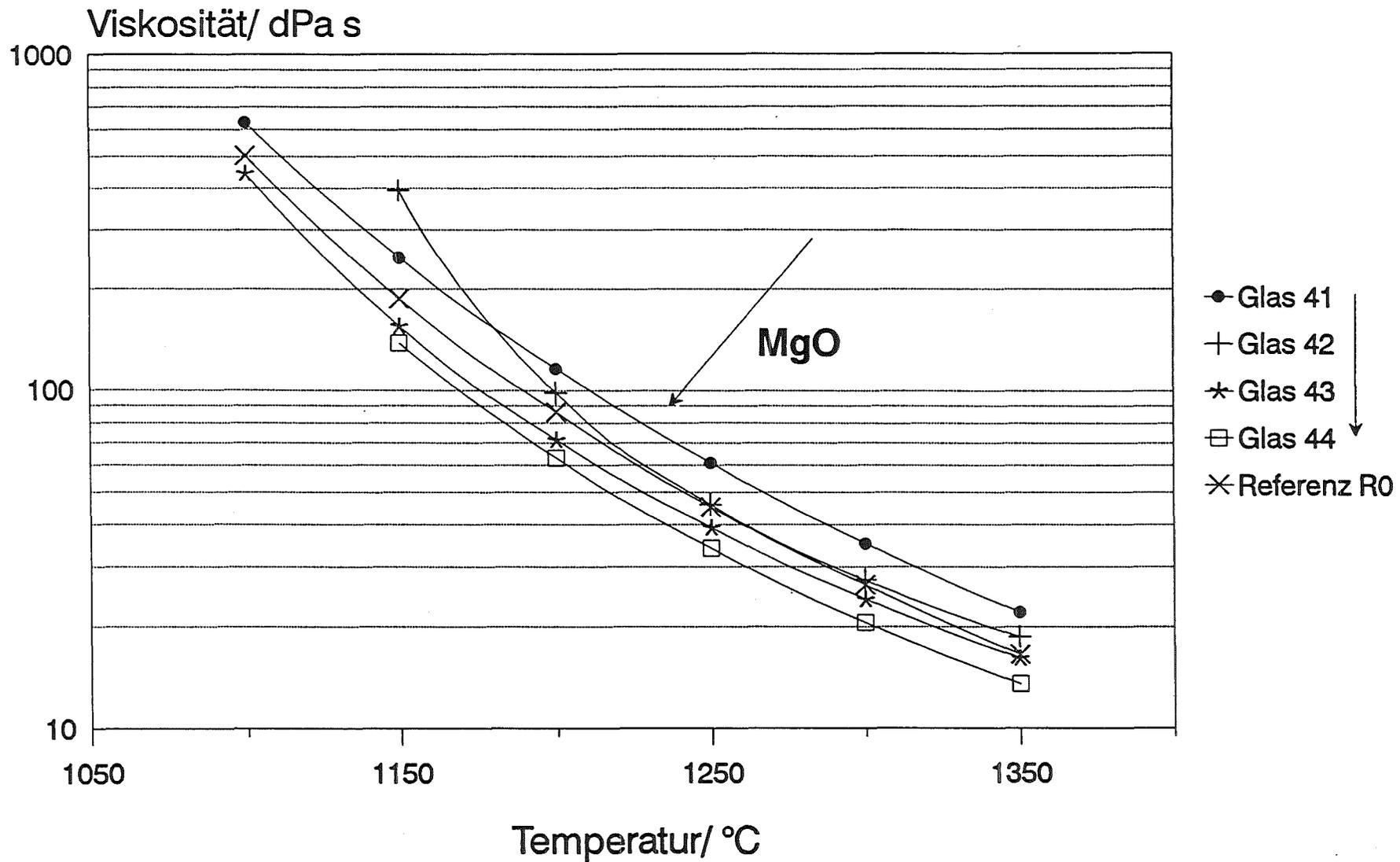


Abb. 4: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des MgO-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender MgO-Gehalt).

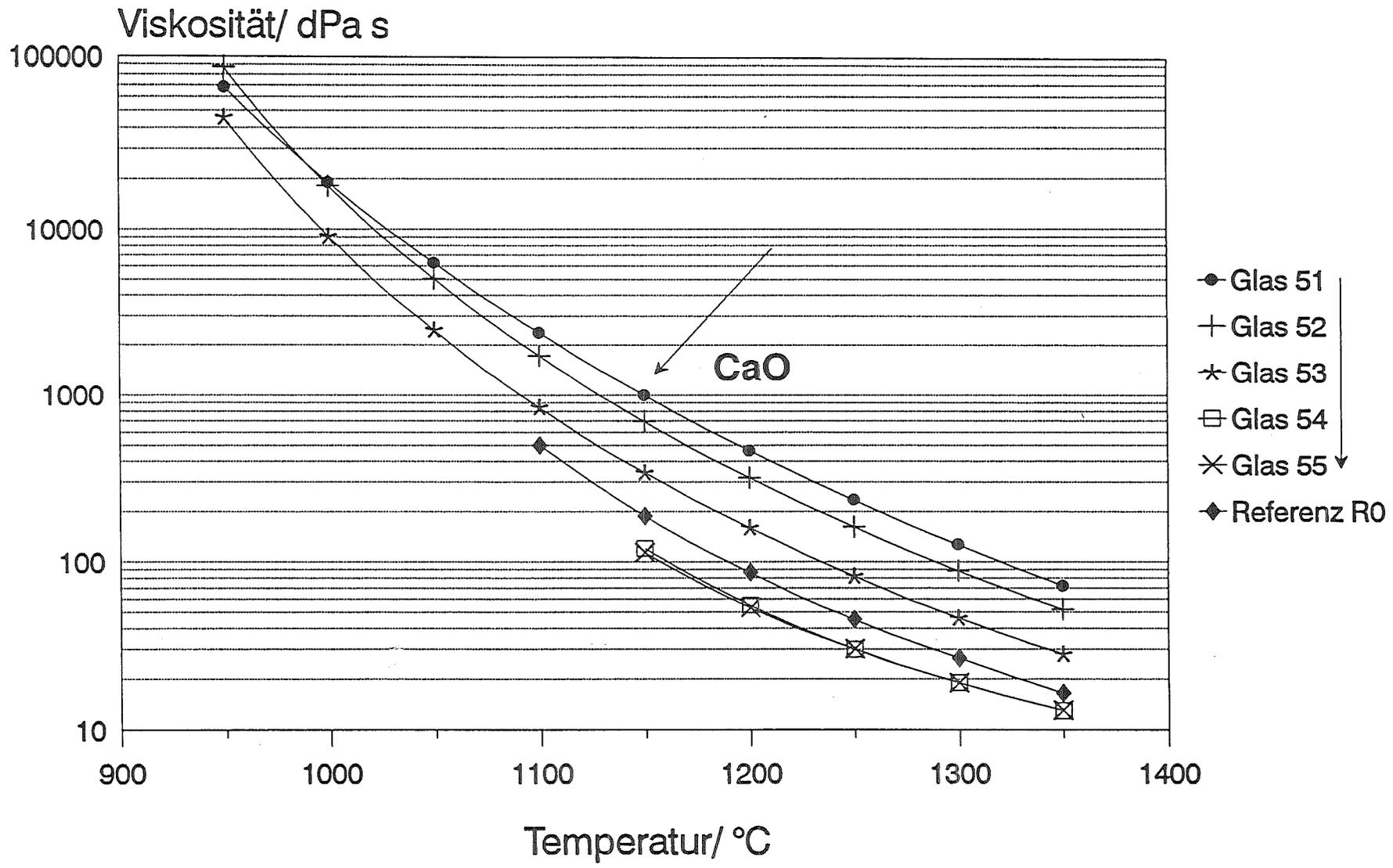


Abb. 5: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des CaO-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender CaO-Gehalt).

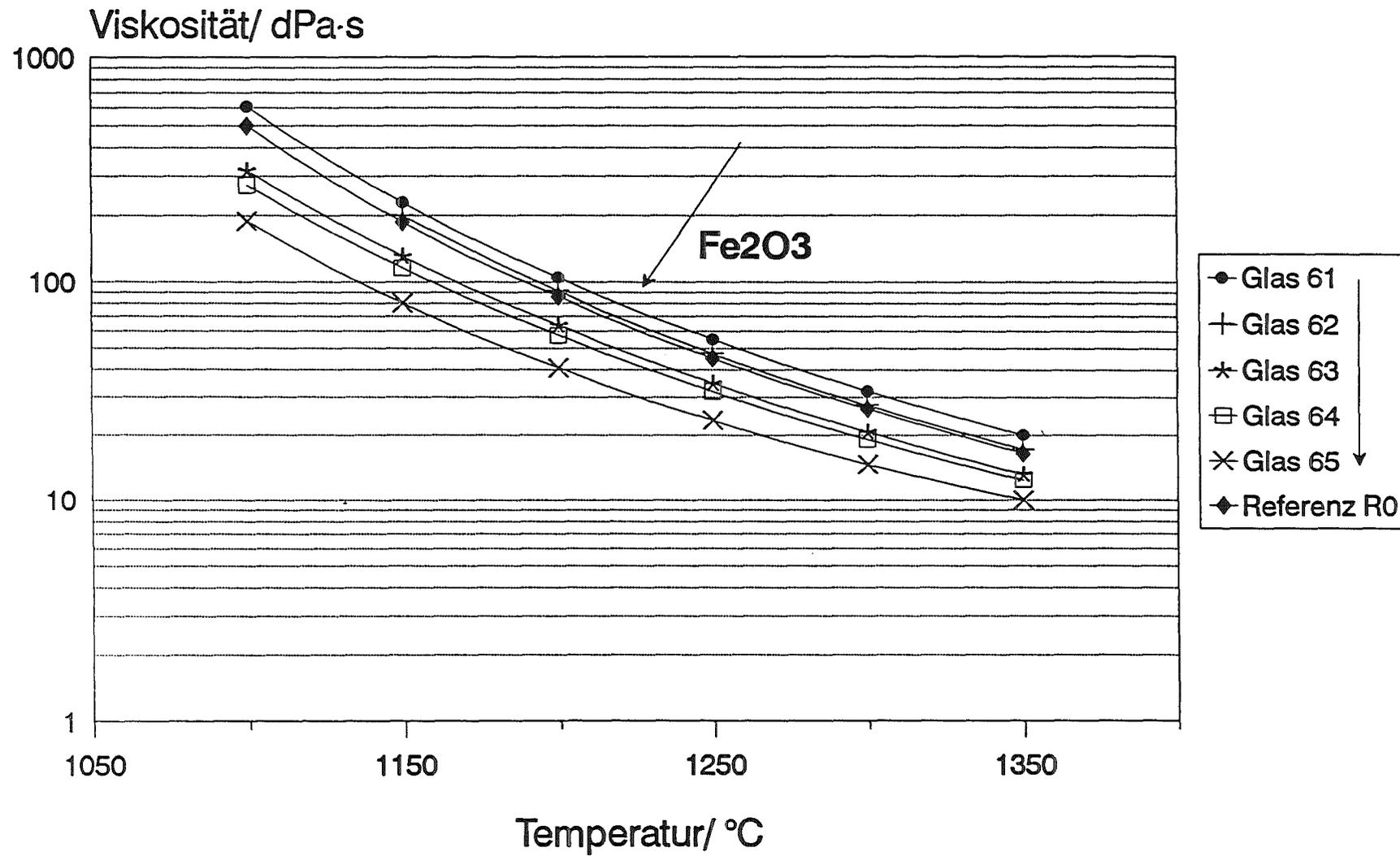


Abb. 6: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Fe₂O₃-Gehalts von Referenzglas R0 (in Pfeilrichtung zunehmender Fe₂O₃-Gehalt).

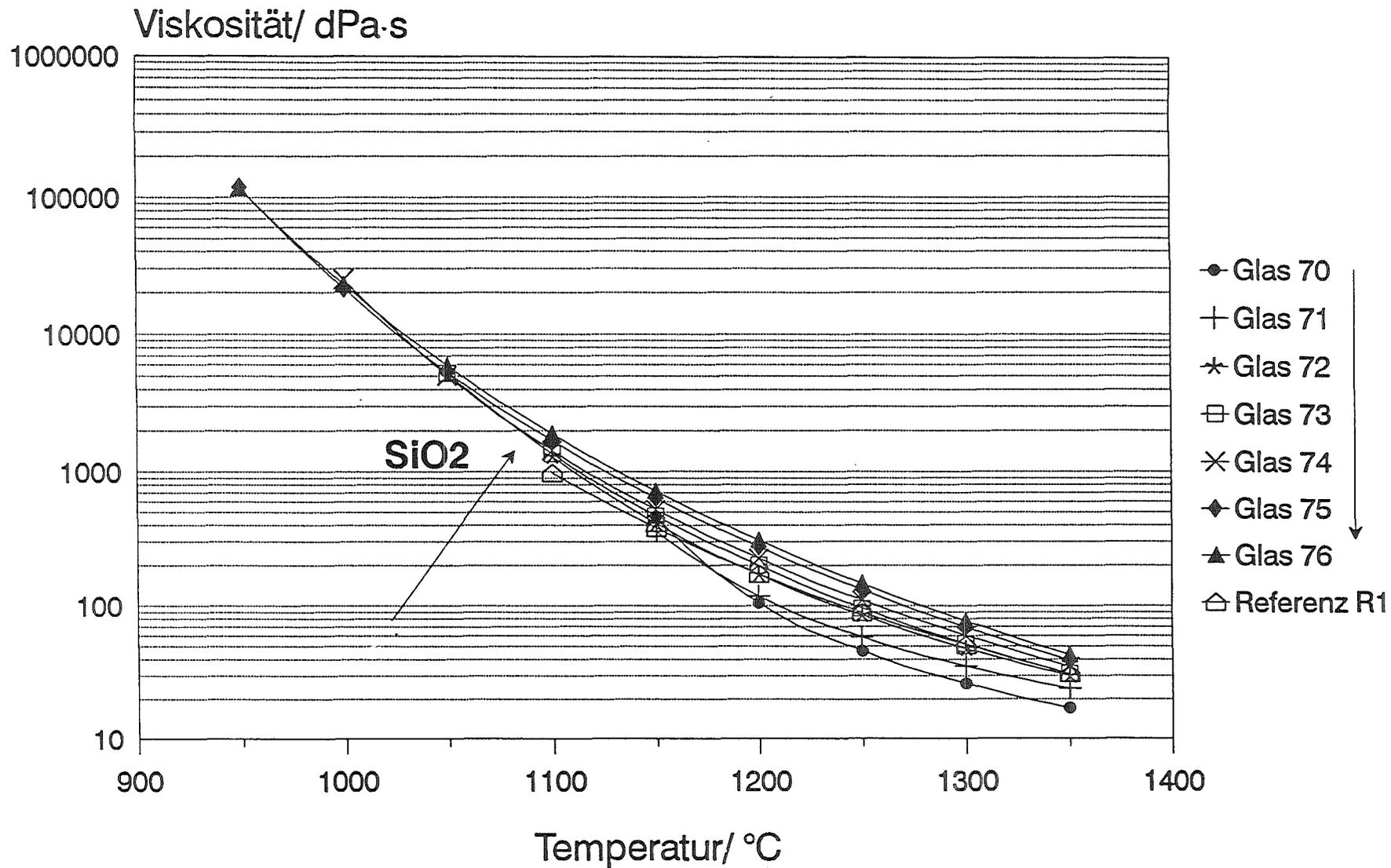


Abb. 7: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des SiO₂-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender SiO₂-Gehalt).

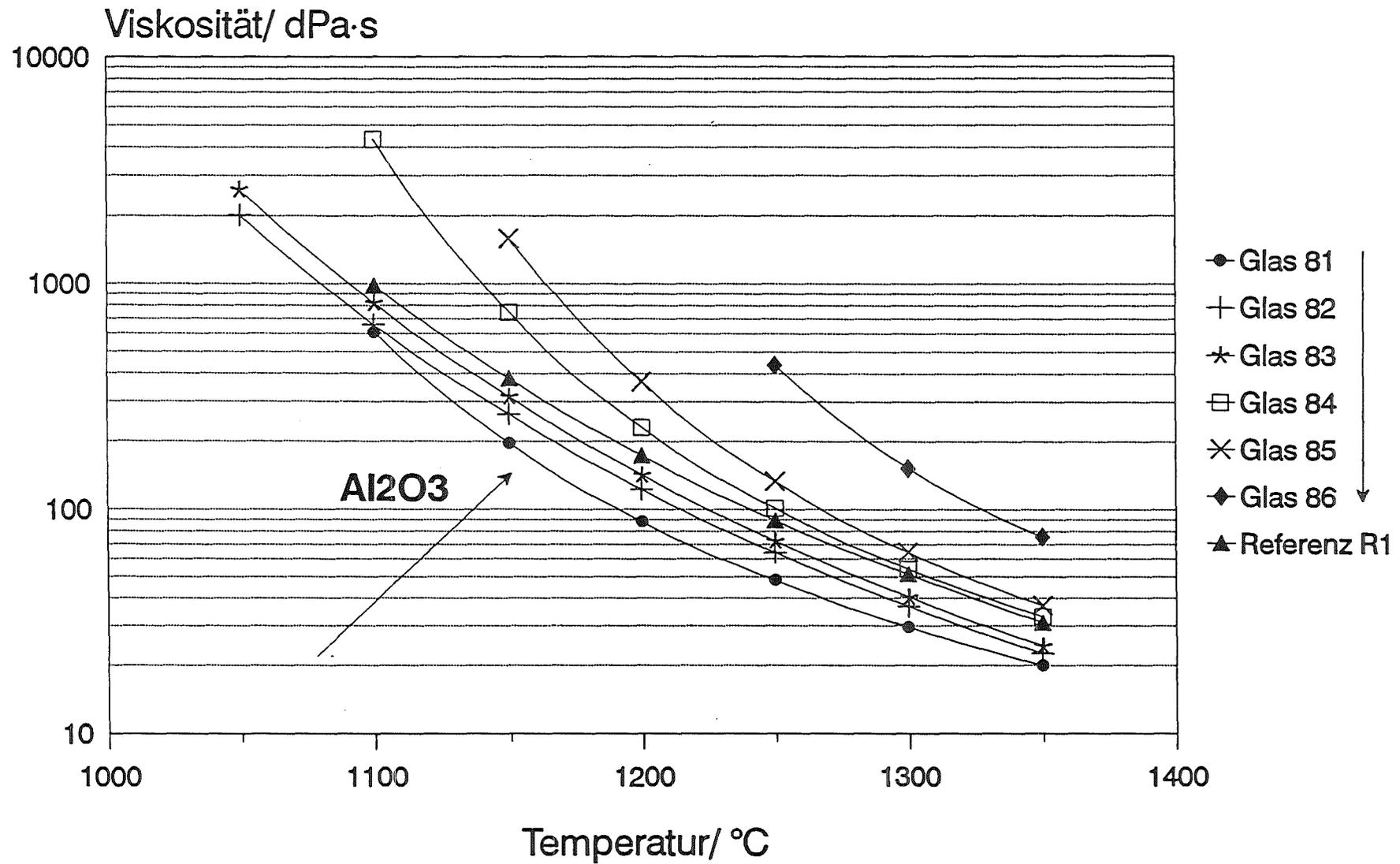


Abb. 8: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Al₂O₃-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Al₂O₃-Gehalt).

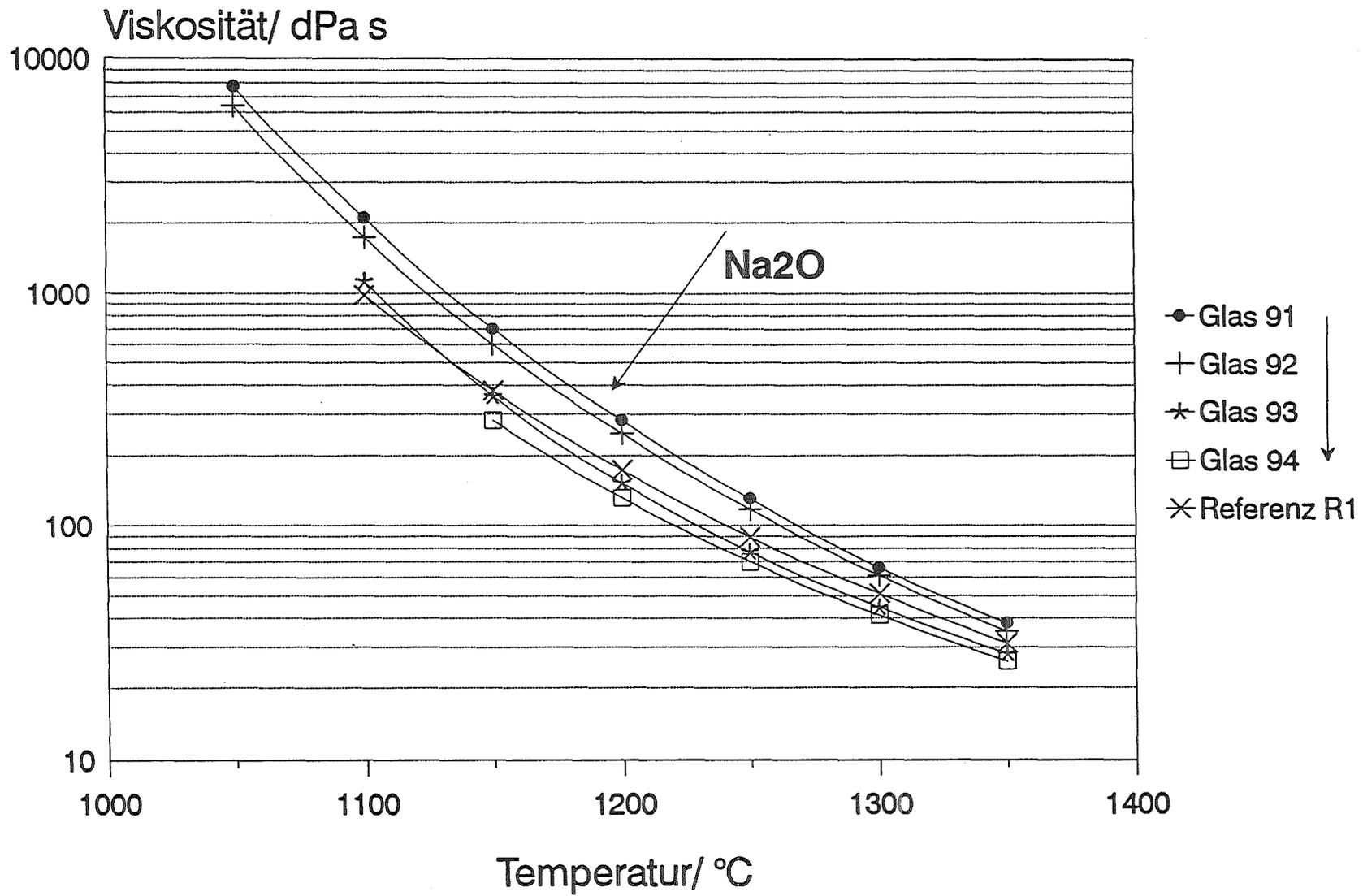


Abb. 9: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Na₂O-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Na₂O-Gehalt).

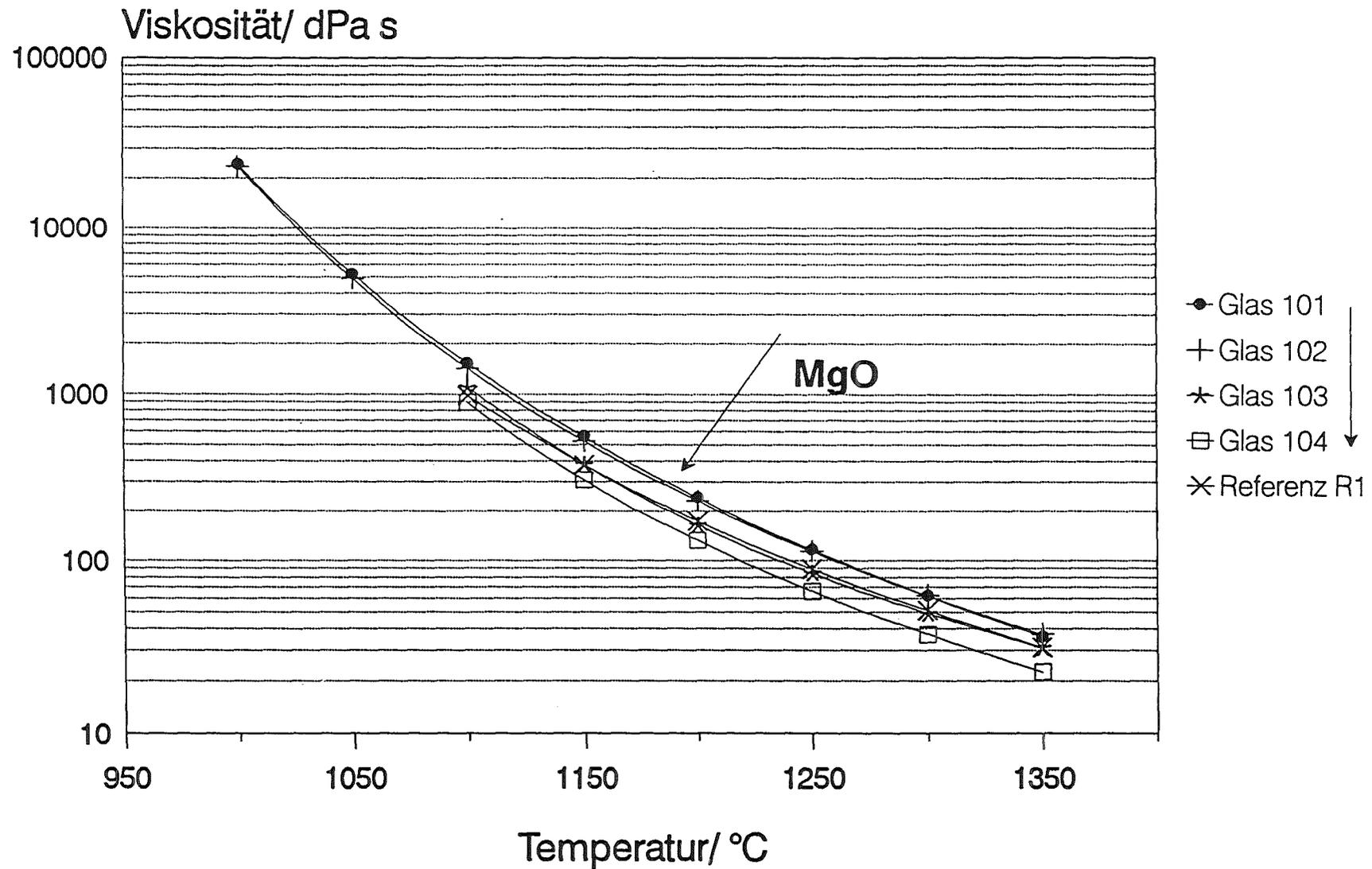


Abb. 10: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des MgO-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender MgO-Gehalt).

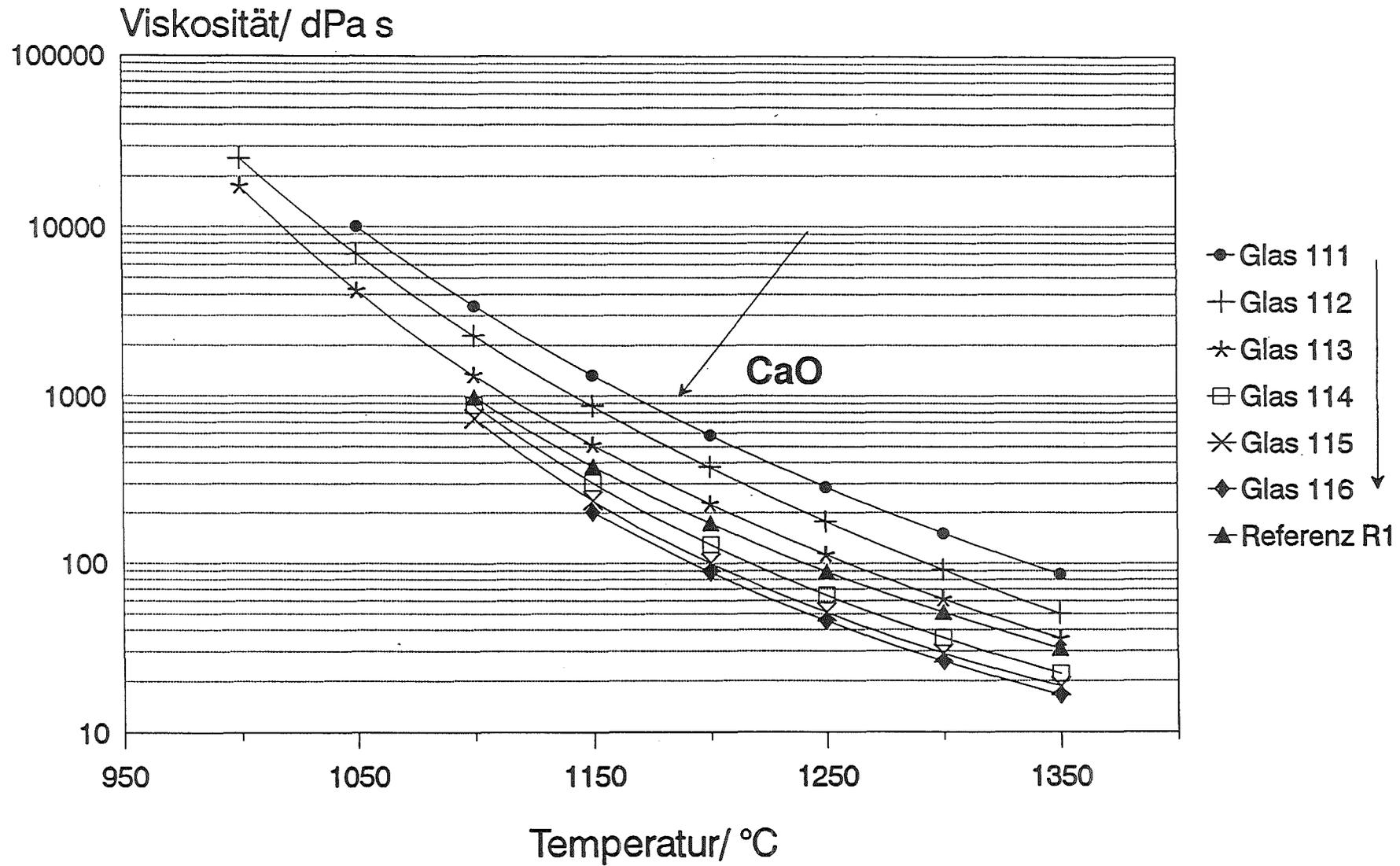


Abb. 11: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des CaO-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender CaO-Gehalt).

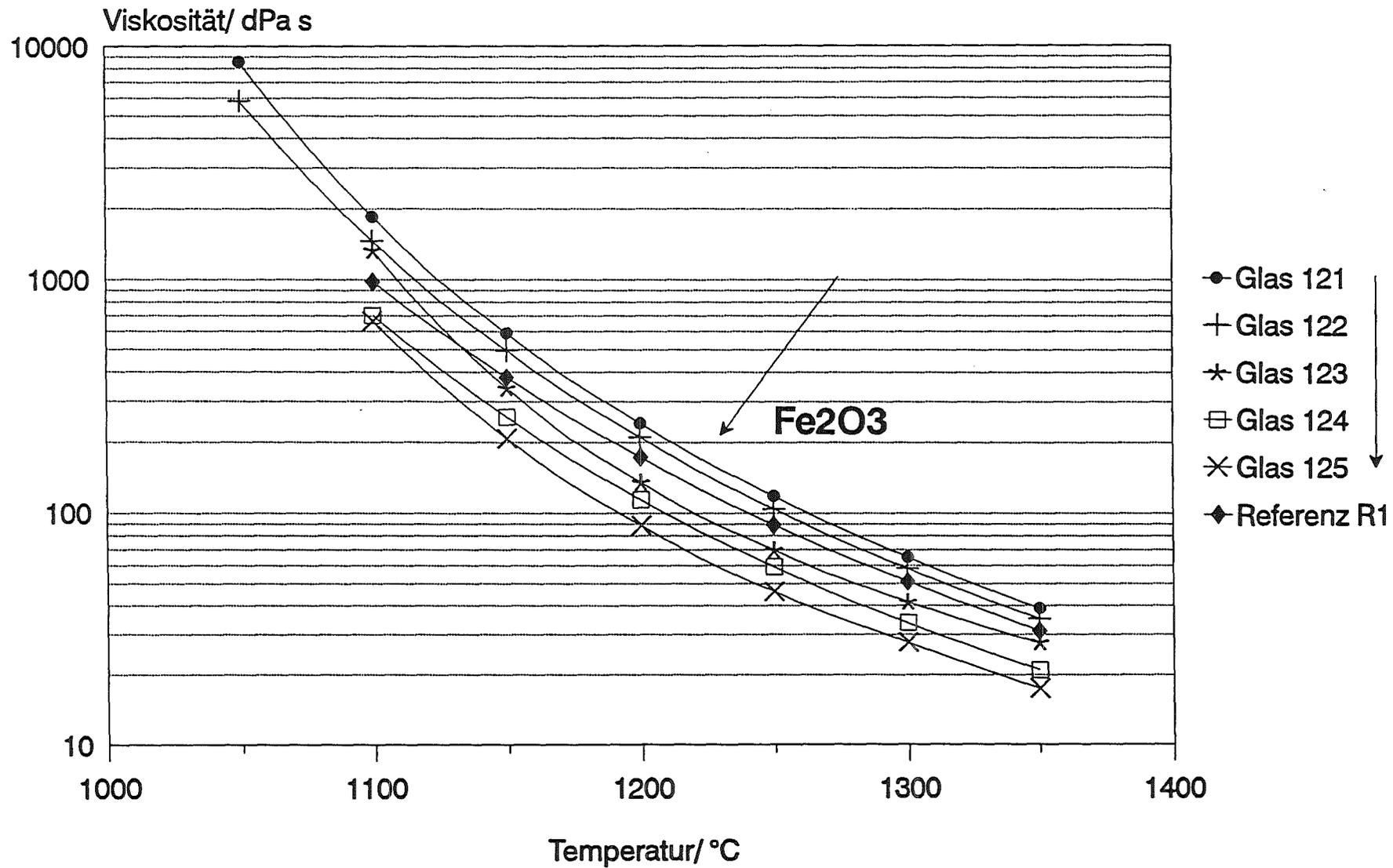


Abb. 12: Viskositäts-Temperatur-Kurven bei Variation des Fe₂O₃-Gehalts von Referenzglas R1 (in Pfeilrichtung zunehmender Fe₂O₃-Gehalt).

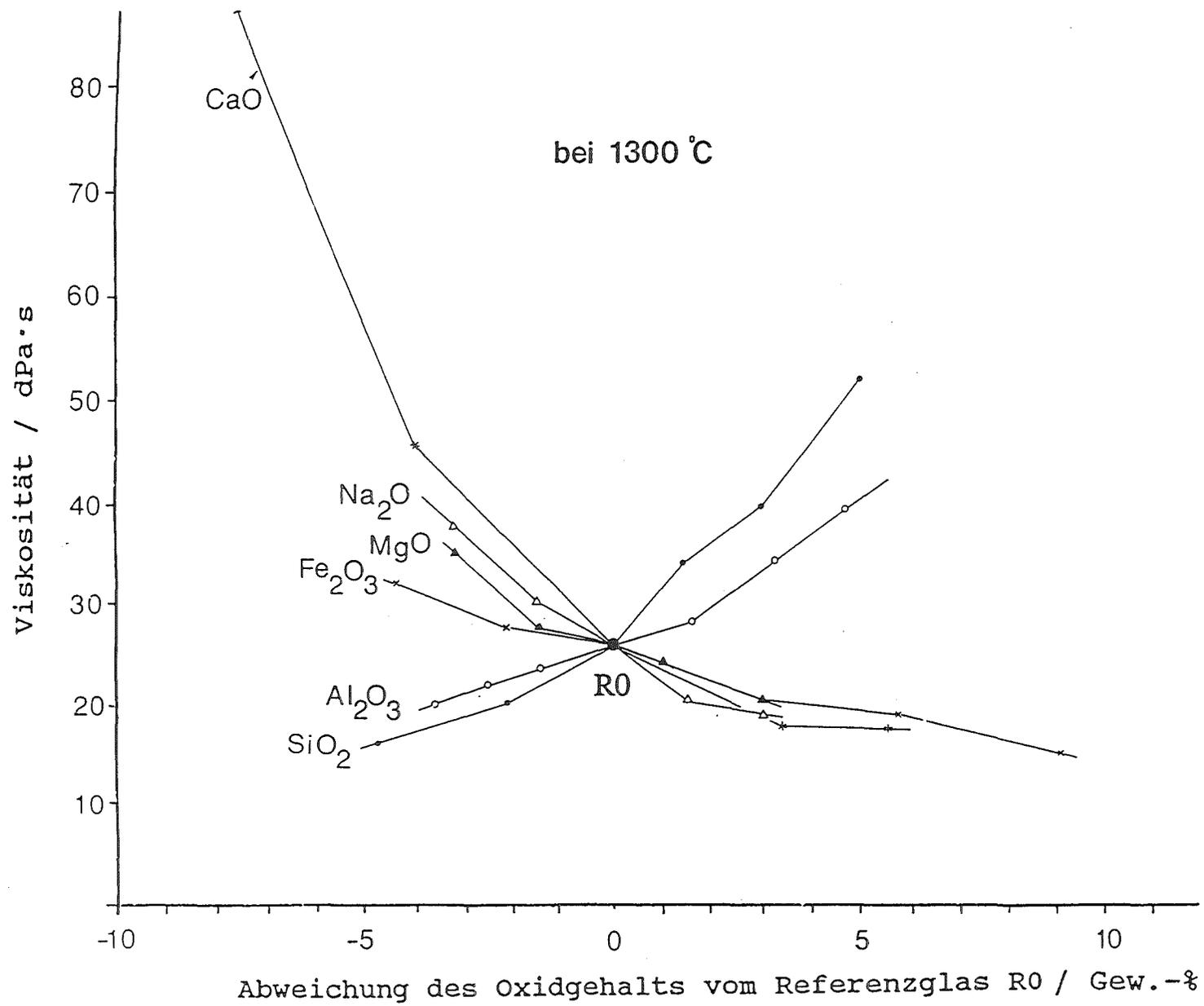


Abb. 13: Verlauf der Viskosität bei 1300 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.

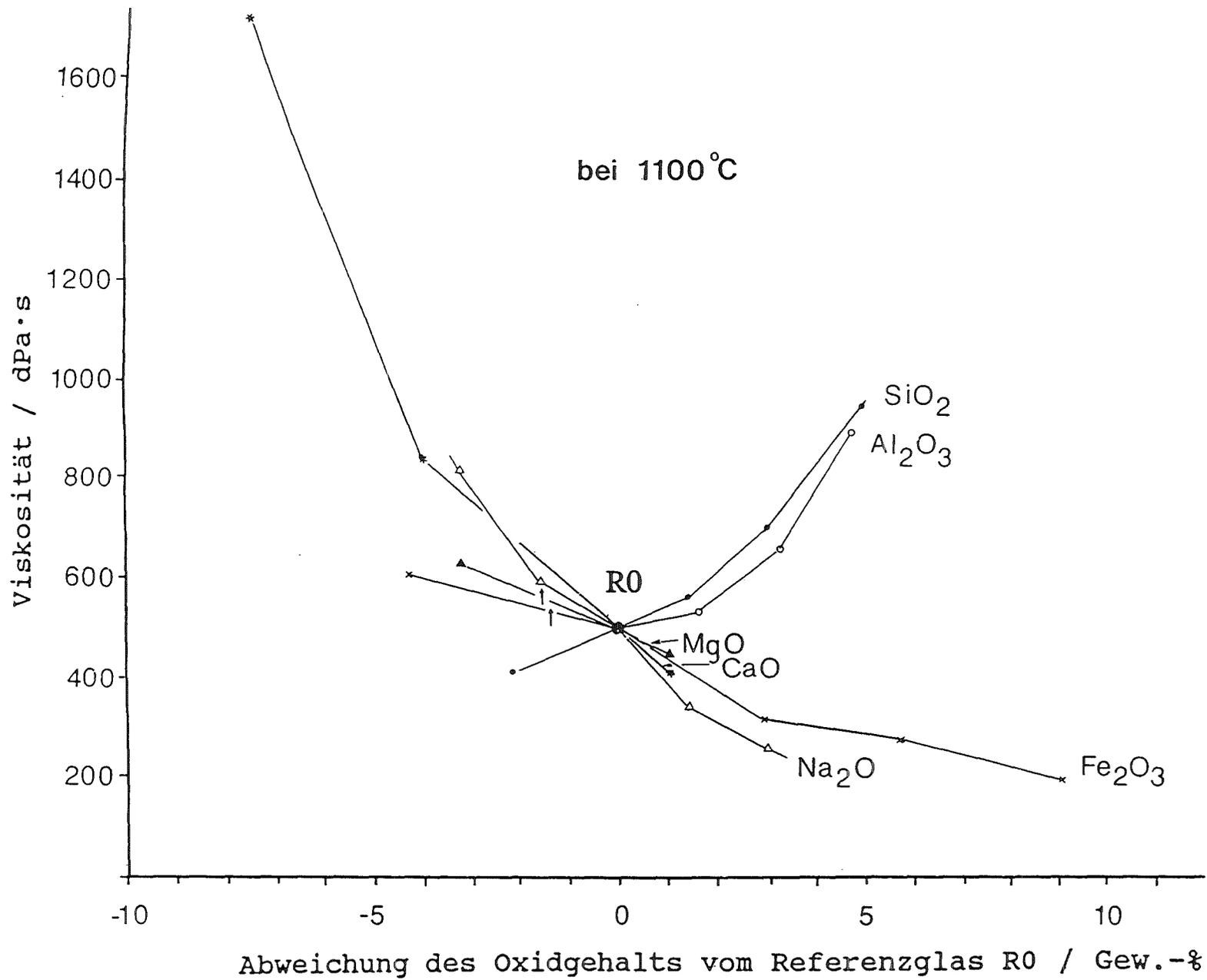


Abb. 14: Verlauf der Viskosität bei 1100 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.

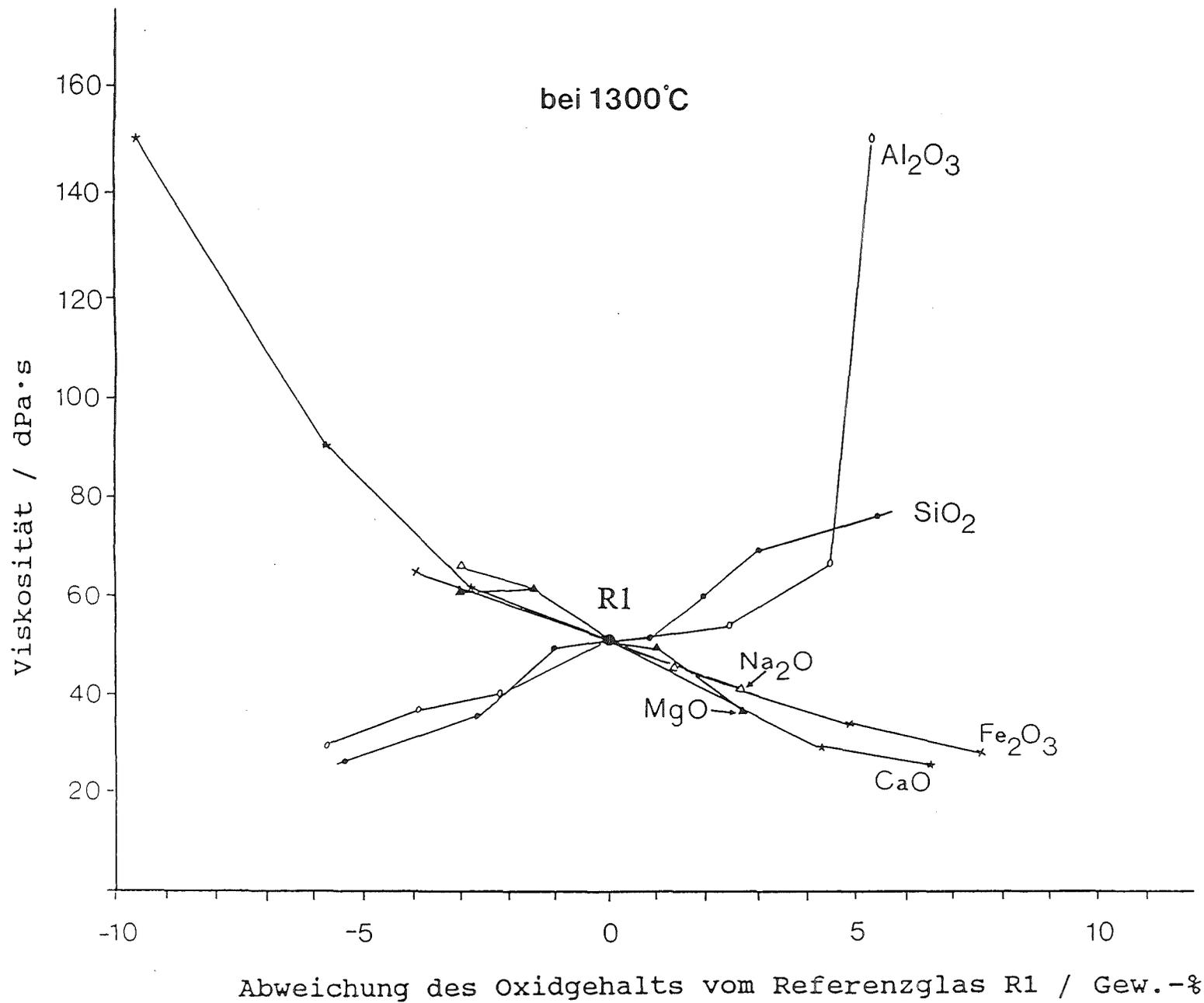


Abb. 15: Verlauf der Viskosität bei 1300 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.

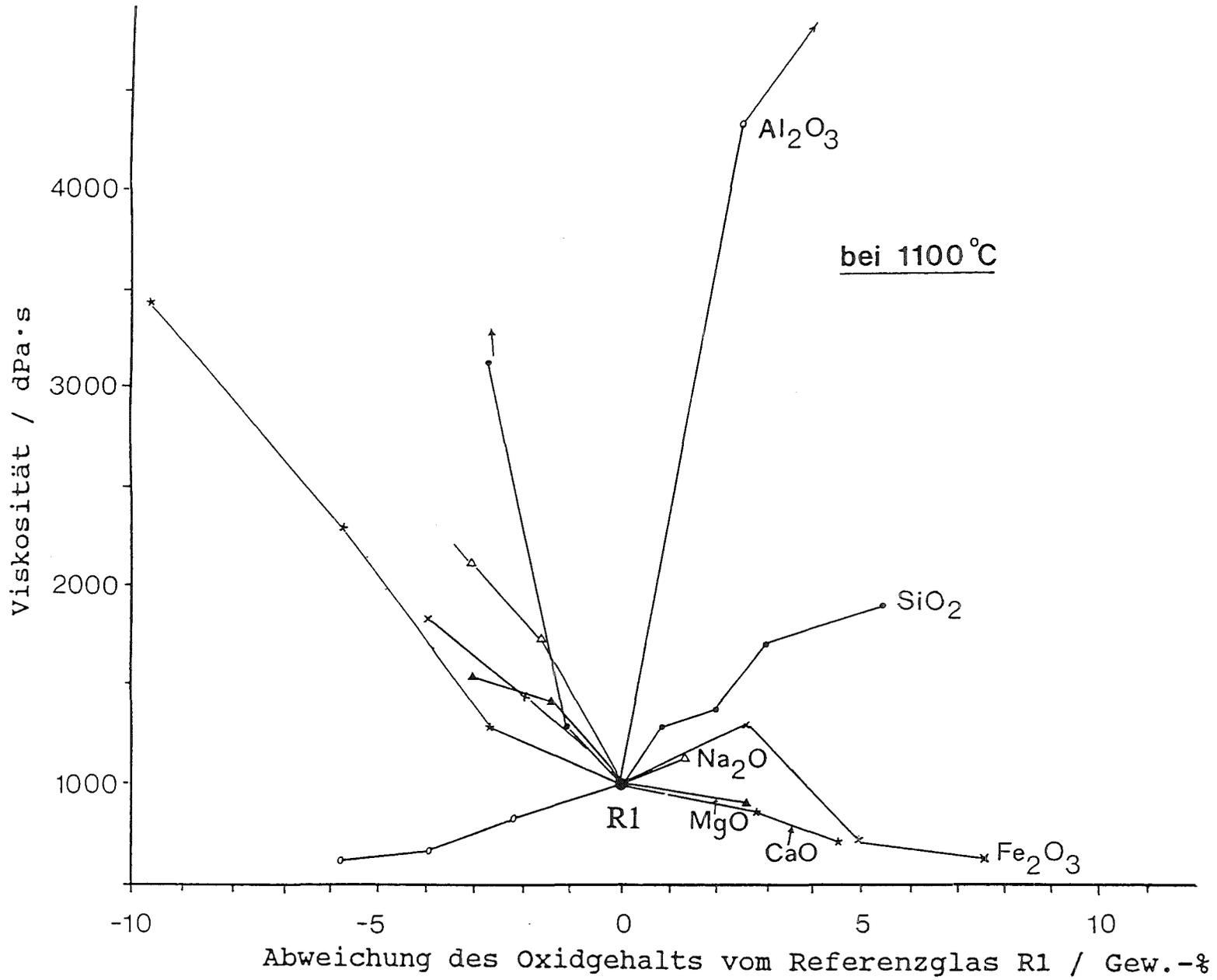
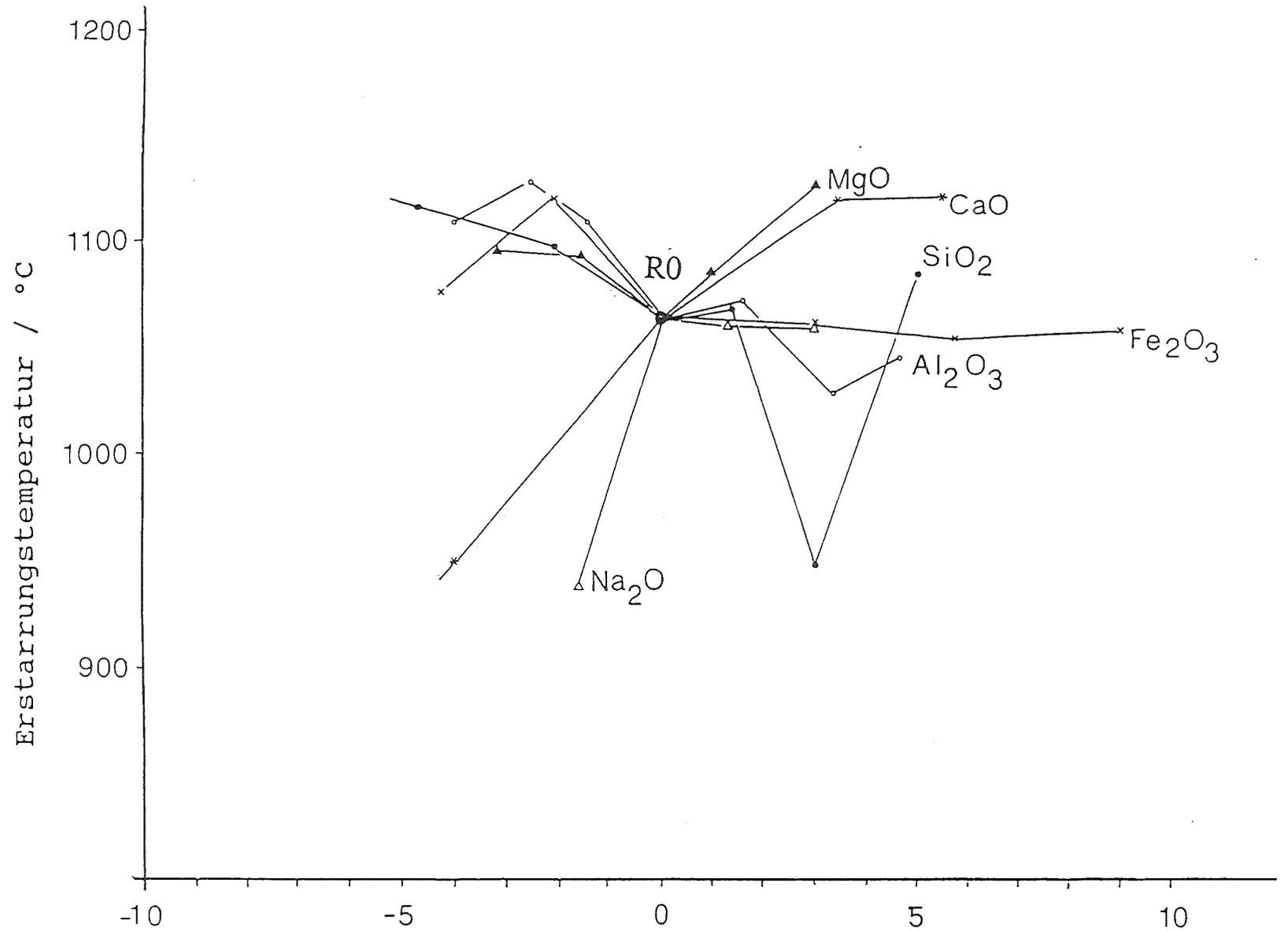


Abb. 16: Verlauf der Viskosität bei 1100 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1



Abweichung des Oxidgehalts vom Referenzglas R0 / Gew.-%

Abb. 17: Verlauf der Erstarrungstemperatur bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.

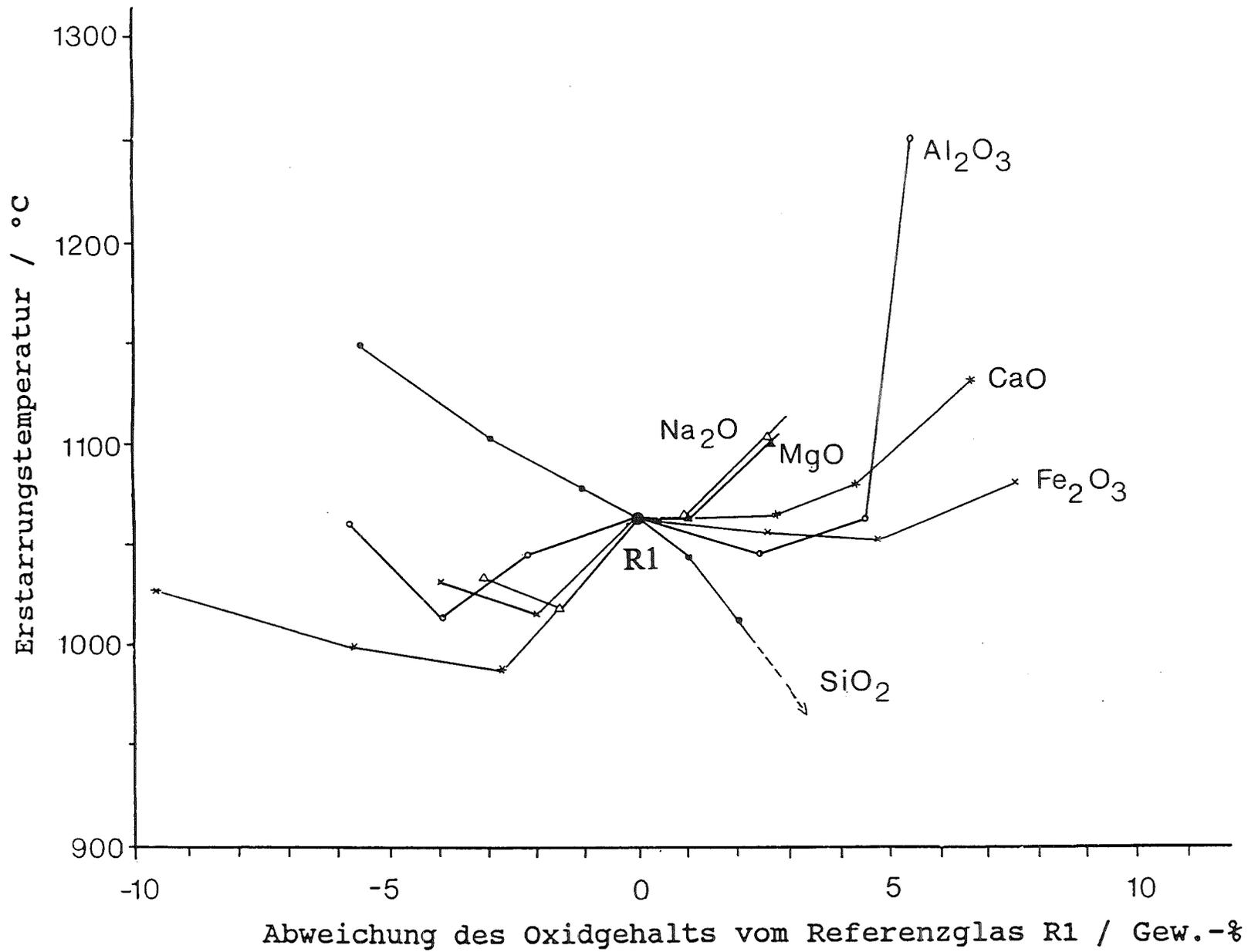


Abb. 18: Verlauf der Erstarrungstemperatur bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.

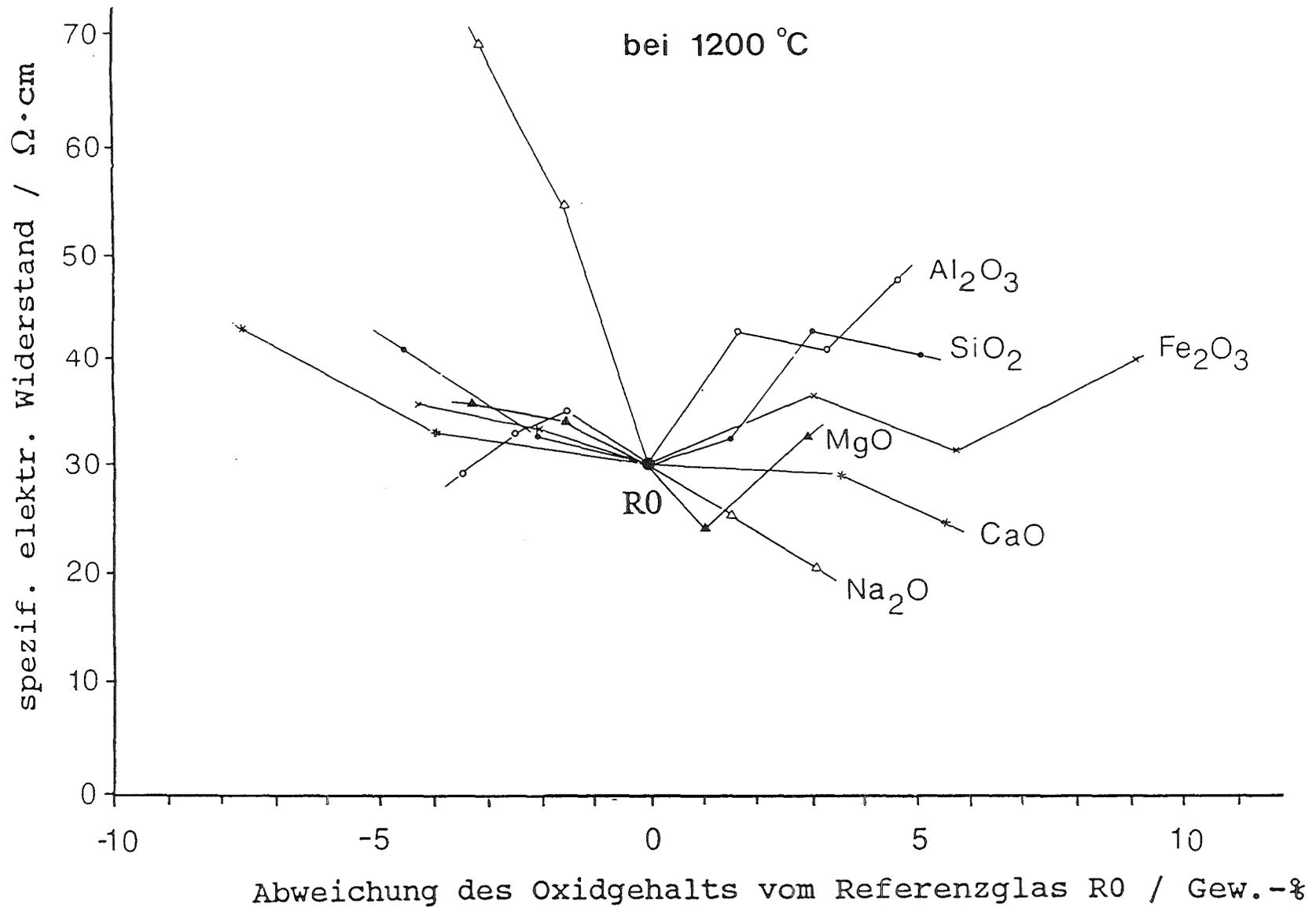


Abb. 19: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 1200 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R0.

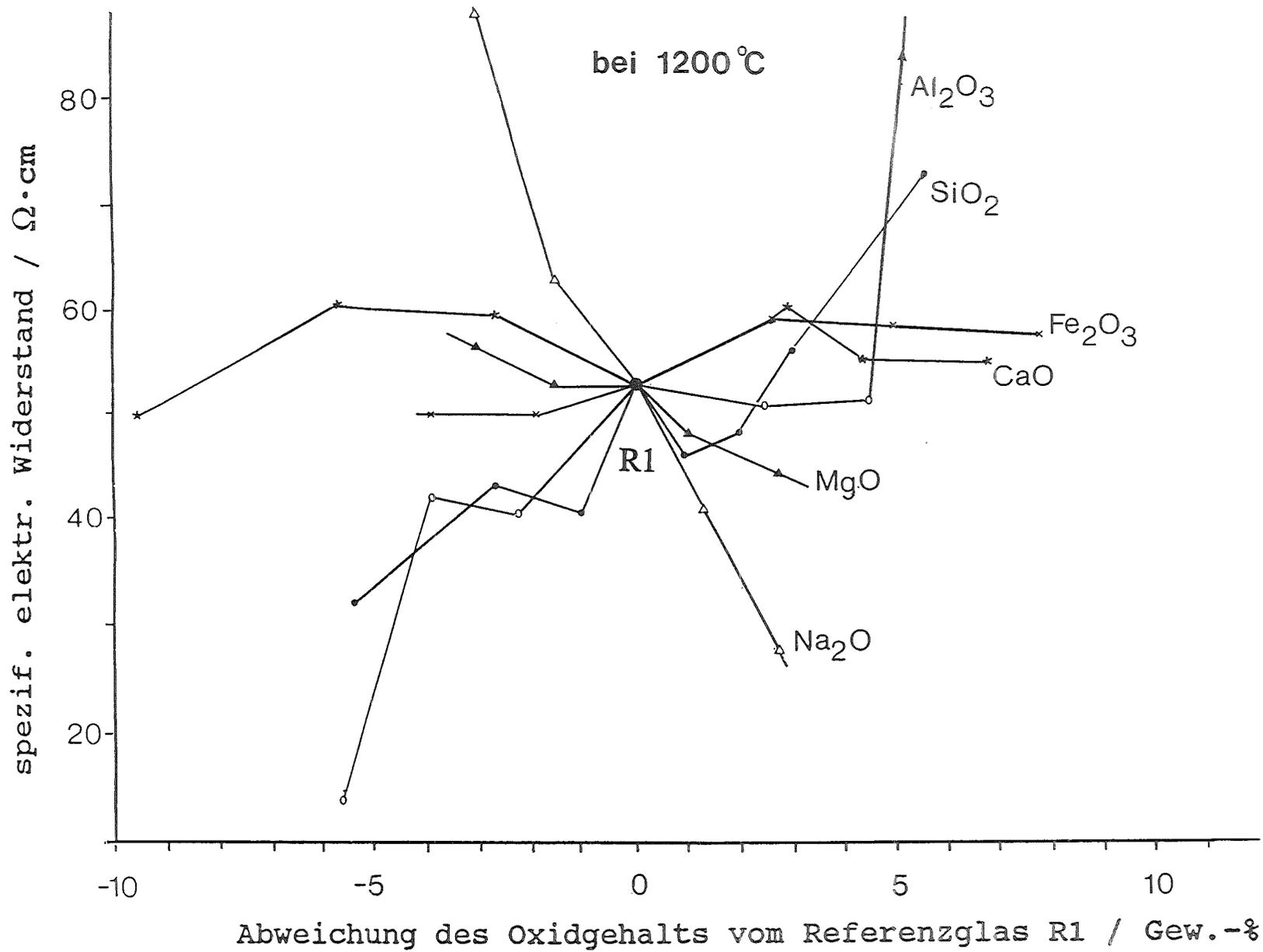


Abb. 20: Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes bei 1200 °C bei Variation einzelner Oxidgehalte des Referenzglases R1.

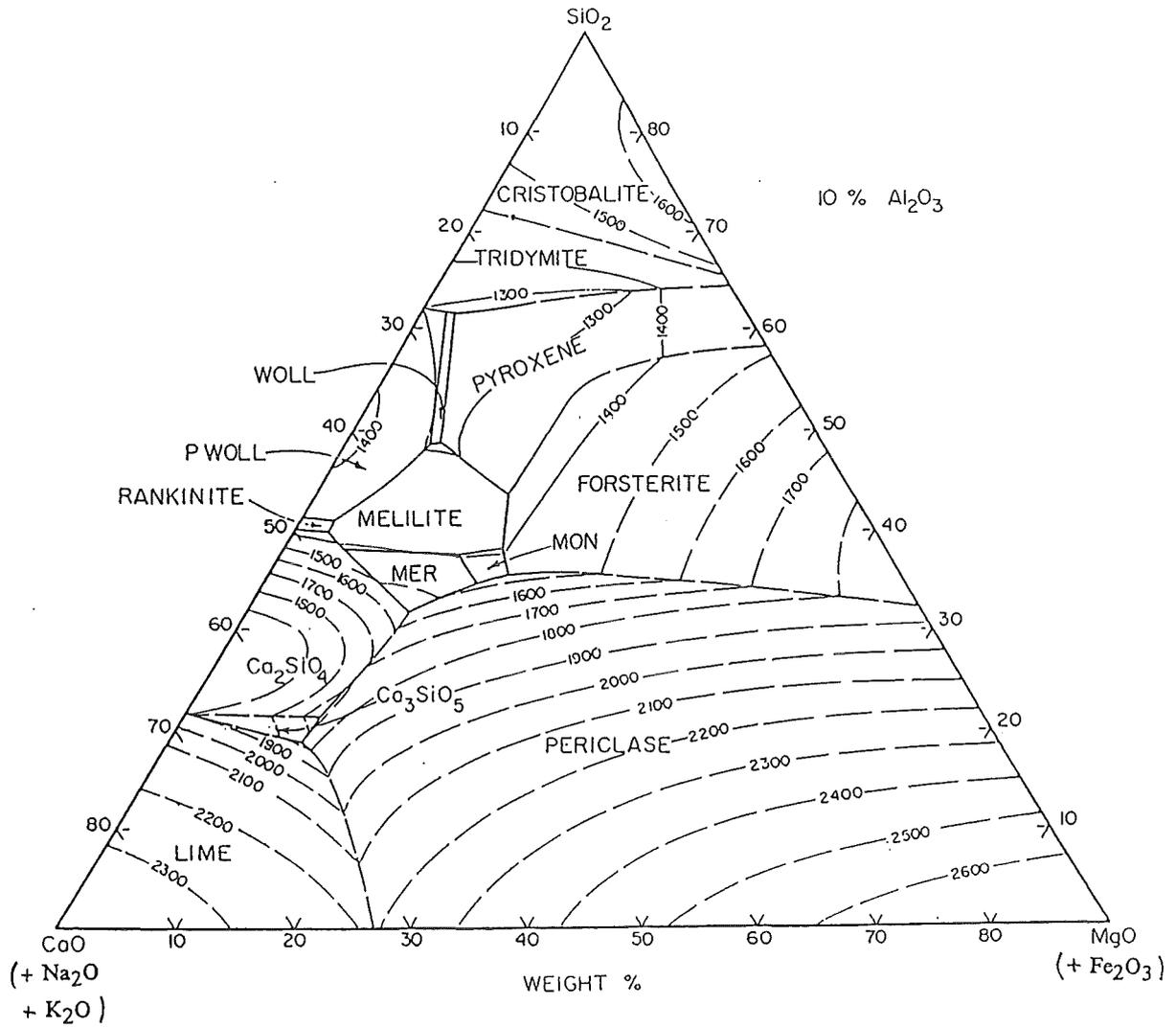


Abb. 21: Phasendiagramm bei Liquidus-Temperaturen in der 10% Al₂O₃-Ebene des quaternären Phasensystems CaO - SiO₂ - MgO - Al₂O₃.

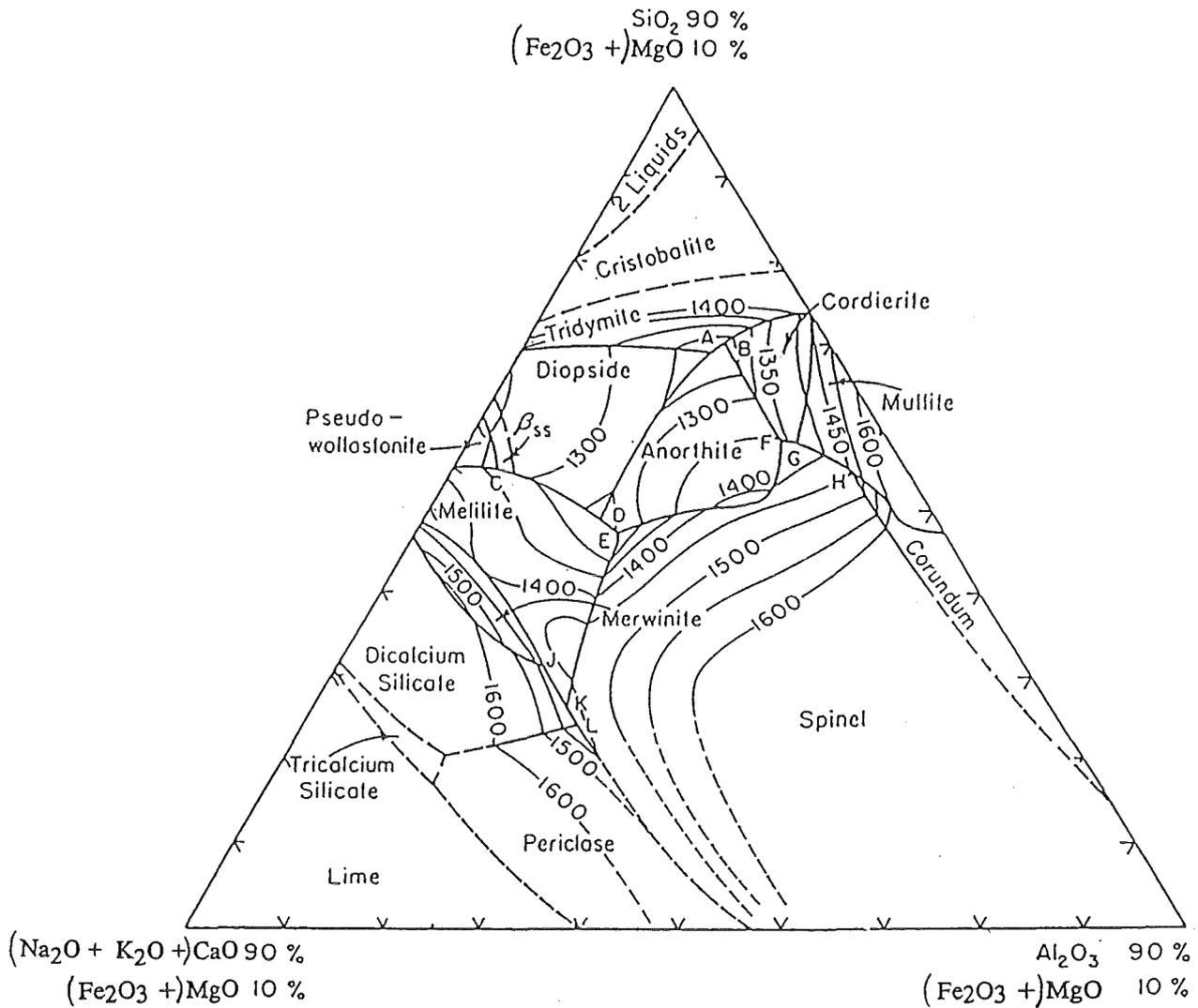
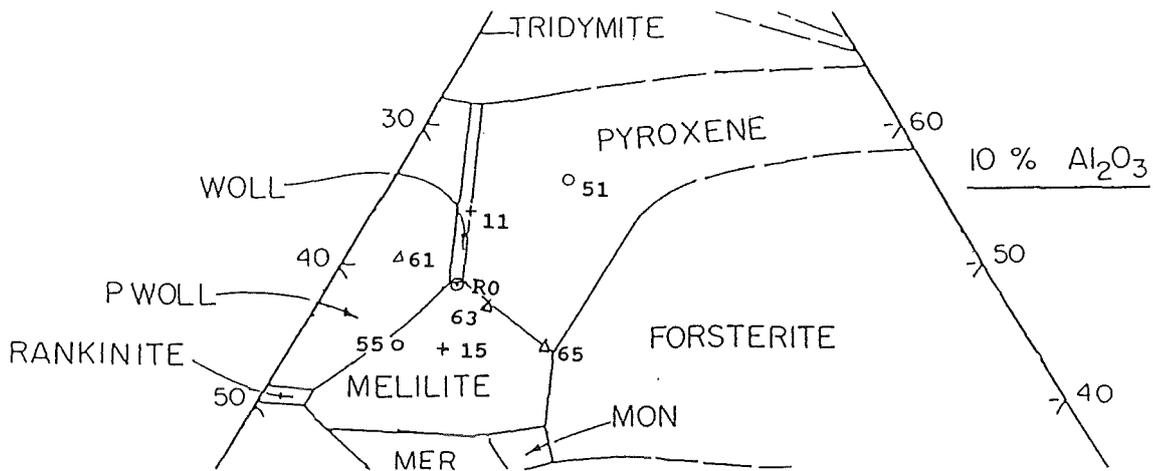
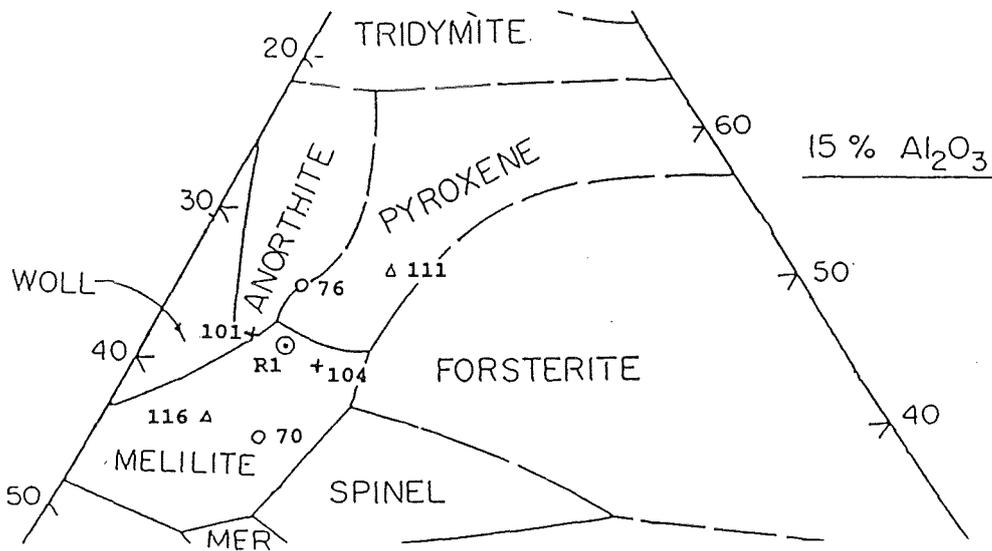


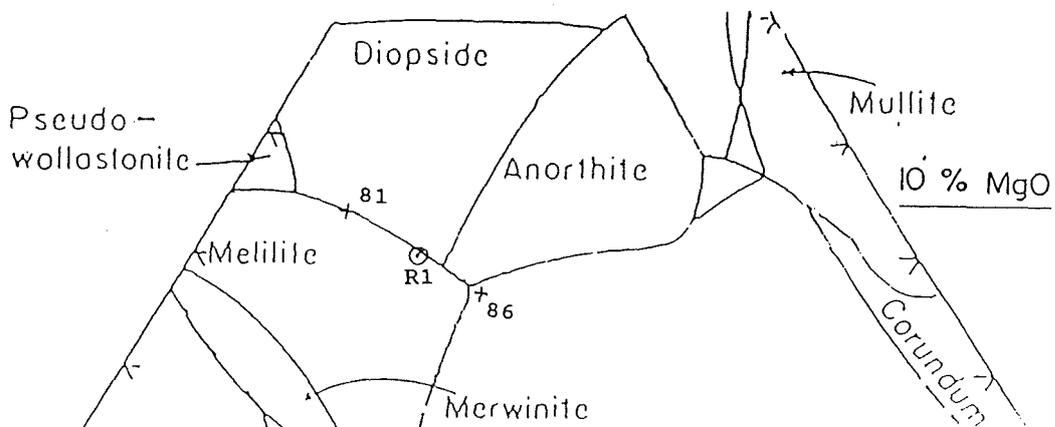
Abb. 22: Phasendiagramm bei Liquidus-Temperaturen in der 10% MgO-Ebene des quaternären Phasensystems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$.



a.)



b.)



c.)

Abb. 23: Ausschnitte von Phasendiagrammen des quaternären Phasensystems $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$. Darin eingezeichnet sind verschiedene Gläser aus Tab.3: a.) in der 10% Al_2O_3 -Ebene, b.) in der 15% Al_2O_3 -Ebene und c.) in der 10% MgO -Ebene des Systems.

Pyroxen

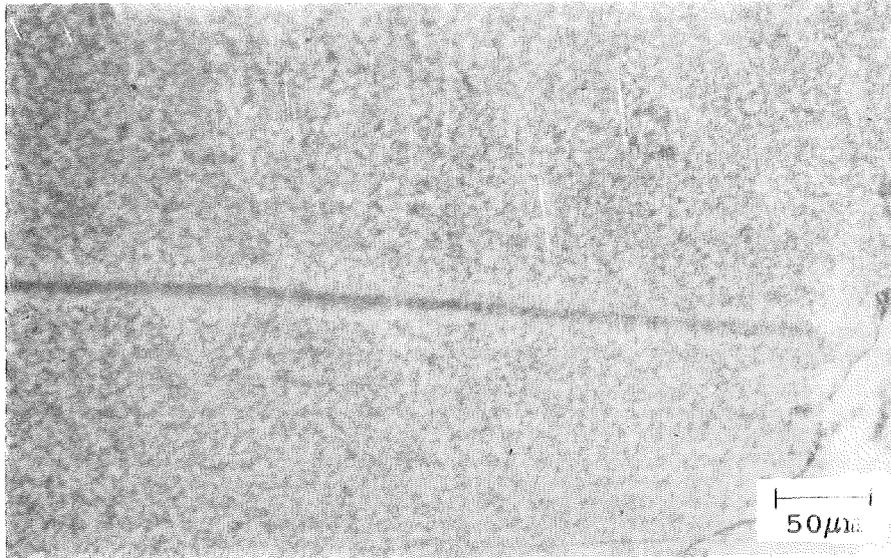
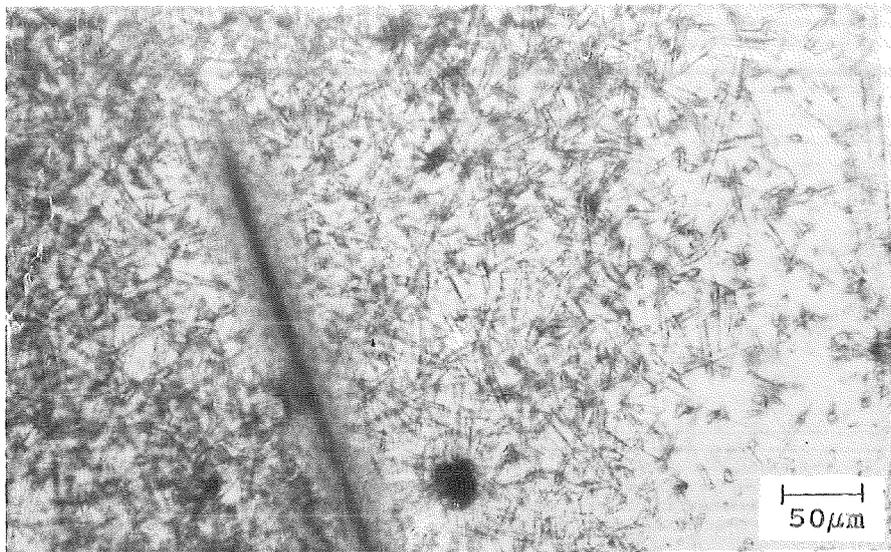
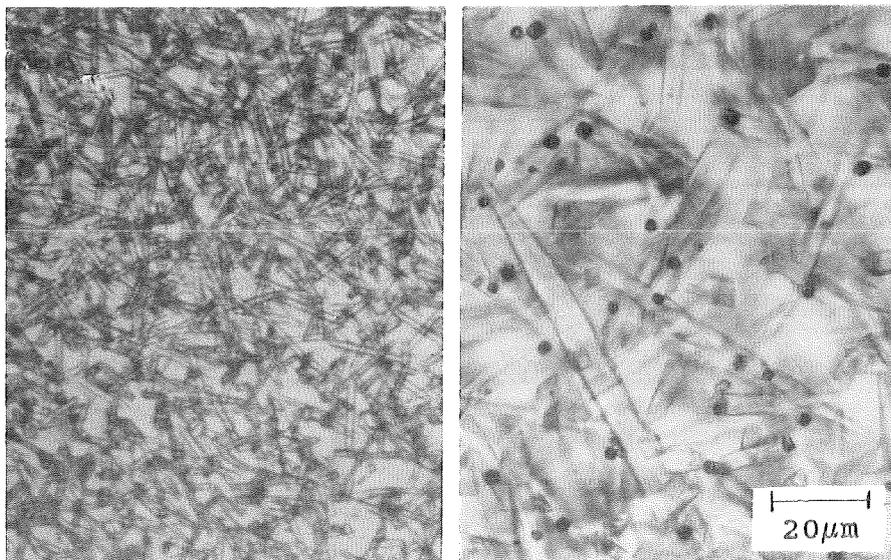
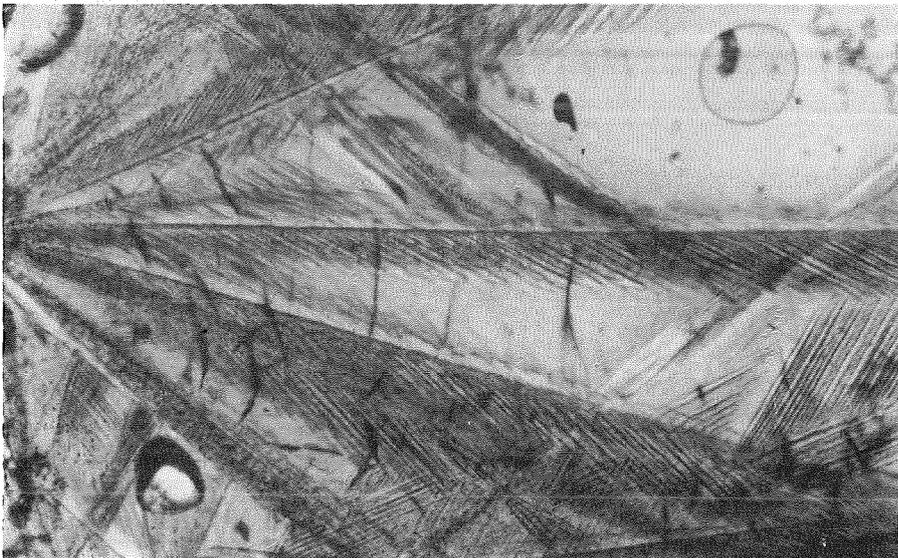
a.) $t = 5 \text{ min}$ b.) $t = 10 \text{ min}$ c.) $t = 1 \text{ h}$ 

Abb. 24: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.91 mit Pyroxen (Diopsid) als Hauptkristallphase nach verschiedenen Temperzeiten (t) bei 1050 °C.

Wollastonit



a.) t = 10min



b.) t = 20min



c.) t = 1h

Abb. 25: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.41 mit Wollastonit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Zeiten (t) bei 1100 °C.

Gehlenit

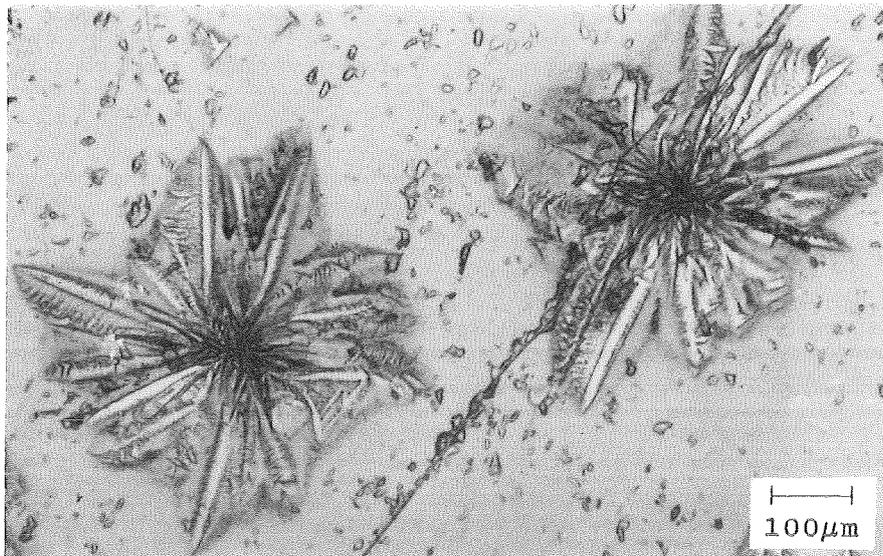
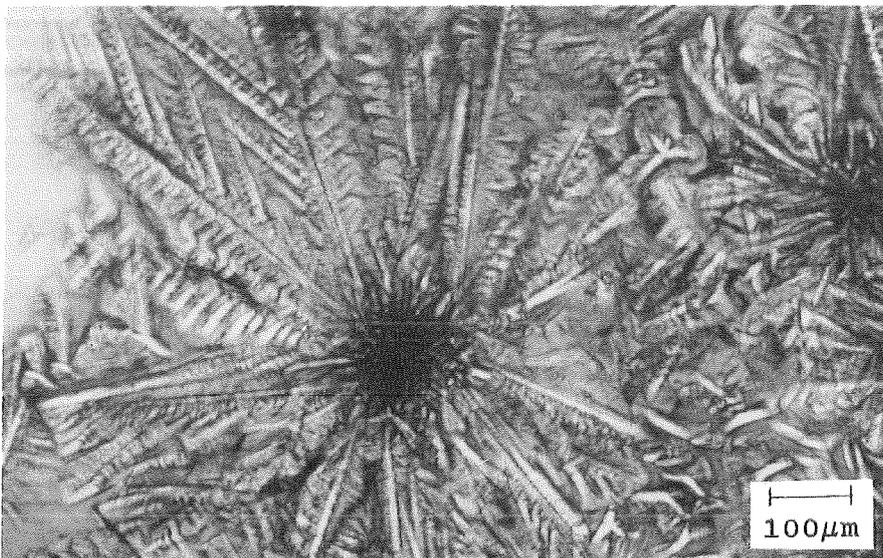
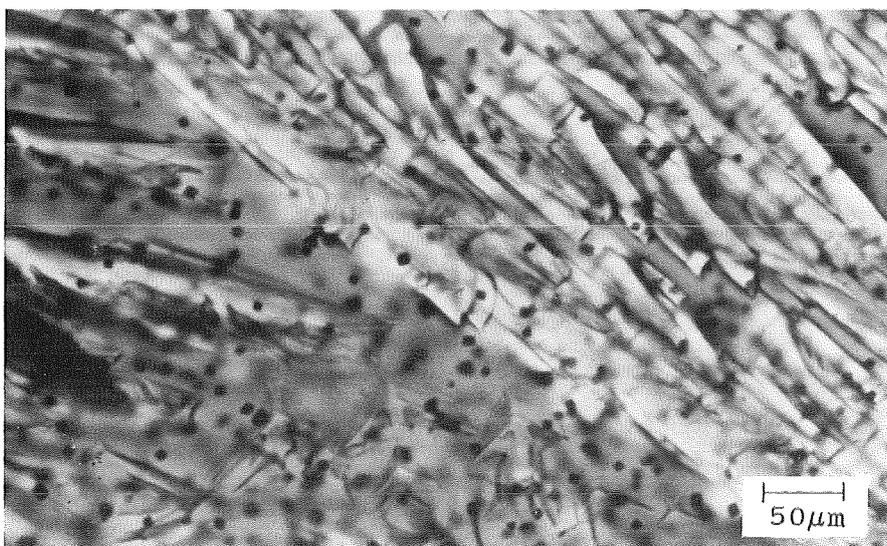
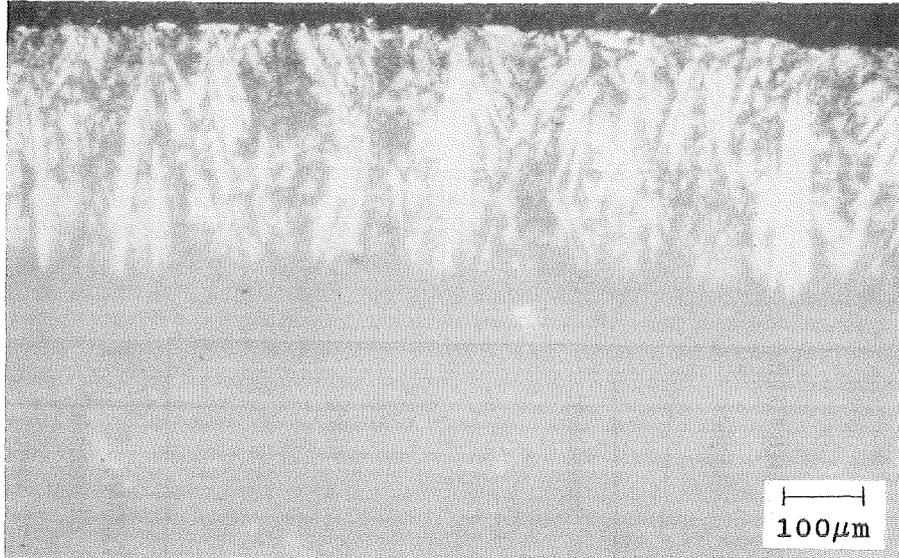
a.) $t = 10\text{min}$ b.) $t = 20\text{min}$ c.) $t = 1\text{h}$ 

Abb. 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.94 mit Gehlenit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Zeiten (t) bei 1100 °C.

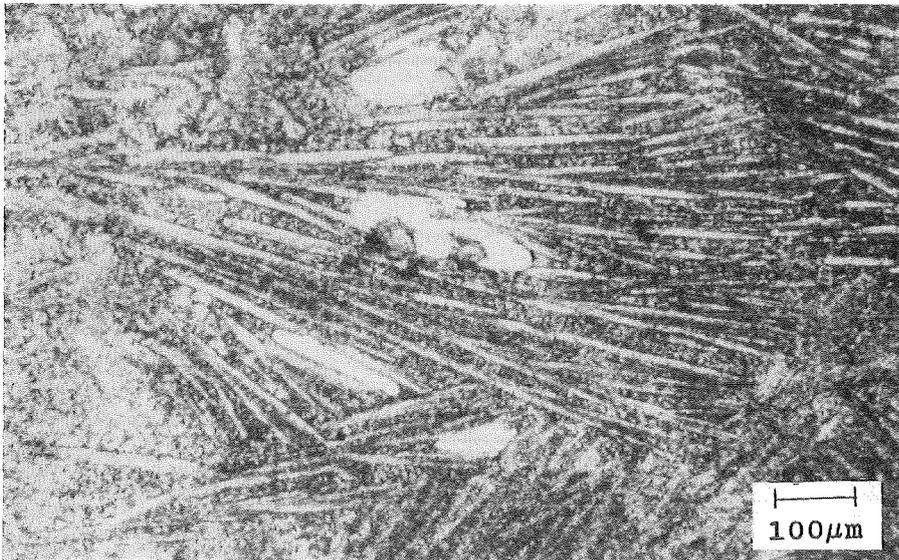
Anorthit

× Polarisat.

a.) t = 5min



b.) t = 20min



c.) t = 1h

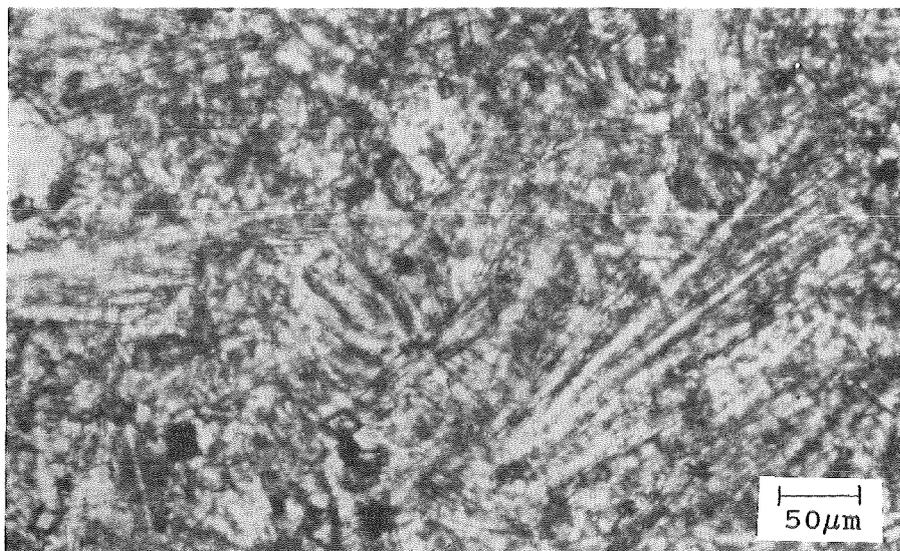


Abb. 27: Lichtmikroskopische Aufnahmen von kristallisiertem Glas Nr.86 mit Anorthit als Hauptkristallphase nach verschiedenen Zeiten (t) bei 1200 °C.

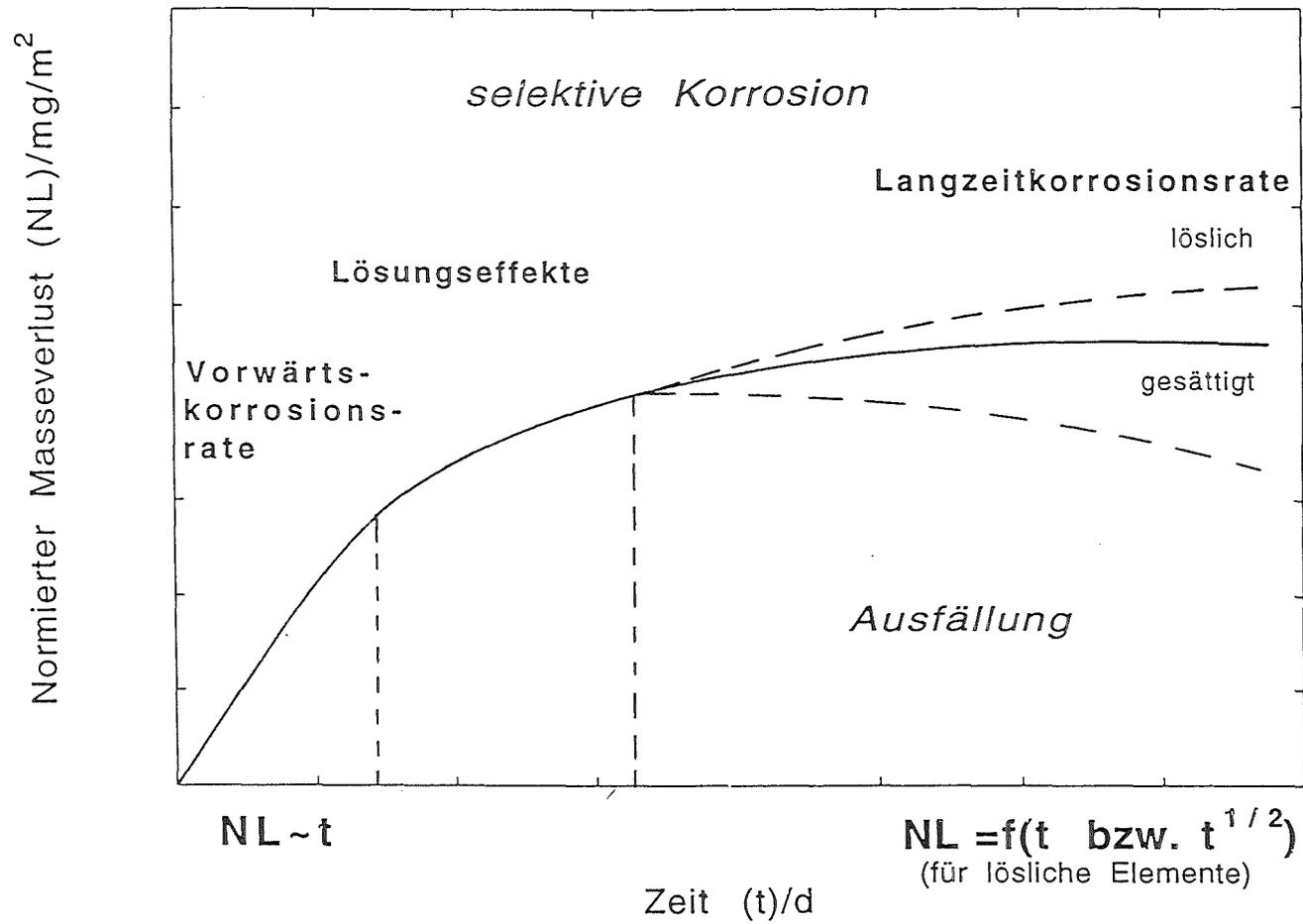


Abb. 28: Typischer Verlauf des normierten Masseverlusts als Funktion der Zeit bei der Korrosion von Gläsern in wässrigen Lösungen.

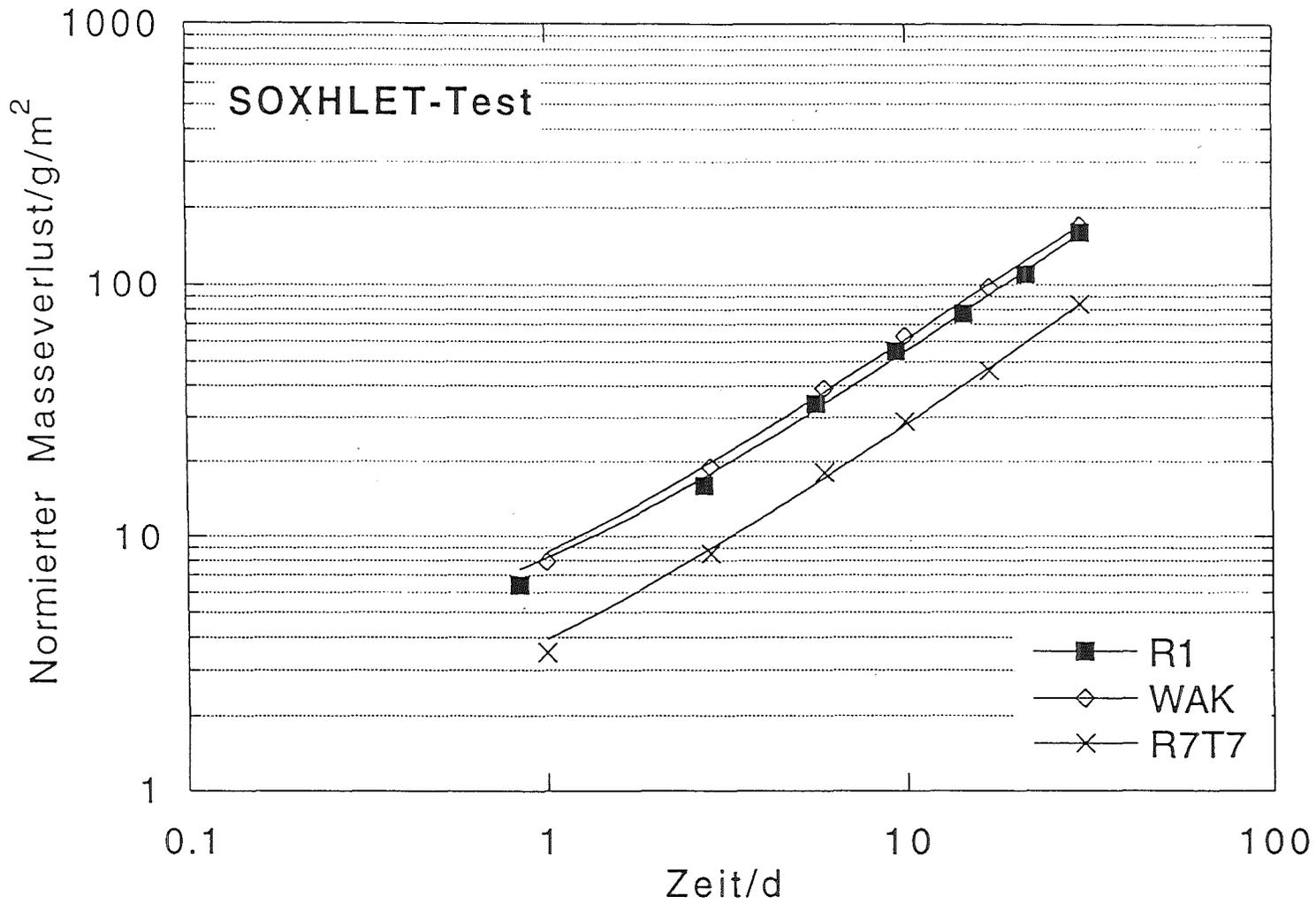


Abb. 29: Verlauf des normierten Masseverlusts beim Soxhlet-Test als Funktion der Zeit für das Referenzglas R1 und zum Vergleich für 2 HAWC-Simulat-haltige Gläser, das WAK-Glas WAK1 und das COGEMA-Glas R7T7.

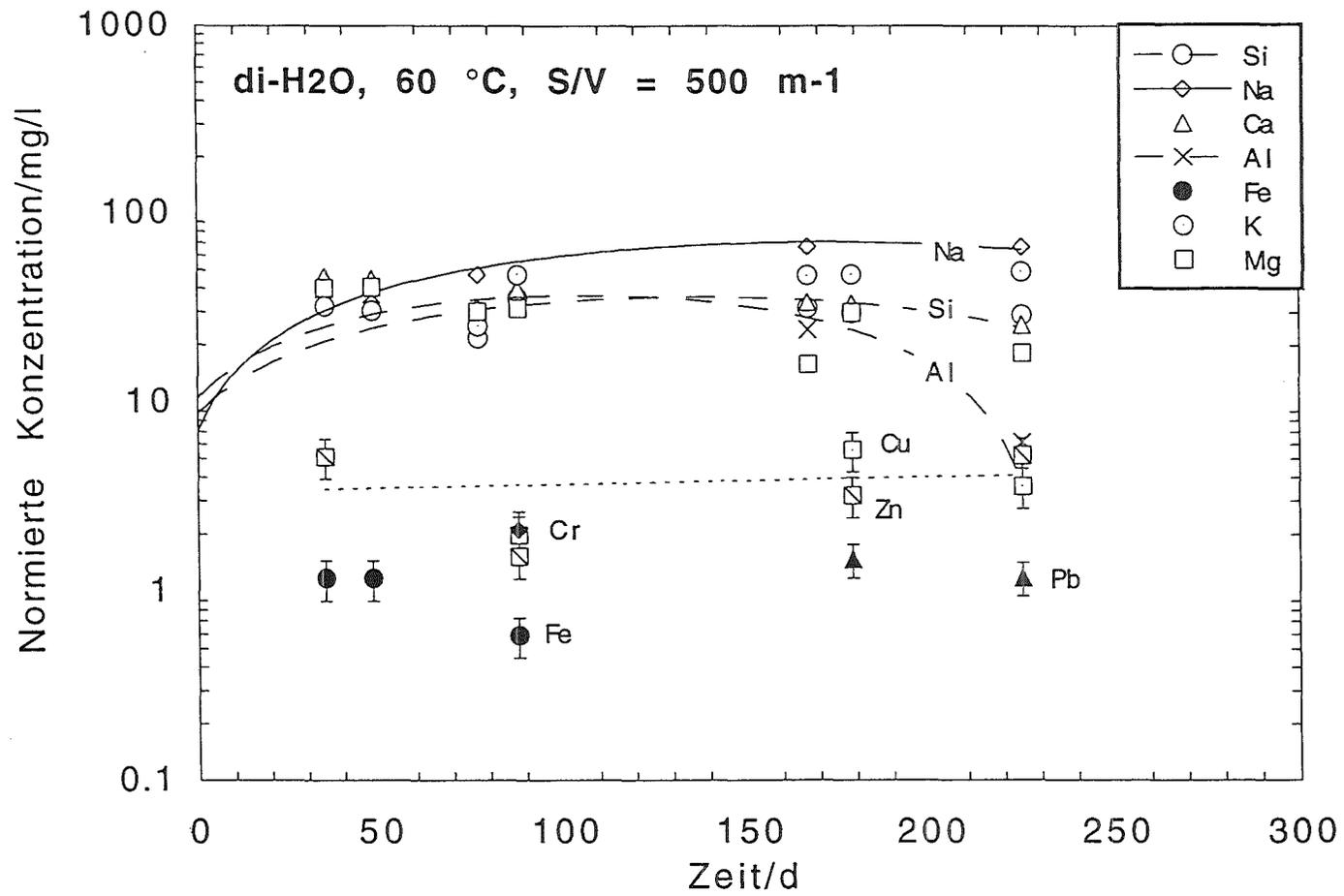


Abb. 30: Normierte Elementkonzentrationen als Funktion der Zeit bei der Korrosion von Referenzglas R1 bei 60°C in destilliertem Wasser.

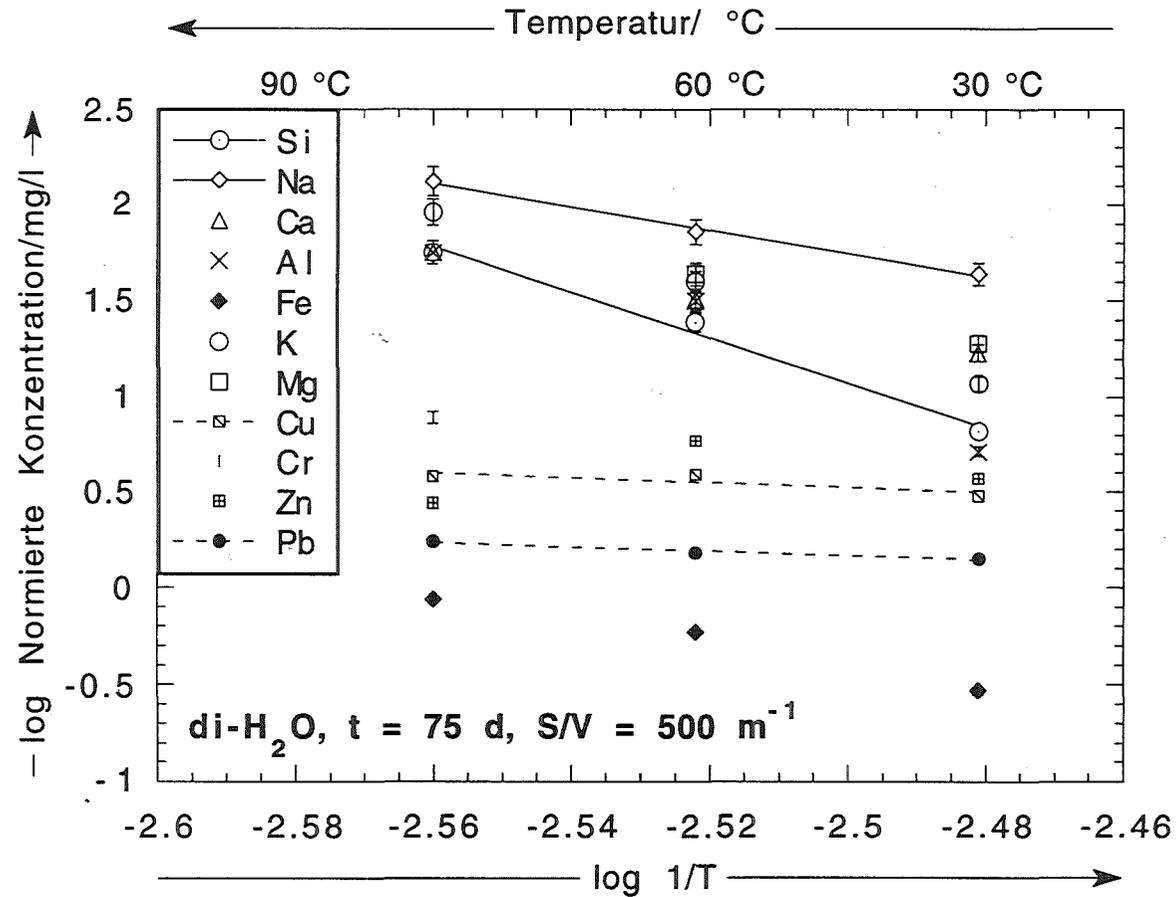


Abb. 31: Normierte Konzentrationen des Referenzglases R1 bei Korrosion in destilliertem H₂O bei 30, 60 und 90 °C nach 75 d Versuchszeit für verschiedenen Elemente.

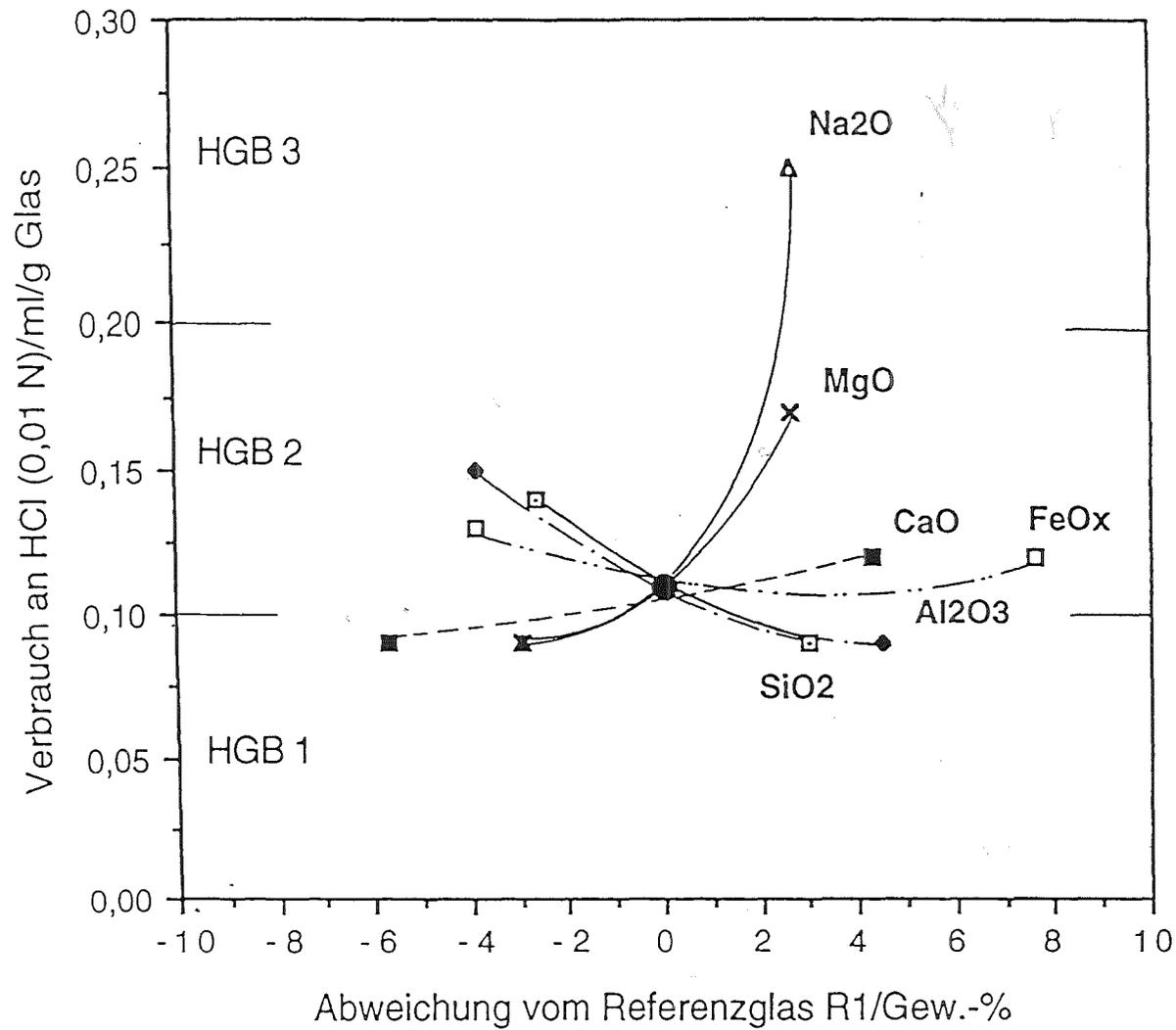


Abb. 32: Hydrolytische Beständigkeit (nach ISO-Test 719) des Referenzglases R1 bei Variation einzelner Oxidgehalte.
 (HGB 1,2,3 = Hydrolytische Beständigkeitsklassen, s. S.6)