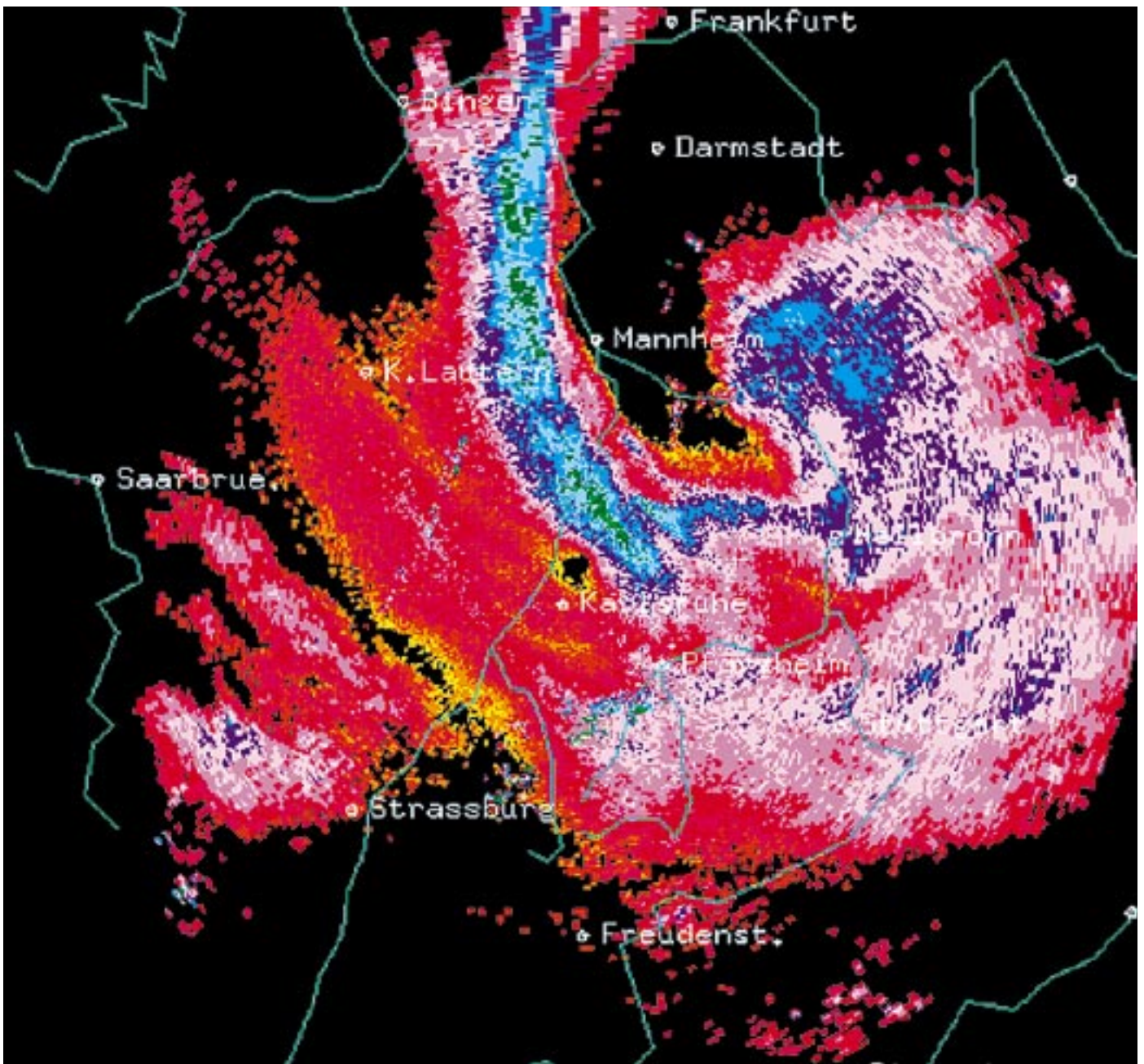




Forschungszentrum Karlsruhe  
Technik und Umwelt

# NACHRICHTEN



Jahrgang 33 • 1/2001

Aus dem Inhalt:

Wasser: Vorkommen, Eigenschaften, Reinigung, Verwendung

**Im Inhaltsverzeichnis verwendete  
Abkürzungen:**

PL UMWELT	Programmleitung Nachhaltigkeit, Energie- und Umwelttechnik
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung
ITC	Institut für Technische Chemie
IKET	Institut für Kern- und Energietechnik

**Herausgeber:**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640 · D-76021 Karlsruhe  
Telefon-Nr. (07247) 82-0

**Redaktion:**

Dr. Klaus Körting

**Redaktionsbeirat:**

Prof. Dr. Johannes Blümer  
Dr. Wolfgang Breitung  
Prof. Dr. Eckhard Dinjus  
Dr. Jürgen Gspann  
Dr. Joachim Hoffmann  
Dr. Heiko Kleykamp  
Dr. Rolf Krieg  
Prof. Dr. Ulrich Schurath (Vorsitzender)  
Dr. Karl-Friedrich Weibezahn

**Grafik und Satz:**

Stolz Grafisches Atelier · Karlsruhe

**Layout:**

Tassilo Schnitzer

**Druck:**

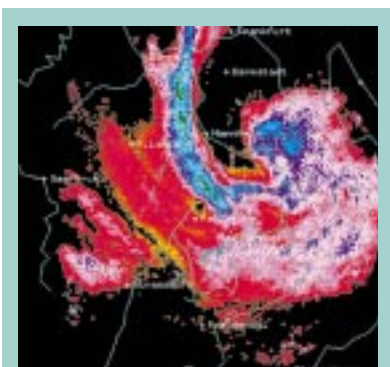
Wilhelm Stober GmbH · Eggenstein

Nachdruck mit Genehmigung des  
Forschungszentrums Karlsruhe GmbH  
unter Nennung der Gesellschaft und  
des Autors gestattet. Beleg erbeten.

Die NACHRICHTEN können kostenlos  
über die Zentralbibliothek des  
Forschungszentrums bezogen werden.

Printed in the Federal Republic of  
Germany

Gedruckt auf chlorfrei gebleichtem Papier



**Titelbild:**

Den Orkan im Blick: Das Niederschlagsradar des Forschungszentrums Karlsruhe verfolgt den Orkan „Lothar“ am 26. Dezember 1999 (vgl. den Beitrag von K. D. Beheng auf S. 12.)

---

# Inhalt / Contents

## ■ Wasser: Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung 5

### Water: Properties, Resources, Utilization

F. Arendt, PL UMWELT

Solar radiation and the availability of liquid water are the basic prerequisites for life on the planet Earth. They shape nature and human experiences. Some aspects of the global water cycle, the water inventory in various compartments, and the structure of water supply, demand and use in Germany are discussed. The sustainable availability of pure and healthy fresh water at a global scale poses an important challenge for the future. Some of its tasks are mentioned.

## ■ Niederschlag und Verdunstung 8

### Precipitation and Evaporation

F. Fiedler, IMK

Based on today's knowledge the increase of the greenhouse gases by human activities causes a global climate forcing of about  $2$  to  $3 \text{ W m}^{-2}$ . On the other hand the evaporation of water plays an important role in the Earth's energy balance. However, large problems exist to determine the individual components of the water cycle on the global scale. This leads to uncertainties of the energy conversion of the global precipitation on the order of  $6 \text{ W m}^{-2}$ . A comparison of this number with the effect of the increasing greenhouse gases shows that there is an urgent need to improve the determination of the water budget for a better understanding of the human impact on climate.

## ■ „Verbreitet Niederschlag“ – Niederschlagsmessung mit Radar: Ein Überblick 12

### “Widespread Rain” – Precipitation Measurement by Radar: A Review

K. D. Beheng, J. Handwerker, IMK

The method of detecting precipitation by radar is outlined and illustrated by examples. Emphasis is given to investigations concerning corrections of radar data for eliminating effects by the Bright Band as well as by screening. A further topic concentrates on the tracking of thunderstorm cells.

---

---

## ■ Elektrophysikalische Aquametrie

23

### Electrophysical Aquametry

C. Hübner, A. Brandelik, IMK

In electrophysical aquametry, dielectric methods are developed for determining the water content in mixtures. For this, the dielectric coefficient is studied as a function of water content, density, conductivity, frequency, and temperature. Measurements are carried out for this task and models describing the dielectric properties are developed. The results serve as a basis of new moisture measurement techniques. By the soil moisture sensor LUMBRICUS, water content profiles can be determined. The large-area moisture sensor TAUPE for determining water distribution in horizontal soil layers can also monitor the confinement performance in waste disposals in order to avoid ground water contamination. Snow moisture measurements provide a better forecast for avalanches and water run-off.

## ■ Wechselwirkung zwischen Wasser und Reststoffen der Abfallverbrennung

31

### Interaction between Water and Residues from Waste Incineration

J. Vehlow, B. Bergfeldt, H. Geisert, ITC

The complex interaction between water and residues from waste incineration can physically be described as a diffusion controlled process. The leaching of heavy metals is controlled by thermodynamic equilibria which depend strongly on the pH establishing in the leachate. Various leaching tests are in use which allow the investigation of different parameters. Standardised legislative tests and the limits based upon those tests differ and do not allow a unified evaluation. The paper describes methods for estimating long term effects and tries to point out deficits and future tendencies.

## ■ Phosphat: Elimination und Rückgewinnung aus Abwasser und Rückhaltung in Sedimenten

40

### Phosphorus: Elimination and Recovery from Waste Water, Prevention of the Release from Sediments

D. Donnert, ITC

Two processes for phosphorus removal from waste waters were developed in the Forschungszentrum Karlsruhe, which avoid an increase of the anion concentration of the water and problems to recover the phosphorus from the precipitation sludge. The process of adsorption of the phosphorus onto activated alumina is especially suitable for large quantities of water with small phosphorus concentrations ( $\leq 1$  mg/L P) in order to achieve low effluent concentrations of about 0.02 mg/L P. Phosphorus removal by means of direct precipitation ("crystallisation") of calcium phosphate induced by calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) as seed is especially designed for waters with higher phosphorus concentrations ( $\geq 20$  mg/L P) and can serve as a method for the prevention of phosphorus release from sediments.

---

---

■ **Anwendung der magnetischen Separation zur Abwasserreinigung** 51  
**Sewage Cleaning by Magnetic Separation**

M. Franzreb, ITC

In many cases, dissolved or colloidal compounds can be removed from water by adding synthetic magnetite microparticles during precipitation or flocculation and a subsequent high-gradient magnetic separation. By way of example, the potential of heavy metal and phosphorus elimination from industrial and municipal sewage could be demonstrated on the laboratory and pilot scale.

■ **Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser** 59  
**Reactions in Near- and Supercritical Water**

A. Kruse, ITC

Near- and supercritical water is characterized by special properties making it an attractive reaction medium for new, non-polluting processes. One of these possible applications is the total oxidation of pollutants with air in supercritical water (SCWO). Another process in which the properties of supercrit. water offer special benefits is the gasification of wet biomass to produce hydrogen. Near- and supercrit. water may also be a reaction medium in technically important reactions, such as hydrolyses, rearrangements, the buildup of carbon-carbon bonds, and condensation reactions.

■ **SUWOX – ein Verfahren zur Zersetzung organischer Schadstoffe** 71  
**in überkritischem Wasser**  
**SUWOX – a Process for the Destruction of Organic Waste Material**  
**in Supercritical Water**

S. Baur, V. Casal, H. Schmidt, IKET; A. Krämer, Wehrle-Werk AG Emmendingen

Organic pollutants contained in industrial aqueous wastes are destructed in the SUWOX-process beyond the limits of detection. The operating conditions are located at system pressures of 500 – 700 bar, and temperatures of 420 – 500 °C. The technique is developed in the laboratory scale size and is to be transferred into a pilot scale unit and conducted to the technical application within a financially government-promoted industrial cooperation.

---

---

## ■ Werkstoffkorrosion in überkritischen wässrigen Lösungen

81

### Materials Corrosion in Supercritical Water Solutions

N. Boukis, M. Schacht, E. Dinjus, ITC

The Super Critical Water Oxidation process (SCWO) is very effective in destruction of hazardous aqueous wastes containing organic contaminants. Corrosion of the reactor material during SCWO is one of the major problems during the destruction of Cl-, S-, and P-containing wastes. For Ni-base alloys or stainless steels, the most severe corrosion – general corrosion with stress corrosion cracking and pitting – appeared in acidic solution at temperatures near the critical temperature, i.e. in the preheater and cooling sections of the test tubes. Tubes made of alloy 625 equipped with titanium liners in the preheater and the cooler sections are suitable as reactors when Cl- and P-containing wastes are oxidized. High purity alumina and zirconia ceramics are also resistant in these environments. In the case of sulfuric acid solutions, all materials are attacked severely.

# Wasser: Eigenschaften, Vorkommen, Verwendung

F. Arendt, PL UMWELT

1996 trat in Deutschland das Kreislaufwirtschaftsgesetz in Kraft, mit dem die stoffliche und energetische Verwertung von Abfällen aus der Produktion und aus Produkten ausgeweitet werden soll. Der Gesetzestitel verwendet den Begriff der Kreisläufe, die ein unverzichtbarer Bestandteil von Nachhaltiger Entwicklung sind. Mit Kreisläufen lassen sich Forderungen nach der Schonung von begrenzten Rohstoffen und von Senken für anthropogen verursachte Emissionen in die Natur erfüllen, die sich aus den wirtschaftlichen und ökologischen Dimensionen von Nachhaltigkeit ergeben. Das gilt auch für Abwasser aus Haushalten und Industrie. In einigen Firmen wird gereinigtes Abwasser als Brauchwasser wiederverwendet. In Trockengebieten wird die Installation eines Brauchwassersystems in Haushalten erwogen, das mit geklärtem Abwasser gespeist wird.

Viele Menschen verbinden den Kreislaufgedanken mit positiven Erfahrungen. Schon in früher Kindheit wurde ihnen, meistens erfolgreich, der meteorologisch-hydrologische Wasserkreislauf erklärt. Er erlaubt es, lebensprägende Beobachtungen zu systematisieren und einzuordnen: die Vielfalt der meteorologischen und jahreszeitlichen Erscheinungen, das Wachstum in der Natur, Erfreuliches wie Wasser- und Wintersport, das Löschen des Durstes, Geheimnisvolles wie Höhlen, Bedrohliches wie Hochwasser, Gewitter, Erdbeben und Lawinen. „Alles fließt“ ist die Erkenntnis, die die altgriechischen Naturphilosophen daraus gezogen ha-

ben und die bis heute verstanden und akzeptiert wird.

Für das Leben auf der Erde ist Wasser unverzichtbar. Über die Photosynthese bringt es zusammen mit der Sonnenstrahlung die Elemente Sauerstoff und Wasserstoff in den Aufbau von organischen Molekülen ein. Für Organismen dient es als Transportmittel von Nahrung und Spurenstoffen.

Einige Aspekte des globalen Wasserkreislaufs sind weiterhin Gegenstand intensiver Forschungen. Dazu gehört die Rolle von Eis- und Wasserpartikeln der Atmosphäre beim Treibhauseffekt. Es ist unbestritten, dass mehr als 70 % des natürlichen Treibhauseffekts von über 33 K (mittlere Oberflächentemperatur der Erde von ca. 15°C statt ca. -18°C bei absorptionsfreier Atmosphäre) auf der Infrarotabsorption durch Wasserdampf und Wolken beruhen und dass die Absorptionsbanden des Wasserdampfes durch seine Konzentration in der Atmosphäre gesättigt sind. Der Einfluss von Wolken auf den zusätzlichen anthropogenen Treibhauseffekt, die einerseits die Albedo der Erde erhöhen und damit die Einstrahlung auf die Oberfläche verringern, andererseits aber die Rückstrahlung in den Weltraum behindern und damit temperaturerhöhend wirken, ist nicht abschließend quantifiziert. Das gleiche gilt für Prognosen über die regionalen Auswirkungen einer globalen Erwärmung, die durch verstärkte Verdampfung auf der Oberfläche und damit größere Freisetzung von Energie in der Atmosphäre die Häufigkeit, Intensität und Lage von

Stürmen und anderen meteorologischen Extremereignissen verändern kann. Ähnlich unklar sind mögliche Änderungen im Muster der Oberflächen- und Tiefenströmungen im Meer, die durch regionale Unterschiede in der Temperaturdifferenz zwischen Tiefen- und Oberflächenwasser sowie durch Dichteunterschiede auf Grund unterschiedlicher Salzkonzentrationen angetrieben werden (thermohaline Zirkulation). Korrekte Prognosen werden auch durch die sehr unterschiedlichen Zeitskalen der genannten gekoppelten Prozesse erschwert, die von Tagen bis zu Jahrtausenden reichen.

Die meisten natürlichen Kreisläufe werden auf der Ebene von Elementen betrachtet; sie sind chemisch bestimmt. Das gilt beispielsweise für den Kohlenstoff mit seinen vielfältigen Umwandlungen in der Biosphäre und seiner Mineralisation zu Karbonaten und Kohlendioxid ebenso wie für Stickstoff mit zahlreichen Nitritifizierungs- und Denitritifizierungsreaktionen oder Schwefel, Chlor und Metalle. Der Wasserkreislauf dagegen ist fast vollständig durch das Molekül und physikalische Prozesse bestimmt. Das liegt zum einen an der hohen Bindungsenergie des Wassers, zum anderen an physikalischen Eigenschaften des Moleküls wie Schmelz- und Siedetemperatur, die es unter den Bedingungen auf der Erde häufig wechselnd in allen Aggregatzuständen auftreten lassen. Weitere wichtige Eigenschaften sind die Zähigkeit des flüssigen Wassers, die schnelle Transportvorgänge ermöglicht, und die außerordentlich hohe Di-

elektrizitätskonstante des polaren Moleküls, die eine hohe Löslichkeit für Salze und andere Substanzen bedeutet. Deren Transporte in ihren natürlichen Kreisläufen werden damit durch Wasser vermittelt. Schließlich ist die Dichteanomalie bei ca. 4°C zu erwähnen, die die Schichtung der Ozeane und das Überleben von Organismen im Wasser bei tiefen atmosphärischen Temperaturen bestimmt.

Das Inventar an freiem Wasser auf der Erde wird mit knapp 1,4 Milliarden Kubikkilometern abgeschätzt. 97,4 % davon sind Meerwasser mit einem durchschnittlichen Salzgehalt von 3,4 %. Das entspricht einer mittleren Tiefe der Ozeane von 3800 m. 78 % oder 29 der 37 Mio. km<sup>3</sup> Süßwasser (Salzgehalt unter 0,2 %) sind gegenwärtig als Eis überwiegend in den Polkappen gespeichert. Die mittlere Mächtigkeit des Festlandeseis liegt bei etwa 1800 m. Dieses Volumen würde ausreichen, um den Meeresspiegel um 75 m ansteigen zu lassen, wobei die Wassermenge über dem überfluteten Festland kaum ins Gewicht fällt. Ein Risiko in dieser Größenordnung innerhalb weniger Generationen besteht nicht. Eine einfache Bilanz zeigt, dass die Energie zum Schmelzen des Festlandeseis der gesamten jährlichen Sonneneinstrahlung auf die äußere Atmosphäre entspricht. Bezogen auf die Sonneneinstrahlung auf die Oberfläche vergrößert sich die Zeit in den Bereich von Jahrzehnten; für die Fläche der eisbedeckten Gebiete mit ihrer hohen Albedo und der Neigung der Polkappen gegen-

über der direkten Sonneneinstrahlung liegt sie bei Jahrhunderten. Allerdings sind Ereignisse dieser Größenordnung in der Vergangenheit vorgekommen: Während der großen Eiszeit vor rund 150 000 Jahren lag der Anteil des Eises am Süßwasserinventar bis über 90 %. Als Gründe für einen Anstieg des Meeresspiegels im Bereich von 1 m/Jahrhundert im Zusammenhang mit einer globalen Erwärmung kommen vor allem die Temperaturerhöhung und damit Ausdehnung der Ozeane (ca. 0,01 % pro Grad) und das Abbrechen von Schelfeis mit verstärktem Eisbergeintrag in Betracht. Manche Autoren argumentieren, dass solche Effekte durch verstärkten Niederschlag und damit zusätzliche Wasserbindung im Festlandeis kompensiert werden könnten.

Das flüssige und gasförmige Süßwasser auf der Erde beträgt weniger als 1 % des gesamten Wasserinventars und verteilt sich auf 8 Mio. km<sup>3</sup> Grundwasser, 126 000 km<sup>3</sup> in Seen, 61 000 km<sup>3</sup> Bodenfeuchte, 14 000 km<sup>3</sup> atmosphärischen Wasserdampf (der mittlere Gehalt der Troposphäre liegt bei 3 g/m<sup>3</sup>) und 1 100 km<sup>3</sup> Flüsse. Der Umsatz im meteorologisch-hydrologischen Wasserkreislauf liegt bei 48 000 km<sup>3</sup>/a. Diese Zahlen belegen die große Bedeutung der Grundwasservorräte und zeigen die Zeitskalen von Jahrhunderten für die Grundwasserneubildung. Sie demonstrieren die besondere Verpflichtung für einen vorsorgenden Grundwasserschutz mit der Notwendigkeit, diffuse Verschmutzungen aus Niederschlägen (Luftverunreinigung) und

Landwirtschaft sowie lokale Verunreinigungsquellen in Altlasten, Deponien und Sedimenten der Oberflächengewässer zu verringern.

Die Wasserentnahme liegt in der Bundesrepublik Deutschland bei ca. 50 km<sup>3</sup>/a, davon 80 % aus Oberflächengewässern und 20 % aus Grundwässern. Knapp 60 % werden als Kühlwasser von den Wärmekraftwerken der öffentlichen Energieversorgung genutzt, etwa 25 % beansprucht der industrielle Bereich, etwa 12 % die öffentliche Wasserversorgung und den Rest die Landwirtschaft für Bewässerungszwecke. 70 % der 6,5 km<sup>3</sup>/a für die öffentliche Wasserversorgung werden aus Grund- und Quellwasser bereitgestellt, 22 % aus Oberflächenwasser (Flüsse, Seen) und der Rest ist Uferfiltrat von Flüssen.

Der Pro-Kopf-Verbrauch von Trinkwasser in deutschen Haushalten lag Anfang der 90-er Jahre bei 140 l/Tag mit leicht abnehmender Tendenz in den letzten Jahren. Davon werden 45 l für Toilettenspülung, 42 l für Baden und Duschen, 16 l für Wäschewaschen, 8 l für Geschirrspülen, 6 l für Gartenbewässerung und 3 l für Trinken und Kochen verwendet. Die medizinisch empfohlene Flüssigkeitsaufnahme liegt bei ca. 2 l pro Tag und Person.

Die Qualität des deutschen Trinkwassers ist gut. Die Belastung von Oberflächengewässern mit medizinisch wirksamen Substanzen, die aus dem physiologischen Wasserumsatz stammen und von Kläranlagen nicht zurückgehalten werden, wird be-



---

obachtet, doch wurden umfassende Aktionen bisher nicht für angebracht gehalten. Nur sehr vereinzelt werden bei Parametern wie Nitrat oder Pestizidbelastung im Grundwasser die Grenzwerte erreicht. Folglich stehen im Aktionskonzept des bmb+f „Nachhaltige und wettbewerbsfähige deutsche Wasserwirtschaft“, das im Jahr 2000 vorgelegt wurde, Fragen der Struktur der Branche und ihre institutionelle und technische Stärkung für den internationalen Wettbewerb im Vordergrund.

Während die Wasserversorgung in Deutschland qualitativ und quantitativ keine gravierenden Probleme bereitet, wird sie im globalen Maßstab als ein Schlüsselproblem des 21. Jahrhunderts betrachtet. Die Aufgaben sind regional sehr unterschiedlich. Sie reichen beispielsweise von politischen Lösungen für die Verteilung von Wasserreserven zwischen verschiedenen Staaten über die Bereitstellung von preis-

werten, ökologisch unbedenklichen und zuverlässigen Verfahren für die Trinkwasserentkeimung (insbesondere in den sogenannten Megacities) und technischen Verfahren für die Verbarmung spezifisch belasteter Grundwässer (Arsen, Nickel, zu hoher Salzgehalt) bis zu Strategien der Bewässerung in der Landwirtschaft, mit denen der spezifische Wasserverbrauch verringert werden kann.

Im Forschungszentrum werden viele der genannten Aufgaben und offenen Fragen bearbeitet. Auf Mikrowellen basierende Verfahren zur Messung der Bodenfeuchte liefern Daten über die Energieumsetzung durch Verdunstung, die in Modellen verwendet werden, mit denen regionale atmosphärische Prozesse beschrieben werden. Chemisch-physikalische Verfahren wie die innovative Nutzung von Ionentauschern, die Magnetabscheidung und die überkritische Oxidation dienen der Aufbereitung von Trinkwasser

und der Reinigung von Prozess- und Abwässern. Mit Überwachungssystemen für Deponien, dem Studium von Versauerungsprozessen in stehenden Oberflächengewässern und reaktiven Barrieren im Grundwasserstrom wird der vorsorgende Grundwasserschutz unterstützt. Über den Verbund Umwelt- und Geoforschung der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren und über die Projektträgerschaft „Abwasser und Schlammbehandlung“ des bmb+f, die ihren Sitz im Forschungszentrum Karlsruhe hat, sind die Arbeiten mit anderen Forschungseinrichtungen verknüpft.

# Niederschlag und Verdunstung

F. Fiedler, IMK

## Einleitung

Die mittleren Breiten der Erde gehören zu den bevorzugtesten Kulturregionen, da sie in erster Linie mit ausreichendem Wasserangebot durch den Niederschlag versorgt werden. Andere Zonen der Erde, insbesondere die Regionen im subtropischen Hochdruckgürtel mit den weit ausgedehnten Wüstenzonen, stellen für den Menschen sehr unwirtliche Gebiete dar. Globale Darstellungen des Wasserdampfes in der Atmosphäre zum Beispiel vom Satelliten Meteosat zeigen, dass im Prinzip überall genügend Wasserdampf vorhanden ist. Die Zirkulation der Luft und besonders die äußerst geringen Vertikalbewegungen, oft im Bereich von einigen Millimetern oder Zentimetern pro Sekunde, die der Horizontalströmung überlagert sind, entscheiden darüber, ob Niederschlag in einem Gebiet fällt oder nicht. Stark vereinfachend kann gesagt werden: Wolken bilden sich, und es kommt zu Niederschlag dort, wo die Luft aufsteigt. Umgekehrt lösen sich die Wolken in den Gebieten rasch auf, wo die Luft in der Atmosphäre absinkt. So einfach sich diese Aussage auch anhören mag, die Bestimmung der Vertikalbewegungen mit physikalischen, d.h. mit den hydrodynamischen und thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten, gehört zu den schwierigsten Aufgaben im Arbeitsgebiet der Meteorologie. Solche Geschwindigkeiten sind direkten Messungen mit heutigen Methoden kaum zugänglich.

Neben der Eigenschaft des Wassers als wichtiger Grundstoff für

das Leben auf der Erde gewinnt es besonders als Energieträger infolge der Phasenumwandlungen im gesamten System seine herausragende Rolle. Um 1 kg Wasser zu verdunsten, werden

$$L = (2.5008 - 0.002372 T) \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$$

(T in °C)

an Energie verbraucht. Wenn der Wasserdampf in der Atmosphäre über 1000 km und mehr transportiert wird, so stellt er in latenter Form einen Energietransport dar. Diese Energie wird in den Regionen, in denen sich aus dem Wasserdampf Wolken und Niederschlag bildet, wieder frei.

Im langjährigen Jahresmittel beträgt der Niederschlag bei einer Gleichverteilung über die Erde 973 mm (nach Angaben von Baumgartner und Reichel, 1975). Zum Vergleich hierzu ergeben sich für Karlsruhe 750 mm und für die Hornisgrinde im nördlichen Schwarzwald etwas mehr als 2000 mm.

In den globalen Mittelwerten ist jedoch ein relativ großer Ungenauigkeitsbereich enthalten, da die Niederschlagsmengen über den Ozeanen nur ziemlich ungenau bekannt sind. Baumgartner und Reichel geben für den Niederschlag über den Kontinenten einen Wert von  $111 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  und für die Weltmeere  $385 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  als Niederschlagsmenge pro Jahr an. Eine andere Abschätzung von Dyck und Paeschke (1995) liefert im Vergleich hierzu für den Niederschlag über den Kontinenten  $119 \cdot 10^3 \text{ km}^3$  und über den Ozeanen  $458 \cdot 10^3 \text{ km}^3$ . Da dem Niederschlag von 1 mm d<sup>-1</sup> etwa

$28,5 \text{ W m}^{-2}$  an Energieumsatz entsprechen, entspricht dieser Unsicherheit im globalen Niederschlag eine Energieumsetzung von etwas mehr als  $6 \text{ W m}^{-2}$ .

Da die Auswirkungen der Zunahme der Treibhausgase sich in veränderten Strahlungsflüssen von 2 bis  $3 \text{ W m}^{-2}$  auswirken, wird hierdurch deutlich, dass die Ungenauigkeit im Energietransport über den Wasserkreislauf etwa doppelt so groß ist wie der Effekt der Treibhausgase. Hieraus ist allein schon ersichtlich, wie dringend notwendig es ist, die Komponenten des Wasserkreislaufs in der Atmosphäre mit höherer Genauigkeit zu erfassen. Denn nur so wird eine verlässliche Abschätzung der Einwirkung des Menschen auf das Klima der Erde erreichbar sein.

## Der Niederschlag

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist die Niederschlagsbildung in hohem Maße von den Vertikalbewegungen abhängig. An den Konvergenzzonen von Tiefdruckgebieten bzw. den Aufgleitvorgängen von wärmerer über kälterer Luft an Warmfronten bilden sich weit ausgedehnte Niederschlagsfelder aus. Da jedoch etwa die Hälfte des horizontalen Wassertransports der gesamten Atmosphäre in den untersten 1500 m vonstatten geht, macht sich das Geländere Relief sehr stark auf die Niederschlagsfelder bemerkbar. Die Hebung der Luft im Luv von Bergen und das Absinken im Lee erzeugt im langjährigen Mittel eine starke Variabilität des Niederschlags. So machen sich die Absinkbewegun-

gen im Luv des Hunsrücks in einem relativ niedrigen Niederschlagswert von etwa 450 mm Jahresniederschlag im Gebiet von Alzey bemerkbar, während im Südosten von Karlsruhe ein starker Anstieg zur Hornisgrinde hin mit Werten bis zur 2000 mm auftritt.

Der Niederschlag ist aufgrund des starken Einflusses des Geländereiefs aber auch aufgrund der räumlichen Struktur von Konvektionszellen, Gewittern und extremer Sturmzyklonen das am stärksten räumlich variierende Wetterelement.

Das operationelle Niederschlagsmessnetz des Deutschen Wetterdienstes stellt deshalb auch das dichteste Messnetz dar, um eine möglichst verlässliche „Schätzung“ des Niederschlags zu erreichen. Obwohl mit der Verfügbarkeit des nach Hellmann benannten Niederschlagsmessers, einem speziell konfigurierten Auffanggefäß, ein relativ leicht und von Laien handhabbares Gerät verfügbar ist, zeigen viele Anwendungen, dass die Messdichte nicht ausreicht, um eine für alle Belange befriedigende „Schätzung“ des Gebietsniederschlags zu erreichen.

Die Notwendigkeiten, die solche Messgeräte erfüllen müssen, werden häufig unterschätzt. So müssen solche Geräte wegen der großen benötigten Stückzahl vom Preis her finanzierbar sein, sie müssen den über längere Beobachtungsperioden auftretenden extremen Witterungsbedingungen standhalten und funktionsfähig bleiben. Da gerade bei den extremen Wetterphänomenen

wie den Sturmzyklonen und Orkanen mit die intensivsten Niederschläge beobachtet werden, treten häufig Lücken in den Beobachtungsreihen aufgrund von Gerätebeschädigungen auf.

Während in den hochentwickelten Industriestaaten ein noch relativ gut ausgestattetes Messnetz verfügbar ist, sind die Niederschlagsverhältnisse über weite Teile der Erde nur in einer groben Schätzung verfügbar.

Noch schwieriger ist der Niederschlag über den Weltmeeren bestimmbar. Hier spielt er zwar für die wasserwirtschaftlichen Fra-

gen nur eine untergeordnete Rolle, für Fragen des Klimas stellt er jedoch aufgrund der Energieumsetzungen bei der Phasenumwandlung eine extrem wichtige Rolle. Hier begnügt man sich nach wie vor mit wenigen Beobachtungen auf Inseln oder den oft mit erheblichen Fehlern belasteten Schiffsbeobachtungen oder in letzter Zeit auch mit Schätzungen von Informationen vom Satelliten aus.

In Abb. 1 ist eine Erhebung des Niederschlags für den südwestdeutschen Raum anhand klassischer Beobachtungen wiedergegeben. Hier wird besonders deut-

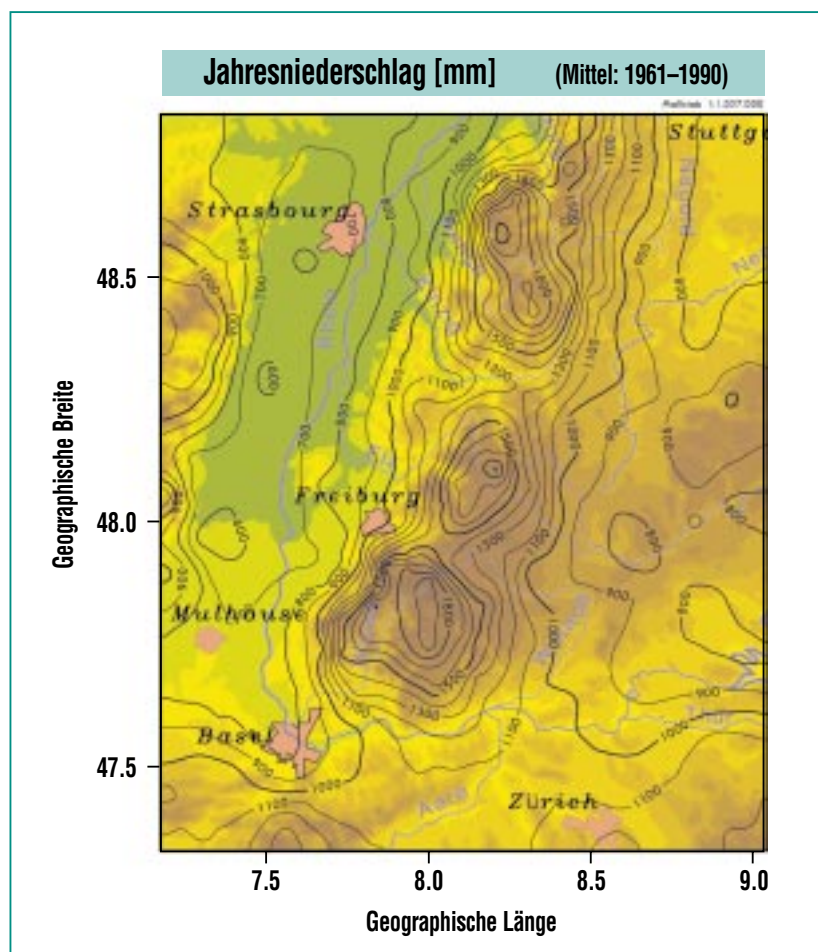


Abb. 1: Mittlere Niederschlagsverteilung in Südwestdeutschland.

lich, welche starken Veränderungen die Mittelgebirgslandschaft am Niederschlagsfeld hervorruft. Insbesondere stellt der Nord-schwarzwald im Gebiet der Horn-schwarzwald im Gebiet der Horn-schwarzwald ein kräftiges Hindernis für die horizontal verlaufenden Luftströmungen dar, das die Luft zum Aufsteigen zwingt, wobei infolge der damit verbundenen Abkühlung der Sättigungsdampfdruck überschritten wird. Daher werden verstärkte Niederschläge ausgelöst. Bei genauer Analyse eines dichten Messnetzes kann man die Wirkung einzelner Bergkuppen und Taleinschnitte erkennen. Um verlässliche Karten des Gebietsniederschlags zu erarbeiten, wurden früher zur Interpolation der an einzelnen Punkten vorliegenden Niederschläge die Höhenlinien des Geländes heran-

gezogen. Inzwischen werden wesentlich aufwendigere Verfahren der Geostatistik verwendet, wobei die Geländeformen und ihre Ausrichtung zu den Hauptströmungsrichtungen als Einflussparameter eingehen. Mit dem sogenannten Kriging-Verfahren wurden beispielsweise wesentliche Verbesserungen in der flächenhaften Darstellung des Niederschlags erreicht.

### Verdunstung

Die Verdunstung des Wassers ist in dem Wasserhaushalt der Erde ein wichtiges Glied. Nach der allgemeinen Wasserhaushaltsgleichung gilt:

$$R = V + A + S$$

wobei R der Niederschlag in mm Wassersäule (das entspricht 1 Liter Wasser pro m<sup>2</sup>), V die Verdunstung, A der Abfluss und S die Speicherung im Boden ist. Die Verdunstung kann direkt aus dem unbewachsenen Boden, von benetzten Vegetationsoberflächen und durch die Pflanzen an den Blattöffnungen (Stomata) erfolgen.

Da für die Verdunstung Energie verbraucht wird, spielt sie auch in der Energiebilanz für die Erdoberfläche eine extrem wichtige Rolle. Vereinfachend kann sogar gesagt werden, dass die mittlere Oberflächentemperatur der Erde nicht direkt durch die Strahlung festgelegt wird, sondern durch die Verfügbarkeit von Bodenfeuchte über die Verdunstung.

Nach der Energiebilanzgleichung der Erdoberfläche gilt:

$$Q + B - H - LV = 0.$$

Hierin ist Q die Strahlungsbilanz des Erdbodens. Sie setzt sich zusammen aus der direkten Sonnenstrahlung, der diffusen Himmelsstrahlung, der thermischen Ausstrahlung des Bodens und der atmosphärischen Gegenstrahlung. B stellt den Wärmestrom in den Boden hinein oder aus dem Boden heraus dar, H ist der fühlbarere Wärmestrom, der durch die turbulenten Strömungsbedingungen hervorgerufen wird und LV stellt den mit der Verdunstung verbundenen Energieverbrauch dar.

In Abb. 2 ist der Tagesgang der Energiebilanz des Bodens für einen typischen Strahlungstag wiedergegeben. Hierin ist die Global-

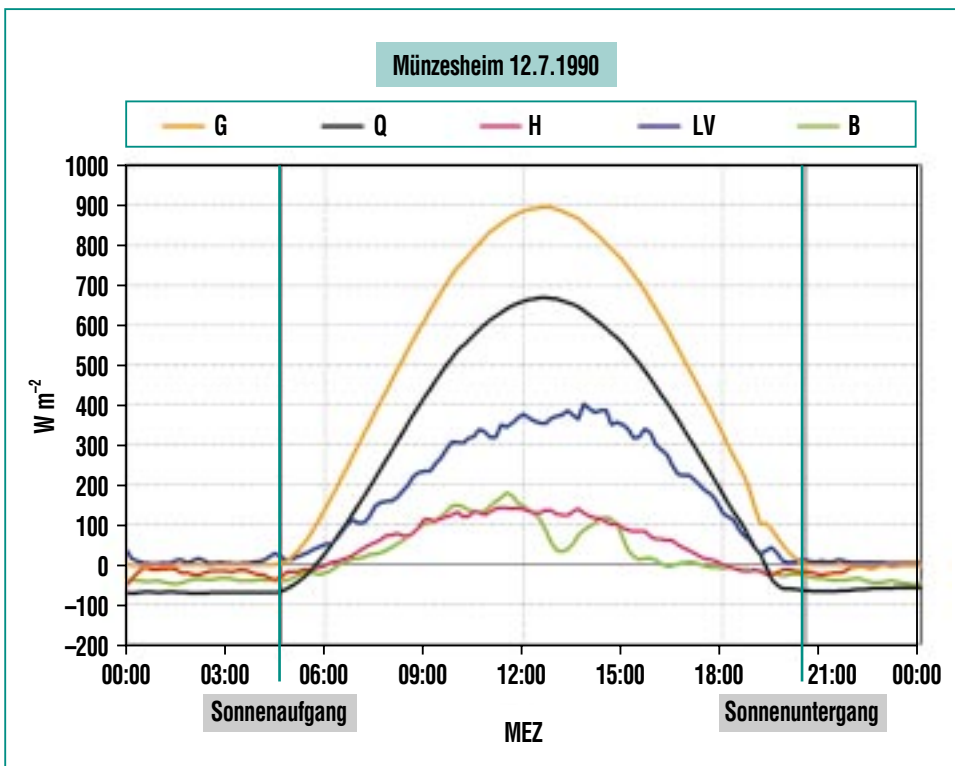


Abb. 2: Gemessener Tagesgang der Energiebilanz des Bodens für einen typischen Strahlungstag.

strahlung G (Summe aus direkter und diffuser Himmelsstrahlung) mit einem Maximum von  $900 \text{ W m}^{-2}$  um die Mittagszeit festzustellen. Die Strahlungsbilanz erreicht dabei  $675 \text{ W m}^{-2}$ . Hiervon werden im Maximum  $400 \text{ W m}^{-2}$  für die Verdunstung verbraucht. Je höher die Verdunstung ist, desto weniger Energie steht zur Verfügung, um den Boden über den Bodenwärmestrom B zu erwärmen. In dem hier angegebenen Beispiel liegen die Werte für den fühlbaren Wärmestrom, der in die Atmosphäre geht und für den Bodenwärmestrom im Maximum zwischen  $100$  und  $200 \text{ W m}^{-2}$ .

Zumindest in den mittleren Breiten der Erde und auch überall dort, wo genügend Niederschlag fällt, werden über die Verdunstung etwa 60 Prozent der Strahlungsbilanz verbraucht. Diese Energie wird der Atmosphäre nach einem oft weiträumigen Transport des Wasserdampfes dort zugeführt, wo es zu Kondensation und Wolkenbildung kommt.

Über dem eurasischen Kontinent beobachtet man, dass der Niederschlag etwa siebenmal so groß ist wie der Abfluss. Das bedeutet, der Wasserdampf, der an

der Westseite des Kontinents herantransportiert wird, regnet siebenmal aus und verdunstet wieder, bevor er schließlich durch den Abfluss wieder dem Meer zugeführt wird. Über die gesamte Erde gemittelt, verdunstet das Wasser dreimal, bevor die Wassermenge über dem Abfluss zurück in die Weltmeere gelangt.

Hierin liegt die große Bedeutung des Wasserkreislaufs für das Weltklima. Da bereits mit relativ kleinen Wasserdampfmengen, die nahezu unter der heute vorliegenden Genauigkeit ihrer Erfassung liegen, große Energiemengen transportiert werden, die größer sind als die Veränderungen der durch die Verdoppelung von Kohlendioxid verursachten, liegen hierin die größten Unsicherheiten in der Bewertung der Reaktion der Atmosphäre auf den menschlichen Einfluss.

### Schlussfolgerungen

Der Wasserkreislauf und insbesondere der Niederschlag und die Verdunstung stellt für das Leben auf der Erde eine elementare Beziehung dar. Trotz intensiver Forschung in den einzelnen Teildisziplinen wie Meteorologie, Hydrologie, Pflanzenphysiologie,

Geologie, Geographie und Bodenphysik, um nur einige zu nennen, sind nach wie vor enorme Defizite vorhanden, was die Erfassung seiner einzelnen Komponenten betrifft. Hier fehlen immer noch verlässliche Verfahren, um unter allen Bedingungen in allen Regionen der Erde hinreichend genaue Erhebungen vornehmen zu können. Für eine geeignete Vorsorgeforschung müssen jedoch auch Möglichkeiten vorhanden sein, die Prozesse, die für die Niederschlagsbildung und für die Verdunstung verantwortlich sind, physikalisch beschreiben zu können. Trotz der großen Fortschritte, die in den letzten Jahrzehnten hier erreicht worden sind, bedarf es noch großer Anstrengungen, um die z.B. in Wettervorhersage- und besonders in den Klimamodellen erkennbaren Defizite zu beseitigen. In Anbetracht der Zunahme der Weltbevölkerung und der Belastung der Gewässer mit Schadstoffen, die die Verfügbarkeit von Trinkwasser sehr einschränken, liegt hierin eine große Aufgabe interdisziplinären Charakters der Forschung für die Zukunft.

### Literatur

A. Baumgartner, E. Reichel, *Die Weltwasserbilanz: Niederschlag, Verdunstung und Abfluss über Land und Meer sowie auf der Erde im Jahresdurchschnitt*, 179 S., München, ISBN 3-486-34751-9, (1975).

S. Dyck, G. Peschke. *Grundlagen der Hydrologie*, 536 S., Verlag für Bauwesen, Berlin, ISBN 3-345-00586-7, (1995).

# „Verbreitet Niederschlag“ – Niederschlagsmessung mit Radar: Ein Überblick

K. D. Beheng, J. Handwerker, IMK

## Einleitung

Die Bürger sowie die Wirtschaft und die öffentliche Verwaltung haben ein großes Interesse an genauen Niederschlagsdaten. Dies wird an Extremsituationen deutlich: Überschwemmungen infolge starker Regenfälle setzen ganze Landstriche für lange Zeit unter Wasser (Oderhochwasser vom Juli 1997) und ziehen Güter und Personen stark in Mitleidenschaft, langandauernde Schneefälle beeinträchtigen den Verkehr und damit häufig die Versorgung mit Produkten aller Art. Hagelschlag vernichtet Ernten, beschädigt Gebäude sowie Fahrzeuge und kann zu ungeheuren wirtschaftlichen Schäden führen, wie es das nur Minuten dauernde Münchner Hagelunwetter vom 12. Juli 1984 mit einer geschätzten Gesamtschadenssumme von 3 Mrd. DM zeigte. Aber selbst schwache Niederschläge wie der gefürchtete Eisre-

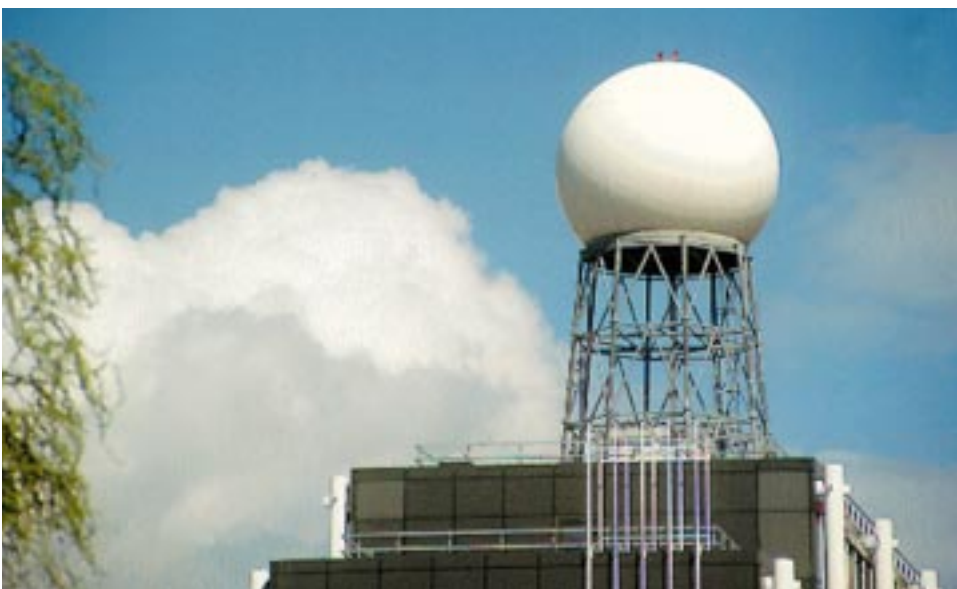
gen können unsere mobile Gesellschaft massiv stören. Eine rechtzeitige Warnung vor solchen Ereignissen kann Menschenleben retten und materielle Schäden vermeiden helfen.

Niederschlag hat im Vergleich zu vielen anderen meteorologischen Größen eine besondere Eigenschaft: Er tritt als Regen, Schnee oder Hagel auf und ist sehr stark variabel, was seine räumliche Ausdehnung (lokal, großflächig), seine zeitliche Dauer (kurzzeitig, langandauernd) und seine Intensität (schwach, stark) angeht. Daher ist eine verlässliche experimentelle Methode vonnöten, um solche Charakteristika zu erkennen und unter Umständen vorherzusagen. Eine solche Methode stellt das Fernerkundungsverfahren mittels Radar dar. Ursprünglich während des Zweiten Weltkriegs für militärische Zwecke entwickelt und eingesetzt, wird dieses Verfahren seit

Jahren auch in der meteorologischen Forschung und Praxis eingesetzt [1]. Während in den fünfziger Jahren nur einzelne Forschungsradargeräte mit begrenzter Leistung (Reichweite) und ohne Polarisations- und Dopplereffekt zur Verfügung standen, wurde später durch die Entwicklung und Nutzung neuer Techniken die Grundlage geschaffen, verbesserte und weitere physikalische Prinzipien ausnutzende Radargeräte zu bauen. Mit solchen modernen Radarsystemen, wie es das IMK-Radar ist (Abb. 1), ist man heute in der Lage, unter anderem Prozesse und Effekte, die mit Niederschlag verbunden sind, genauer zu erfassen.

Im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren, Niederschlag zu registrieren, nämlich dem längerfristigen Sammeln von Niederschlag in Behältern oder der kürzerfristigen Messungen mittels einer Regenwippe in sog. Ombrometern an einzelnen Bodenstationen, liefern Radargeräte Daten in sehr kurzer Abfolge, räumlich hochaufgelöst und flächendeckend. Aber wie jede indirekte Methode hat auch die Messung von Niederschlag mittels Radar ihre Schwächen, wie noch gezeigt wird.

Außer zur quantitativen Bestimmung von Niederschlag lassen sich Radardaten noch weiter auswerten. Ein Anwendungsbeispiel ist die Identifikation von Gewitterzellen und die Analyse ihrer Zugbahnen. Es können so die Entwicklung und die Lebensdauer von Gewittern bestimmt werden. Ein Fernziel solcher Untersuchungen ist auch die Vorhersage von Gewittern.



**Abb. 1: Das IMK-Niederschlagsradar auf dem Dach des Institutsgebäudes. Die weiße Kuppel (Radom) schützt die Antenne vor Windlasten, Vereisung und Korrosion.**

## Das Radarprinzip, technische und operationelle Details des IMK-Niederschlagsradars

Das Radarprinzip besteht in dem Aussenden polarisierter und meist gepulster Mikrowellenstrahlung bei starker Richtungs Bündelung und der Auswertung der empfangenen Signale, wobei in der Regel ein und dieselbe Antenne zum Senden und Empfangen benutzt wird. Die Entfernung zu den Streuelementen, die im Fall der Niederschlagsmessung in der Regel Hydrometeore (Regentropfen, Eispartikel) sind, wird durch eine Laufzeitmessung geliefert. Wenn Radargeräte so konstruiert sind, dass sie neben der zurückgestreuten Leistung auch noch die Phasenverschiebung gegenüber dem ausgesandten Signal messen können (Doppler-Radargeräte), lässt sich daraus die radiale Geschwindigkeitskomponente der Streuer ableiten. Hochspezialisierte Radargeräte, von denen in Europa nur wenige im Einsatz sind, können auch die Änderung der Polarisation erfassen, woraus sich Schlüsse auf das Vorhandensein spezifischer Hydrometeore (abgeplattete große Regentropfen, Eiskristalle, Graupelpartikel, trocken und nasser Hagel) ziehen lassen [2].

Die Basis einer jeden Niederschlagsmessung mit Radar ist die sog. Radargleichung für ein Ensemble von Streuelementen [3], die lautet  $P_r = \alpha |K|^2 P_t Z / r^2$ . Sie zeigt, wie die empfangene Leistung  $P_r$  von dem Dielektrizitätsfaktor  $|K|^2$ , der abgestrahlten Leistung  $P_t$ , dem Radarreflektivitätsfaktor  $Z$  und der Entfernung  $r$  ab-

hängt. Der Dielektrizitätsfaktor  $|K|^2$  ist eine Materialkonstante und hat für Wasser einen Wert von 0.93 und für Eis einen etwa fünffach kleineren Wert von 0.18. Und gerade dieser Unterschied kann, wie noch gezeigt wird, zu großen Messunsicherheiten führen.

Die für die Niederschlagsmessung entscheidende Größe ist der Radarreflektivitätsfaktor  $Z$ . Er beschreibt die Rückstreustärke einer Population von Hydrometeoren (Tropfen und Eispartikel). Wenn man sich auf kugelförmige Partikel beschränkt und annimmt, dass ihre Größe klein gegenüber der Wellenlänge ist, so darf man die Partikel als Dipole betrachten und für das Rückstreuvermögen die Rayleigh-Näherung ansetzen. Damit resultiert  $Z = \int n(D) D^6 dD$ , wobei  $n(D)dD$  die Anzahldichte von Hydrometeoren im Durchmesserintervall  $[D, D + dD]$  ist. Man erkennt an dieser Beziehung, dass wegen der starken Abhängigkeit vom Durchmesser wenige große Hydrometeore einen starken Effekt hervorrufen. Der Radarreflektivitätsfaktor  $Z$  wird gewöhnlich in der Einheit  $\text{mm}^6 \text{m}^{-3}$  angegeben. Wegen des sehr großen Wertebereichs, den  $Z$  annehmen kann, wird jedoch

meistens das logarithmische Größenverhältnis  $\text{dB}_Z$  verwendet:  $\text{dB}_Z = 10 \log_{10} [Z/Z_0]$  mit  $Z_0 = 1 \text{ mm}^6 \text{ m}^{-3}$ . Ein Wert von  $Z = 10^3 \text{ mm}^6 \text{ m}^{-3}$  entspricht also  $30 \text{ dB}_Z$ . Typische  $\text{dB}_Z$ -Werte sind: Regen mit 20 bis  $40 \text{ dB}_Z$  und Hagel ab etwa  $50 \text{ dB}_Z$ .

Von sehr weitreichendem Einfluss auf radarmeteorologische Parameter und Größen ist auch die Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung. Nahezu alle der in der Radargleichung erwähnten Parameter ( $\alpha$ ,  $|K|^2$ ,  $P_t$ ,  $Z$ ) hängen von der Wellenlänge ab. Sie bestimmt insbesondere technische Faktoren wie beispielsweise die Antennenapertur und die Strahlaufösung, aber auch Faktoren, die mit der Anwesenheit von Streuern im Strahlvolumen verbunden sind, wie das Rückstreuvermögen und die Dämpfung. Wie das IMK-Radar haben die meisten Radargeräte, die für die Niederschlagsmessung eingesetzt werden, eine Wellenlänge von ca. 5 cm (entsprechend einer Frequenz von 5,6 GHz, C-Band).

Eine Zusammenstellung der Spezifikationen des IMK-Niederschlagsradars zeigt Tab. 1.

<b>Typ</b>	C-Band Doppler-Radar
<b>Hersteller</b>	Gematronik GmbH, Neuss
<b>Frequenz</b>	5,62 GHz
<b>Pulsleistung (max.)</b>	255 kW
<b>Pulsdauer</b>	0,85 $\mu\text{s}$ bzw. 2,0 $\mu\text{s}$
<b>Pulswiederholrate</b>	200 – 1200 Hz
<b>Messbereich</b>	120 km (Entfernung) -31,5 ... +95 $\text{dB}_Z$ (Reflektivität) -32 ... +32 m/s (radiale Geschwindigkeit)
<b>Auflösung</b>	1° azimuthal; 125 bzw. 300 m radial
<b>Antennendurchmesser</b>	4,2 m

Tab. 1: Technische Details des IMK-Radars.

Wie gelangt man nun von der Leistungsmessung (s. Radargleichung), die den Radarreflektivitätsfaktor  $Z$  als Maß für die

Streueigenschaften von Hydrometeoriten im Strahlvolumen liefert, zu einer Aussage über die Niederschlagsintensität  $R$ , also zu der

Größe, die für die Niederschlagsmessung wesentlich ist? Hier müssen entweder Annahmen über die Größenverteilung und die Fallgeschwindigkeit der Hydrometeorite gemacht oder empirische Relationen verwendet werden. In beiden Fällen benutzt man ein Potenzgesetz der Form  $Z = a R^b$ , das kurz als  $Z/R$ -Beziehung bezeichnet wird. Die Parameter  $a$  und  $b$  sind erfahrungsgemäß stark variabel und hängen unter anderem vom Niederschlagstyp ab, also z. B. davon, ob es sich um stratiformen (Land-)Regen oder konvektiven schauerartigen Regen oder ob es sich um Regen oder Schnee handelt [4]. Eine häufig verwendete Formel für Regen, die im Sommer auch bei der routinemäßigen Auswertung von Daten des IMK-Radars benutzt wird, ist die Zahlenwertgleichung  $Z = 300 R^{1,6}$ , in der  $Z$  in  $\text{mm}^6 \text{m}^{-3}$  und  $R$  in  $\text{mm h}^{-1}$  anzugeben sind. Eine solche Beziehung wird in der Regel einheitlich für das gesamte Radarvolumen angenommen.

Ein Beispiel für eine Reflektivitäts- und eine daraus abgeleitete Niederschlagsmessung zeigt die Abb. 2, die die Verhältnisse um 12:40 Uhr am 26. Dezember 1999 wiedergibt. An diesem Tag fegte der Orkan „Lothar“ über das Messgebiet hinweg. Die Radarmessungen zeigen zu diesem Zeitpunkt keine hohen Reflektivitäten, was sich auch in den nur geringen Regenmengen äußert. Trotzdem war die Situation außergewöhnlich: Wenn man mittels der Radardaten die zeitliche Entwicklung der Verhältnisse verfolgt, was hier nicht präsentiert werden kann, erkennt man eine zunehmend starke Strukturierung

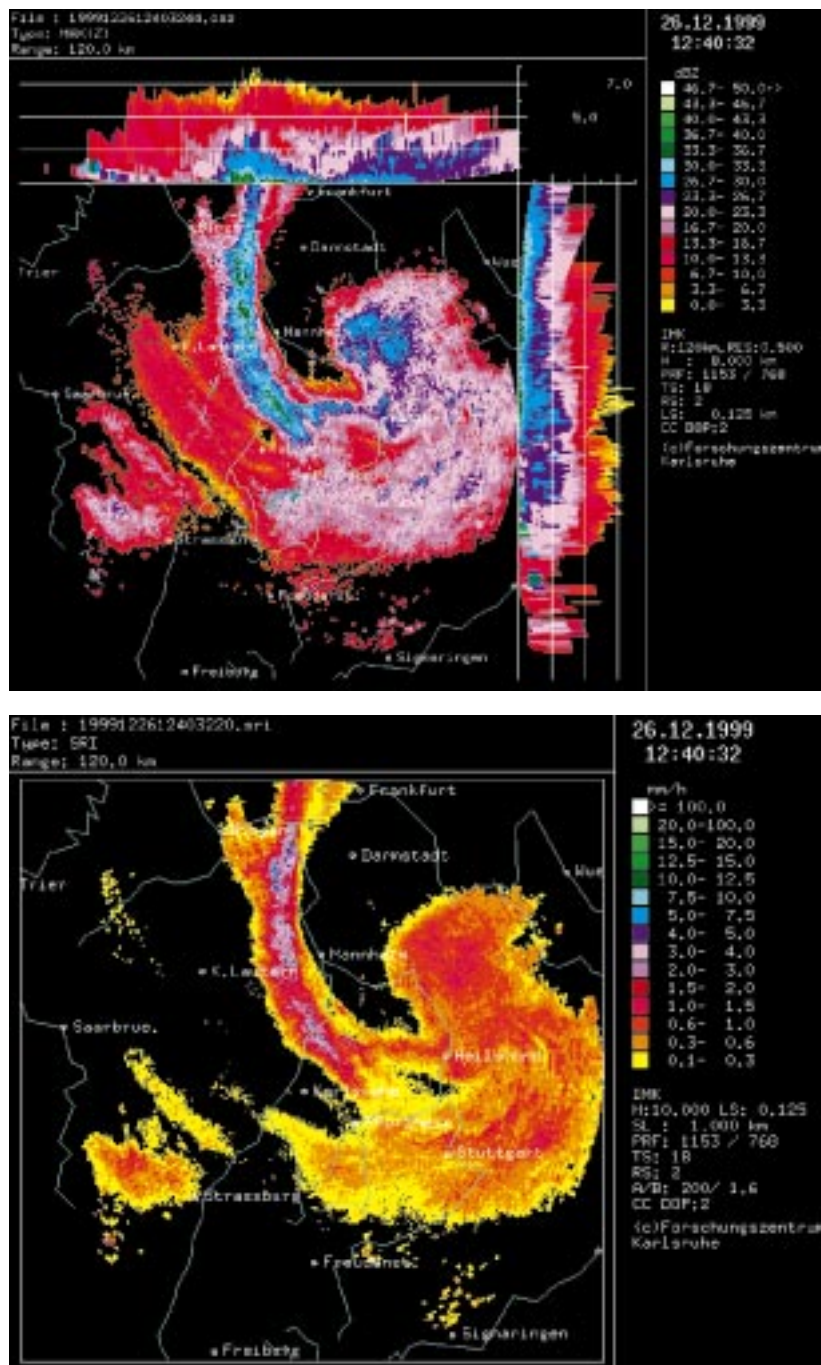


Abb. 2: Reflektivitäten (in  $\text{dB}_Z$ , oben) und Niederschlagsraten auf 1 km über Grund (in  $\text{mm/h}$ , unten) vom 26. Dezember 1999, 12:40 Uhr (Orkan Lothar).

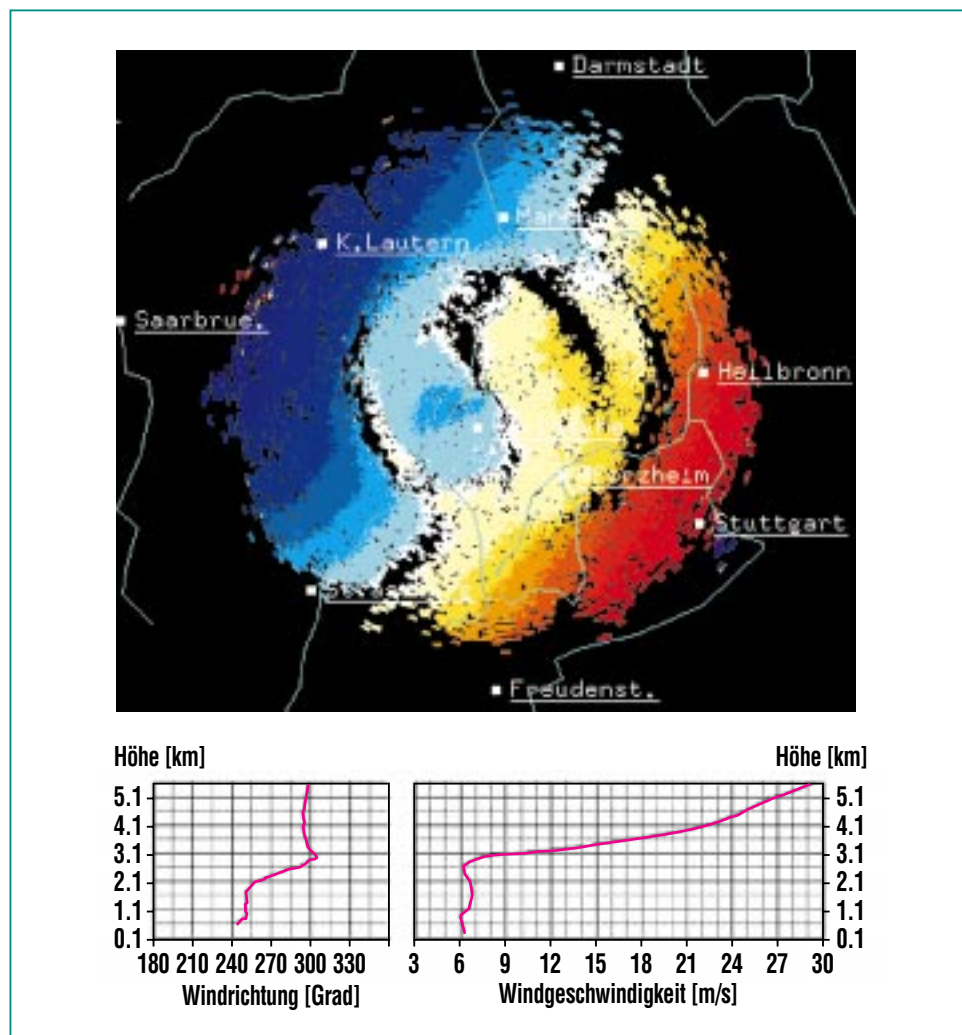


der Luftmasse, die sich etwa anderthalb Stunden nach dem Zeitpunkt des niedrigsten Luftdrucks in Karlsruhe (um 11:10 Uhr 975 hPa) in dem relativ kleinräumigen Wirbel mit einem bandförmigen Niederschlagsfeld der Abb. 2 äußert. Ohne Radarmessungen wäre dieses bemerkenswerte Phänomen nicht so detailliert erfasst worden.

Neben der Reflektivität können moderne Radargeräte auch die radiale Geschwindigkeitskomponente  $v_r$  messen. Dabei wird der Doppler-Effekt ausgenutzt: Streupartikel, die sich bewegen, verändern die eingestrahlte Frequenz um so mehr, je schneller sie sich auf das Radar zu- bzw. vom Radar wegbewegen. Es gilt dann folgender Zusammenhang:  $v_r = \pm \lambda f_d / 2$  mit  $f_d =$  Doppler-Frequenz und  $\lambda =$  Wellenlänge. Die Doppler-Frequenz ist ihrerseits der messbaren Phasenverschiebung, also der Differenz der Phase der ausgesandten und der empfangenen Strahlung, proportional. Die Phasenverschiebung ergibt sich aus dem Vergleich der Phaseninformation zweier aufeinanderfolgender Pulse. Für typische Geschwindigkeiten in der Atmosphäre liegt  $f_d$  deutlich unterhalb von 1 kHz. Die maximale Doppler-Frequenz, die sog. Nyquist-Frequenz  $f_N$ , ergibt sich für eine Phasenverschiebung von  $\pm\pi$  zu  $f_N = \pm f_p / 2$ , wobei  $f_p$  die Pulswiederholrate ist. Mit einem charakteristischen Wert von  $f_p = 1200$  Hz folgt dann als maximal (eindeutig) detektierbare radiale Geschwindigkeit  $v_{r,max} = \pm 16$  m s<sup>-1</sup>. Dieser Geschwindigkeitsbereich lässt sich durch die abwechselnde Benut-

zung zweier unterschiedlicher Pulswiederholffrequenzen (staggered prf) steigern auf  $v_{r,max} = \pm 32$  m s<sup>-1</sup>. Diese Einschränkung erklärt, dass im Fall des Orkans „Lothar“ entsprechende Daten für die Windgeschwindigkeit nicht ohne weiteres auswertbar sind, da die maximalen Windgeschwindigkeiten weit außerhalb der mit dem IMK-Radar detektierbaren Werte lagen.

Wie die Windverteilung unter eher normalen Bedingungen aussieht, zeigt die Abb. 3. Sie zeigt die radiale Windgeschwindigkeit bei 5° Elevation am 22. März 1996, 20:16 Uhr, im Umkreis des IMK-Radars. Weil außer der Windgeschwindigkeit auch die Windrichtung an dieser Darstellung abgelesen werden kann, sieht man, dass vom Boden bis in etwa 3 km Höhe ein Südwestwind mit einer



**Abb. 3:** Oben: Radiale Windgeschwindigkeit bei 5° Elevation am 22. März 1996, 20:16 Uhr. Unten: Entsprechende Vertikalprofile von Windrichtung und -geschwindigkeit. Oben zeigen negative Werte [mit blauen Farbtönen] eine Windkomponente an, die auf das Radar zugerichtet ist, positive Werte [mit rötlichen Farbtönen] eine solche, die vom Radar weggerichtet ist.

konstanten Windgeschwindigkeit von  $6 - 7 \text{ m s}^{-1}$  weht. Darüber dreht der Wind auf Nordwest, wobei bis in etwa 5,5 km Höhe die Windgeschwindigkeit bis auf  $30 \text{ m s}^{-1}$  ansteigt, ohne dass sich die Windrichtung ändert (s. Abb. 3 unten). Man beachte, dass die Auswertung bei einem konstanten Elevationswinkel von  $5^\circ$  durchgeführt wurde, so dass mit zunehmender Distanz vom Radar immer höhere Atmosphärenschichten erfasst werden. An den äußersten Rändern des Messvolumens sieht man in Abb. 3 oben nördlich des Schriftzugs Saarbrücken einen Farbumschlag, der sich in umgekehrter Farbkodierung südlich des Schriftzugs Stuttgart wiederholt. Hier ist die Windgeschwindigkeit so groß, dass die maximale Doppler-Frequenz überschritten und damit der Eindeutigkeitsbereich der Windauswertung verlassen wird.

Die Datenaufnahme erfolgt beim IMK-Radar wie bei allen ständig betriebenen Radargeräten kontinuierlich während der Kreisbewegung der Antenne. Um zeitlich und räumlich statistisch signifikante Messergebnisse zu erhalten, muss die Umdrehungsgeschwindigkeit der Antenne mit der Pulswiederholfrequenz abgestimmt werden. Im Fall des IMK-Radars liegt die Rotationsgeschwindigkeit bei etwa 3 Rotationen pro Minute, wobei bei jedem Winkelgrad gemessen wird. Um eine Volumeninformation zu erhalten, wird die Antenne nach jedem vollständigen Umlauf schrittweise in der Vertikalen nach oben gekippt, so dass die Daten auf einer Abfolge von Kegelmänteln vorliegen, die letztlich auf ein

kartesisches Gitter mit einer räumlichen Auflösung von  $500 \text{ m} \times 500 \text{ m} \times 250 \text{ m}$  umgerechnet werden. Nach etwa 5 Minuten ist die Aufnahme eines kompletten Datensatzes, der unter Verwendung von 14 Elevationswinkeln gewonnen wurde, abgeschlossen. Die standardmäßige Auswertung der Daten erfolgt unmittelbar anschließend, so dass in fünfminütigem Rhythmus eine vollständige Übersichtsdarstellung verfügbar ist. Der Messbereich des IMK-Radars ist ein Gebiet mit einem Radius von 120 km. Die Daten, die seit Inbetriebnahme des IMK-Radars im Frühjahr 1994 angefallen sind, sind seitdem fast lückenlos archiviert worden.

Für Detailuntersuchungen lassen sich die Daten in vielfältiger Weise auswerten: Es können beispielsweise räumliche und zeitliche Integrationen durchgeführt und durch die Vorgabe von Schwellenwerten bestimmte Bereiche ausgeblendet werden. Darüber hinaus können durch jeden Datenkubus beliebige vertikale und horizontale Schnittebenen gelegt werden, auf denen die Daten genauer analysiert werden können.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist die Interpretation von Radardaten nicht immer eindeutig. Dies liegt vor allem daran, dass (1) die Temperatur- und Feuchteschichtung der Atmosphäre den Radarstrahl nach oben oder nach unten krümmt (keine geradlinige Ausbreitung), (2) sich in großer Entfernung die Erdkrümmung bemerkbar macht, (3) die Radarstrahlung durch die Streuelemente gedämpft wird, (4)

die Radarstrahlung von der Erdoberfläche reflektiert werden kann (Bodenechos) bzw. durch Hindernisse (Berge) weiter entfernte Bereiche abgeschattet werden, was zu Störsignalen bzw. die eingeschränkter Sichtbarkeit führt, (5) durch das Schmelzen von eisförmigen Niederschlagspartikeln im Bereich der  $0^\circ\text{C}$ -Grenze sich der Dielektrizitätsfaktor ändert, wodurch in diesem Höhenbereich eine viel zu hohe Reflektivität vorgetäuscht wird (Helles Band) und (6) gelegentlich Windgeschwindigkeiten auftreten, die jenseits der maximal detektierbaren Dopplergeschwindigkeiten liegen, was eine Auswertung erschwert.

### Beispiele zur Eliminierung systematischer Störeinflüsse

In den letzten Jahren haben sich die radarmeteorologischen Arbeiten am IMK auf Untersuchungen konzentriert, einige der oben genannten Störeinflüsse abzumildern.

So wurde ein Verfahren entwickelt, das Helle Band, also die Zone erhöhter Reflektivität im Bereich der  $0^\circ\text{C}$ -Isotherme, wo Eispartikel schmelzen und sich der Dielektrizitätsfaktor  $|K|^2$  sehr stark ändert (s. oben), aus den Daten zu eliminieren [5]. In den Abbn. 4 (a) und (b) sind Streudiagramme der Niederschlagssummen vom 25.2.1997, 7:00 Uhr bis 26.2.1997, 7:00 Uhr, die aus den Daten des IMK-Radars mit und ohne Korrektur des Hellen Bandes abgeleitet wurden, den zugehörigen Bodenmessungen (ca. 200 Stationen in Baden-Württem-

berg und Rheinland-Pfalz mit einem durchschnittlichen Abstand von 10 km) gegenübergestellt. Dabei werden Entfernungen bis bzw. über 60 km unterschieden. Im Untersuchungszeitraum kam es im Nordschwarzwald zu langandauernden ergiebigen Regenfällen.

Man erkennt, dass im Fall der unkorrigierten Daten zahlreiche Niederschlagssummenwerte wesentlich höher sind als die zugehörigen Bodenwerte, insbesondere bei Entfernungen unterhalb von 60 km Abstand zum Radarstandort (ausgefüllte Rauten). Hier hat der Effekt des Hellen Bandes zu einer Überschätzung des Niederschlags durch die Radarmessung geführt. Die in größeren Entfernungen gemessenen Niederschlagssummen (offene Rauten) fallen dagegen erheblich zu klein aus, was hauptsächlich an der Abschattung des Radarstrahls an den umliegenden Mittelgebirgen liegt. Nach Anwendung des Korrekturverfahrens erkennt man eine dichtere Drängung der Datenpunkte um die Winkelhalbierende, d.h. die Übereinstimmung mit den Bodenwerten ist erheblich besser geworden. Für die abgeschatteten Gebiete ist fast keine Verbesserung eingetreten.

Das Bild ändert sich, wenn eine Abschattungskorrektur durchgeführt wird. Sie besteht darin, dass der Teil des Radarstrahls, der durch ein Hindernis (Berg) blockiert wird, berechnet und die Reflektivität für Bereiche, die jenseits des Hindernisses und damit unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze liegen, zum Boden hin extrapoliert wird [6]. Die Extrapolati-

onsvorschrift orientiert sich daran, wie das vertikale Profil der Reflektivität oberhalb der Sichtbarkeitsgrenze aussieht.

Da die Abschattungskorrektur gerade die Bereiche betrifft, die in der Abb. 4 nur zu einer schwachen Korrektur führten, ist dort die stärkste Verbesserung zu erwarten. Dies zeigt die Abb. 5, in der die unkorrigierten und korri-

gierten Niederschlagssummen für den Monat August 1997 aufgetragen sind, ohne nach der Entfernung zu unterscheiden. Hier erkennt man eine deutlich bessere Übereinstimmung zwischen radargemessenen Niederschlagssummen und den Bodenmessungen.

Neben der Erarbeitung von Verfahren zur Eliminierung systema-

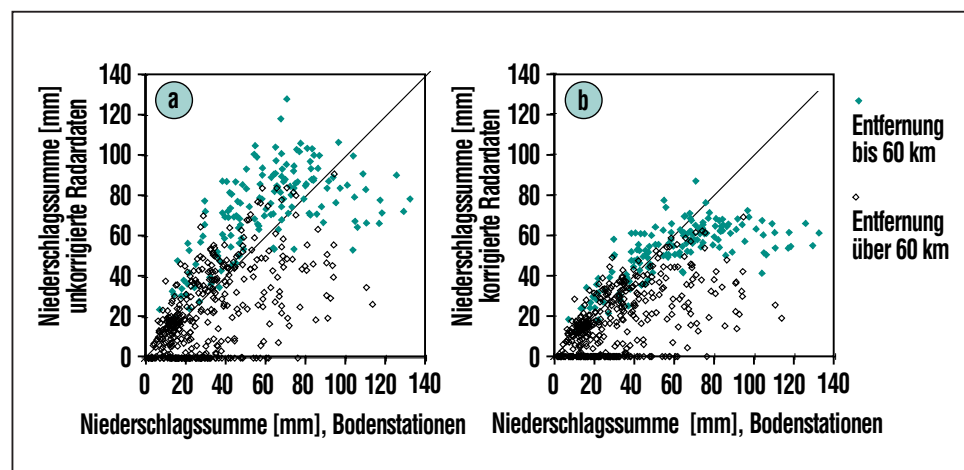


Abb. 4: Streudiagramm der Niederschlagssummen vom 25.02.1997, 7:00 Uhr bis 26.02.1997, 7:00 Uhr, die aus den Radardaten abgeleitet wurden, als Funktion der zugehörigen Bodenwerte. a) unkorrigierte Radardaten, b) korrigiert mit dem Algorithmus zur Eliminierung von Effekten durch das Helle Band.

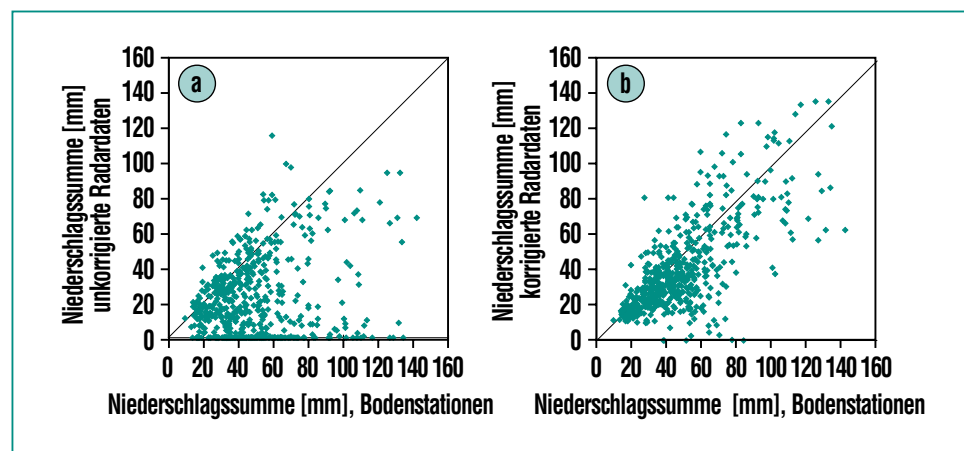


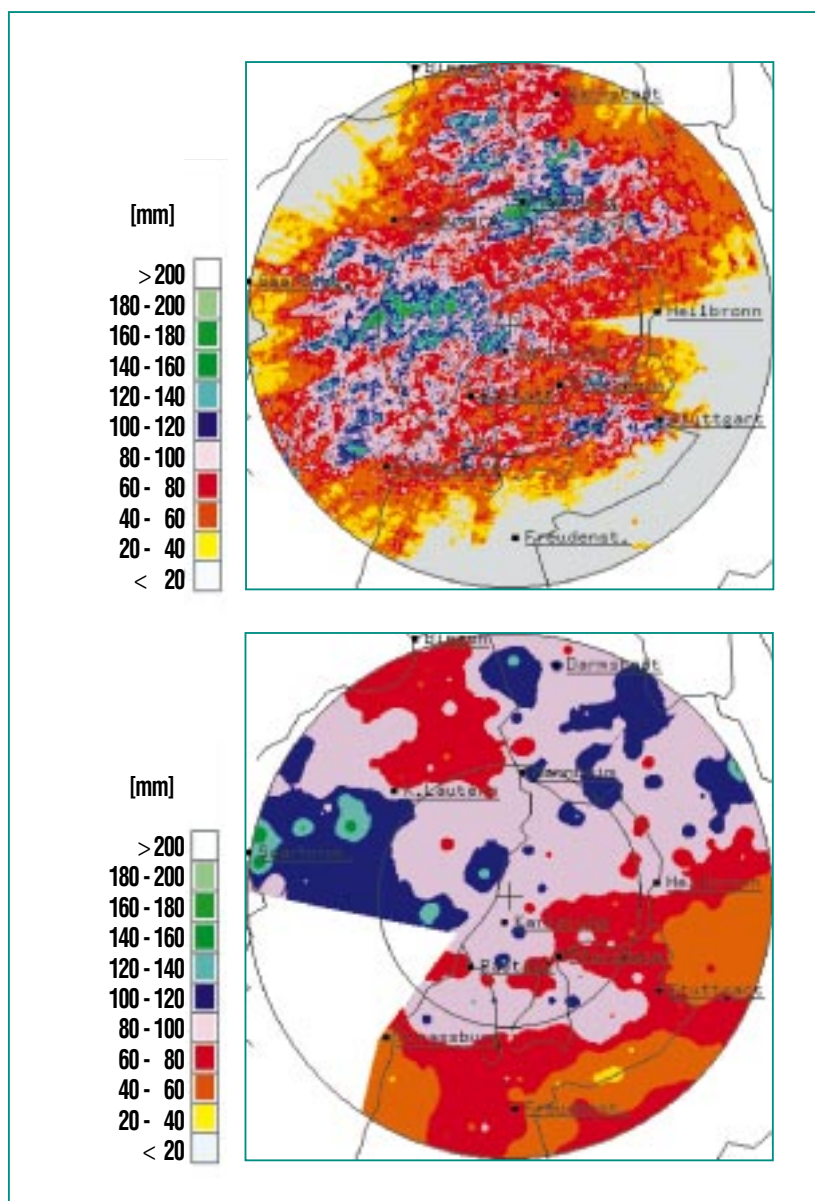
Abb. 5: Vergleich der aus Radardaten abgeleiteten Niederschlagssummen des Monats August 1997 mit den entsprechenden Bodenmessungen, a) ohne, b) mit Abschattungskorrektur.

tischer Fehlerquellen wurden auch Fortschritte bei der Klassifizierung von Niederschlägen durch verschiedene Niederschlagstypen erzielt. Dabei wurden unterschiedliche Z/R-Beziehungen für unterschiedliche Niederschlagssysteme angewandt,

wobei die Klassifizierung allein durch die Bewertung radarteologischer Parameter (z. B. radiale Gradienten der Radarreflektivität) getroffen wurde. Auf diese Weise wurde eine Einteilung in stratiforme, schwach und stark konvektive Niederschläge

vorgenommen [6]. In einer ersten Phase wurden dann Z/R-Beziehungen, die entsprechend dieser Klassifikation unterschiedlich waren, auf den gesamten Radarbereich angewendet. Die Abb. 6 bezieht sich auf stark konvektive Niederschläge (Radarreflektivität  $> 58 \text{ dB}_Z$ ), die im Zeitraum von Januar 1996 bis April 1998 fielen. Als Vergleich wurden wiederum Bodenmessungen herangezogen; eine Abschattungskorrektur wurde nicht durchgeführt. Da für den französischen Teil des Radargebiets keine Bodenmessungen verfügbar waren, musste dieser Bereich ausgespart werden.

Man sieht in beiden Datensätzen gut die fleckenartige Niederschlagsstruktur, die Gewitterschauer erzeugen. Trotz des im Vergleich zu ganz Deutschland relativ dichten Bodenmessnetzes im Untersuchungsbereich des IMK-Radars sind aber im Radarbild wesentlich mehr Details erkennbar, die in den Daten des Bodenmessnetzes nicht zu sehen sind. Das Niederschlagsmaximum über dem Pfälzer Wald deckt sich mit den Bodendaten nur ab einer Entfernung von 60 km, während bei einer geringeren Entfernung die Bodendaten deutlich weniger Niederschlag zeigen als die radarabgeleiteten Daten. Vom östlichen bis südlichen Rand ist die Sichtbarkeit infolge der Abschattung durch den Schwarzwald zwar eingeschränkt, aber auch an diesem Beispiel erkennt man einen speziellen Vorteil von Radarmessungen: Sie liegen in hoher räumlicher Auflösung vor, also auch in Regionen, die nicht durch Bodenmessstationen abgedeckt sind.



**Abb. 6: Niederschlagssummen vom Januar 1996 bis April 1998 für stark konvektive Niederschläge: oben abgeleitet aus Radardaten und unten ermittelt durch Interpolation von Bodenstationsdaten.**

## Identifizierung von Gewittern und Analyse ihrer Zugbahnen

Die hohe räumliche und zeitliche Auflösung, die mit einem Radar realisiert werden kann, ermöglicht es, Objekte, die in den Radarbildern identifiziert werden können, über einen längeren Zeitraum hinweg zu verfolgen. Als identifizierbare Objekte bieten sich Gewitterzellen an, da sie im Radarbild anhand ihrer hohen Reflektivitätswerte auffallen. Gelingt es, anhand der Radardaten individuelle Gewitterzellen während ihres Lebenszyklus zu verfolgen, so kann die zeitliche Entwicklung des Gewitters anhand seiner Reflektivitätswerte, seines Volumens, seiner vertikalen Erstreckung usw. untersucht werden. Gewitterzellen sind in das Strömungsfeld eingebettet, das durch die Orographie beeinflusst wird. Man erwartet eine daraus resultierende Beeinflussung auf die Entstehung und den Zerfall von Gewitterzellen, die sich im Bereich des IMK-Radars mit dem flachen oberen Rheingraben und seinen begrenzenden Mittelgebirgen aufzeigen lassen sollten.

Zu diesem Zweck wurde am IMK der Zell-Verfolgungs-Algorithmus TRACE3D entwickelt [7]. Die Identifikation von einzelnen Zellen als Objekte im Radarbild geschieht dabei in zwei Schritten (Abb. 7 veranschaulicht das Verfahren, reduziert auf eine einzige Raumdimension), wobei drei Schwellenwerte verwendet werden. Zunächst wird das Radarbild in einzelne Niederschlagsgebiete zerlegt. Ein Niederschlagsgebiet ist dabei ein zusammenhängen-

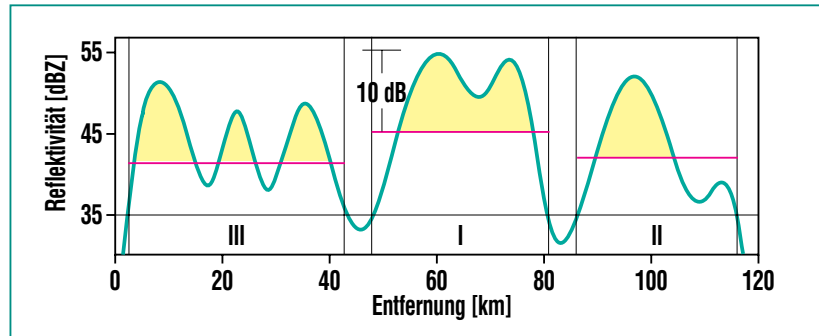


Abb. 7: Zur Definition einer Gewitterzelle.

des Gebiet, in dem die Reflektivitätswerte einen ersten Schwellenwert (hier 35 dB<sub>Z</sub>) überschreiten. In der Abb. 7 sind somit drei Niederschlagsgebiete (I bis III) definiert.

Innerhalb eines Niederschlagsgebietes wird dann das Reflektivitätsmaximum bestimmt. Um einen zweiten Schwellenwert (hier 10 dB) unterhalb dieses Maximums werden nun die relativen Maxima im Reflektivitätsbild abgeschnitten. Damit wird jedes Niederschlagsgebiet in kleinere

Einheiten aufgegliedert. Übertrifft in einer solchen Einheit das lokale Reflektivitätsmaximum einen dritten Schwellenwert (hier 45 dB<sub>Z</sub>), dann wird diese Einheit als eine Gewitterzelle identifiziert. Das Niederschlagsgebiet I in Abb. 7 enthält also ein Gewitter, Niederschlagsgebiet II ebenfalls und Niederschlagsgebiet III drei Gewitter.

Abb. 8 zeigt beispielhaft die identifizierten Zellen für den 5. Oktober 1999, ca. 16:00 Uhr. Im Hintergrund erkennt man in Grautö-

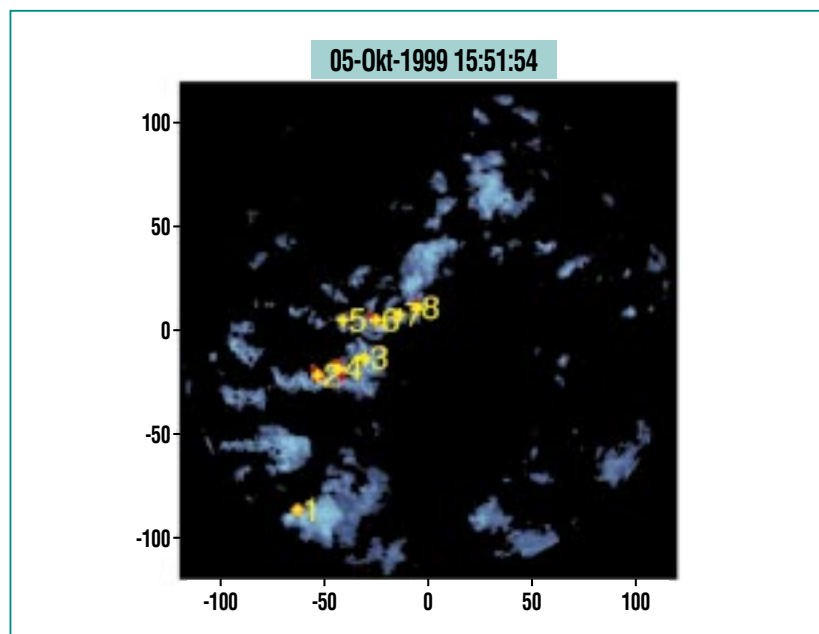


Abb. 8: Acht identifizierte Gewitterzellen im Radarbild.

nen die vom Radar gemessene Niederschlagsintensität. Mit rot sind die Bereiche gekennzeichnet, in denen sich die (hier verhältnismäßig kleinen) Gewitterzellen befinden. Die Schwerpunkte der acht Zellen sind durch gelbe Kreuze angegeben.

Nun muss versucht werden, die Gewitterzellen im nächsten Radarbild wiederzufinden. Dazu wird für jede Zelle ein Ort vorhergesagt, an dem man sie zum nächsten Zeitpunkt erwartet, d.h. für jede Zelle muss eine Zuggeschwindigkeit angegeben werden.

Wurde die Zelle schon über mehrere Zeitpunkte beobachtet, so ergibt sich die zur Zeit  $t_0$  erwartete Geschwindigkeit  $v_e$  aus einem gewichteten Mittel ihrer bisher gemessenen Geschwindigkeiten  $v_m$ . Rekursiv lässt sich das formulieren als

$$\vec{v}_e(t_0) = k\vec{v}_e(t_0 - \delta t) + (k-1)\vec{v}_m(t_0 - \delta t),$$

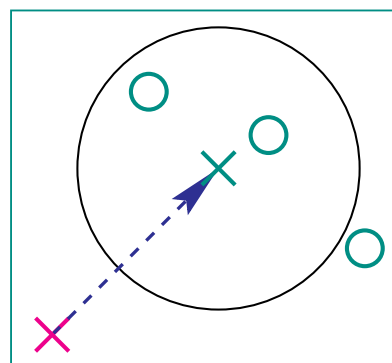
wobei  $\delta t$  die Zeit zwischen zwei Radardatensätzen ist. Mit dem Parameter  $k$  kann variiert werden, wie stark die vor längerer Zeit bestimmten Geschwindigkeiten im Verhältnis zu den neueren Geschwindigkeiten in das Ergebnis eingehen:  $k = 0$  bedeutet, dass nur die Geschwindigkeit aus dem letzten Zeitschritt verwendet wird. Je größer der Wert von  $k$  wird, desto mehr Gewicht bekommen früher bestimmte Geschwindigkeiten der Zelle. Die Güte der Vorhersage schwankt kaum, wenn man  $k$  zwischen 0,5 und 0,9 variiert. Normalerweise wird ein Wert von  $k = 0,7$  gewählt.

Für den Fall, dass sich eine neue Zelle gebildet hat, bekommt sie

die mittlere Geschwindigkeiten aller im vorigen Zeitpunkt beobachteten Zellen zugeschrieben.

Mit der so bestimmten Geschwindigkeit einer Zelle wird, ausgehend von ihrem augenblicklichen Schwerpunkt (siehe Abb. 9, rotes Kreuz), ihre neue Position vorhergesagt (Abb. 9, grünes Kreuz). Alle Zellen, die im nächsten Radarbild identifiziert wurden (Abb. 9, grüne Kreise) und in der Nähe dieses vorhergesagten Ortes liegen, kommen als Nachfolger infrage. Dabei bedeutet „in der Nähe“, dass die Schwerpunkte der Zellen innerhalb eines Kreises um die vorhergesagte Position liegen müssen. Der Radius dieses Kreises ist der größere der folgenden zwei Werte, die empirisch bestimmt wurden:

- das 0,6-fache der Strecke, die die Zelle in diesem Zeitschritt zurückgelegt hat oder



**Abb. 9: Zuordnung einer Zelle vom vorigen Zeitpunkt (rotes Kreuz) zu den Zellen des nächsten Zeitpunkts (grüne Kreise). Das grüne Kreuz markiert die vorausgesagte Position für die Zelle. Die beiden grünen Kreise innerhalb des Suchkreises stellen die zwei Zellen dar, die als Nachfolger infrage kommen.**

- das 0,5-fache des kleinsten Abstandes der Ursprungszelle (rotes Kreuz) zu ihrem (zeitgleichen) nächsten Nachbarn.

Während in den meisten Fällen der erste Radius maßgebend ist, wird der zweite bei sehr langsamen Zuggeschwindigkeiten bedeutsam.

In den meisten Fällen ist auf diese Weise eine eindeutige Zuordnung zwischen den Zellen möglich. Ist der Abstand zwischen den Zellen zu einem festen Zeitpunkt aber kleiner als die Strecke, die die Zellen in einem Zeitschritt zurücklegen, dann kommt es zu unplausiblen Zuordnungen von Zellen. Diese werden daher anschließend durch weitere heuristische Regeln auf die plausibelsten Fälle reduziert. So verbieten diese Regeln u.a., dass sich zwei Zellen auf ihrem Weg kreuzen.

Um die Güte der von TRACE3D gefundenen Zuordnungen zu prüfen, wurden die Ergebnisse mit den von Menschen gefundenen Zugbahnen verglichen. Vier Personen wurden die identifizierten Zellen, ähnlich wie in Abb. 8 dargestellt, von jeweils zwei aufeinander folgenden Radarbildern vorgelegt. Die Zuordnungen nahmen die Personen dann von Hand vor. Diese subjektiven Ergebnisse wurden anschließend miteinander und mit denen des Algorithmus verglichen.

Ausgewählt wurden sechs exemplarische Zeitabschnitte mit unterschiedlichen zeitlichen Auflösungen (10 Minuten bzw. 5 Minuten) und unterschiedlicher Anzahl von erkannten Gewittern pro Radarbild, was einem unterschiedli-

chen Schwierigkeitsgrad entspricht.

Die Ergebnisse spiegeln in vieler Hinsicht die Erwartungen wider: bei geringerer zeitlicher Auflösung ist die Qualität der Verfolgung sowohl bei den Menschen als auch bei TRACE3D tendenziell schlechter als bei hoher zeitlicher Auflösung. Mit zunehmender Anzahl von Gewittern pro Radarbild nimmt die Zuverlässigkeit bei Mensch und Maschine ab. Bemerkenswert ist, dass der Algorithmus empfindlicher auf die Zunahme des Schwierigkeitsgrads reagiert als die Menschen.

Insgesamt sind die Ergebnisse des Algorithmus aber vielversprechend. Während die Menschen, gemittelt über alle sechs Fälle, eine Trefferrate von 97% erreichen, liegt sie beim Algorithmus bei 91%. Die Rate an Fehlzuordnungen liegt bei den Menschen bei 3%, beim Algorithmus beträgt sie 5%. Natürlich erreicht der Algorithmus nicht die Qualität, wie Menschen sie produzieren können. Dafür schafft er es, Radardaten eines ganzen Jahres ermüdungsfrei und schnell zu untersuchen.

Hinzu kommt, dass für diesen Vergleich die schwierigen Situationen deutlich überrepräsentiert waren. Sie gehen mit über 40% sehr stark in das Endergebnis ein, während im gesamten Jahr 1999 nur 14% aller Gewitter in Situationen auftraten, in denen das Verfolgen ähnlich schwierig ist. Die Situationen, in denen der Algorithmus besonders leichtes Spiel hat, gingen mit nur rund 20% in das Ergebnis ein, obwohl im Jahresmittel mehr als 50% al-

ler Gewitter in diesen leichten Situationen auftreten. Somit dürften die Ergebnisse des Algorithmus im Jahresmittel sogar noch besser sein, als die in der kleinen Stichprobe.

Die Entwicklung des Algorithmus ist jetzt fast abgeschlossen. Bisher wurden vorläufige Untersuchungen mit TRACE3D hauptsächlich an Daten des Jahres 1999 durchgeführt. Abb.10 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Lebensdauern von Gewittern, wie sie im Jahr 1999 von TRACE3D ermittelt wurden. Insgesamt sind mehr als 8000 Gewitter im Jahr 1999 untersucht worden. Mehr als die Hälfte davon hatte jedoch nur eine Lebensdauer von 10 Minuten oder kürzer. Im Mittel beträgt die Lebensdauer etwa 21 Minuten, so dass bei einer zeitlichen Auflösung der Radarbilder von 10 Minuten ein solches Gewitter nur 2 bis 3 Mal in seinem Lebenszyklus abgetastet wird. Wird die zeitliche Auflösung auf ein Radarbild pro 5 Minuten erhöht, so zeichnet man im Schnitt knapp 5 Datensätze pro Gewitterzelle auf.

Schließlich ist festzustellen, dass eine hohe zeitliche Auflösung der Radarbilder nicht nur wichtig ist, um eine zuverlässige Zellverfolgung zu ermöglichen, sondern auch für die spätere Analyse der Entwicklung von Gewitterzellen unerlässlich.

### Zusammenfassung und Ausblick

Die Niederschlagsmessung mit Radar beruht auf der Bestimmung der Niederschlagsrate aus der empfangenen Leistung elektromagnetischer Strahlung, die

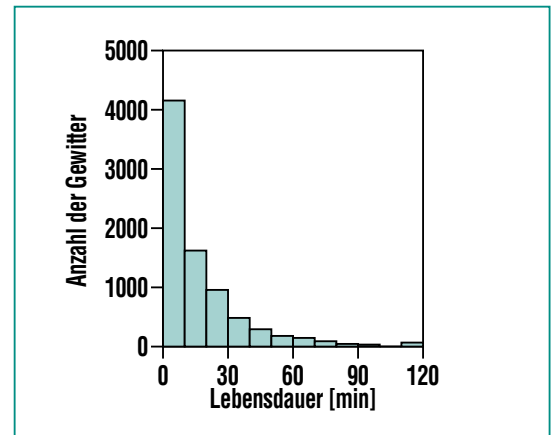


Abb. 10: Häufigkeitsverteilung der Lebensdauer von Gewittern.

von einer Antenne bei starker Bündelung ausgesandt und durch Hydrometeore (Tropfen, Eispartikel) zur Antenne zurückgestreut wird.

Damit ist eine radargestützte Niederschlagsmessung den heute noch operationell betriebenen Standardniederschlagsmessverfahren, die nur punktuell arbeiten, überlegen, denn die Radarmessungen können sehr schnell bei gleichzeitig hoher räumlicher Auflösung vorgenommen werden. Die abgeleiteten Niederschlagsdaten liegen damit quasi momentan vor.

Die Interpretation der Radardaten ist aufgrund von Störeinflüssen nicht immer eindeutig: Probleme ergeben sich durch die prinzipielle Unkenntnis des atmosphärischen Zustands (z. B. Temperatur- und Feuchteschichtung), der die Strahlausbreitung beeinflusst, durch die elektromagnetischen Eigenschaften der Hydrometeore, die eine Überschätzung des Niederschlags in der Schmelzzone bewirken (Helles Band), und durch orographische Bedingun-

gen, die z. B. zu einer Abschattung des Radarstrahls an Hindernisse führen können. Durch Korrekturverfahren können diese Mängel abgemildert werden. Durch ihren Einsatz lassen sich die Radardaten effektiver auswerten.

Ein gelegentlich gravierender Nachteil ist die Anwendung einer generellen, für das gesamte Untersuchungsgebiet als gültig angenommenen Beziehung zwischen der Radarreflektivität und der Niederschlagsintensität. Wenn man aus den Radardaten

Bedingungen ableiten kann, die auf unterschiedliche Niederschlagstypen (stratiform und konvektiv) schließen lassen, könnte man auch lokal unterschiedliche Beziehungen anwenden („lokale Z/R-Beziehung“).

Aber nicht nur die Niederschlagsintensität lässt sich mit Radarmessungen erfassen, sondern auch weitere Phänomene, die mit der Niederschlagsbildung und -verteilung zusammenhängen. Insbesondere sind Zugbahnen von Gewittern analysierbar. Infolge der geringen zeitlichen Abstän-

de zwischen einzelnen Radarmessungen sollte es möglich sein, auch Zugbahnen von schweren Gewittern grob vorherzusagen.

Schließlich soll noch erwähnt werden, dass die Fa. Radar-Info (Karlsruhe; [www.radar-info.de](http://www.radar-info.de)) als Lizenznehmer des Forschungszentrums die Daten des IMK-Radars kommerziell vertreibt.

## Literatur

- [1] D. Atlas,  
*American Meteorological Society, Boston, 1990*
- [2] H. Höller, V. N. Bringi, J. Hubbert, M. Hagen, P. F. Meischner,  
*J. Atmos. Sci. 51, 2500 – 2522*
- [3] H. Sauvageot,  
*Artech House, Boston, 1992*
- [4] L. J. Battan,  
*The University of Chicago Press, Chicago, 1973*
- [5] H. Gysi,  
*Wiss. Ber. Institut f. Meteorologie u. Klimaforschung, Universität Karlsruhe, 1998*
- [6] R. Hannesen,  
*Dissertation am Institut f. Meteorologie u. Klimaforschung, Universität Karlsruhe, 1998*
- [7] J. Handwerker, J. Reßing, K. D. Beheng,  
*Phys. Chem. Earth (B), 25, 1317 – 1322, 2000*



# Elektrophysikalische Aquametrie

C. Hübner, A. Brandelik, IMK

## Einleitung

In der elektrophysikalischen Aquametrie werden Messverfahren zur Bestimmung des Wassergehalts in Gemischen entwickelt. Im Gegensatz zu chemisch-analytischen Methoden ermittelt man die Materialfeuchte in-situ unter Verzicht auf Probenahmen. Als Messeffekt nutzt man meistens die starke Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Feldern und Wassermolekülen. Ein Schwerpunkt der Aquametrie-forschung im FZK ist die großflächige und großvolumige Wassergehaltsbestimmung in inhomogenen Medien. Dabei werden Aufgaben bearbeitet, die von der Analyse der unterschiedlichen Bindungsarten von Wassermolekülen an Festkörperoberflächen über die Untersuchung der Ausbreitungseigenschaften freier und geführter elektromagnetischer Wellen in Materialien bis zur Entwicklung und Demonstration neuer Messverfahren in großtechnischen Pilotanlagen reichen. In der anwendungsorientierten Forschung im FZK werden Feuchtemessverfahren für Böden und Schneedecken, aber auch für Baustoffe und Filtermaterialien in der Abgasreinigung untersucht.

Einige Aufgaben der Aquametrie:

- Das Wasser im Boden spielt aufgrund seiner Wärmeleit- und speicherfähigkeit eine entscheidende Rolle für den Energieaustausch zwischen der Erdoberfläche und der Atmosphäre und bildet einen wichtigen Eingabeparameter für meteorologische Modellrechnungen und Vorhersagen. Dazu bedarf es einer genauen und

großflächigen Erfassung der Bodenfeuchte, da Abweichungen von 1-2% im absoluten Wassergehalt je nach Bewuchs den Unterschied zwischen turbulenter und laminarer Verdunstung ausmachen können. Aus der Bodenfeuchte lässt sich der Sättigungsgrad und damit die verbleibende Pufferkapazität eines Bodens bestimmen. Eine genaue und großflächig angelegte Wassergehaltsbestimmung trägt dadurch auch zu einer frühzeitigeren Erkennung von Hochwassergefahren bei.

- Im Zuge der Diskussion um die globale Erwärmung richtet sich das Interesse der Klimaforscher auf die Gletscher in polaren Breiten. Die Bestimmung der Schneefeuchte ist ein Baustein für die Beantwortung der Frage, ob die Polkappen abschmelzen und der dadurch verursachte Anstieg des Meeresspiegels wertvolle Siedlungsflächen gefährden wird. In unseren Breiten ist die genaue Bestimmung des Wassergehalts im Schnee auch für die Zuflussprognose von Wasserkraftwerken maßgeblich und bildet die Grundlage für einen optimierten Kraftwerkseinsatz. Für das geplante und vom IMK koordinierte EU-Projekt SNOWPOWER wurden vom kanadischen Partner Hydro-Quebec, einem der weltgrößten Erzeuger von Strom aus Wasserkraft, Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen zum Einsatz verbesserter Schneefeuchtemessverfahren angestellt. Für den Fall des La-Grande-River-Einzugsgebiets ergaben

sich Ertragssteigerungen von 2,2 TWh bzw. 45.000.000 Euro bei einer Verbesserung der Zuflussprognose um nur 10%. Darüber hinaus tragen Schneefeuchtemessungen zur Lawinen- und Hochwasservorhersage bei. Auch hier sind Messgenauigkeiten von 1-2% im absoluten Wassergehalt gefordert, um das Ausmaß und den Zeitpunkt der Wasserperkolations durch die Schneedecke zu bestimmen.

- In der Bautechnik ist die Wassergehaltsbestimmung unverzichtbar für die Produktion von Baustoffen, die Qualitätskontrolle beim Bau sowie die Überwachung von Bauwerken gegen Wassereintritt und Durchfeuchtung. Z.B. hat eine Unsicherheit von 1-2% im absoluten Wassergehalt von Frischbeton erheblichen Einfluss auf die Endfestigkeit und die Abbindezeit. In der Transportbetonindustrie besteht deshalb ein dringender Bedarf an Feuchtemesssystemen, mit denen insbesondere der Wassergehalt der Zuschlagsstoffe verlässlich bestimmt werden kann.

Viele der bisher bekannten Verfahren und Methoden zur quantitativen Bestimmung des Wassergehalts sind für diese Aufgaben zu ungenau, arbeits- und kostenintensiv sowie nicht automatisierbar. Es fehlt teils an systematischen Untersuchungen zum physikalischen Messeffekt, teils an der praktischen Umsetzung in einsetzbare Messsysteme [1]. In der elektrophysikalischen Aquametrie werden deshalb auf der Basis grundlegender methodischer Untersuchungen neue Ver-

fahren für die wachsenden Anforderungen wissenschaftlicher und industrieller Anwender entwickelt. Eine Voraussetzung dafür ist die umfassende Kenntnis der Materialeigenschaften.

### Dielektrische Materialeigenschaften und Mischungsregeln

In der Feuchtemesstechnik haben sich in vielen Bereichen die dielektrischen Verfahren aufgrund ihres ausgeprägten physikalischen Messeffekts durchgesetzt [2]. Diese Verfahren nutzen die besonderen dielektrischen Eigenschaften von Wasser. So liegt die Dielektrizitätszahl (DZ) von Wasser in den üblichen Temperatur- und Frequenzbereichen bei etwa 80, während Luft eine DZ von 1 und z.B. mineralische Bodenbestandteile selten höhere Werte als 6 bis 7 aufweisen. Deshalb ist die effektive DZ einer Mischung aus diesen Materialien vornehmlich durch ihren Wassergehalt bestimmt. Auf die Berücksichtigung des Verlustanteils, der durch den Imaginärteil der DZ repräsentiert wird kann meistens verzichtet werden. Die Berechnung der effektiven DZ erfolgt mit Hilfe von Mischungsregeln aus den bekannten dielektrischen Eigenschaften und Volumenanteilen der Einzelkomponenten. Das Aufstellen und die Auswahl einer geeigneten Mischungsregel hängt wesentlich von der Art und Form der Einzelkomponenten sowie ihrer Anordnung innerhalb des Gemisches ab. Für viele Materialien ist die angemessene Berücksichtigung der strukturellen Eigenheiten sowie der Wechselwirkungen zwischen den Einzelbestandteilen nur unzureichend

möglich. Deshalb greift man zu vereinfachten Mischungsmodellen, empirisch bestimmten Kalibrierfunktionen oder versucht mit Hilfe statistischer Ansätze die charakteristischen Eigenschaften von Mischungen zu erfassen. Ein Beispiel ist das in Abb. 1 gezeigte dreidimensionale Mischungsmodell.

Das Materialgemisch, eine aus den Einzelkomponenten Wasser, Luft und mineralische Körner bestehende fiktive Bodenprobe wird zwischen den Platten eines Kondensators angeordnet. Das Gemisch setzt man aus einer Vielzahl von Einzelwürfeln zusammen, denen man per Zufallsgenerator und gemäß vorgegebener Volumenanteile der Einzelkomponenten DZ-Werte zuordnet. Mit Hilfe elektromagnetischer Feldberechnung bestimmt man die Kapazität der Anordnung und berechnet daraus die DZ der Mischung. Die mit diesem Modell erzielten Ergebnisse sind im Ver-

gleich zu experimentell erfassten DZ-Werten für einen Sand von der Messwiese des IMK in Abb. 2 aufgetragen.

Diese Messungen wurden mit am IMK entwickelten DZ-Messplätzen durchgeführt (siehe z.B. Abb. 3). Für den Frequenzbereich zwischen 100 MHz und 2 GHz bestehen die Messplätze aus koaxialen Leitungsstrukturen oder Hohlleitern, in die das zu untersuchende Material eingefüllt wird. Die Hochfrequenzersatzschaltbilder der Sonden wurden mit elektromagnetischen Feldberechnungsverfahren bestimmt und geeignete Kalibriermethoden abgeleitet. Mit Netzwerkanalysatoren werden die Reflektions- bzw. Transmissionseigenschaften gemessen und daraus die dielektrischen Materialeigenschaften berechnet.

Die Materialproben können in den Messfassungen temperiert werden. Das Beispiel eines Opalinus-Tons zeigt einen für diese

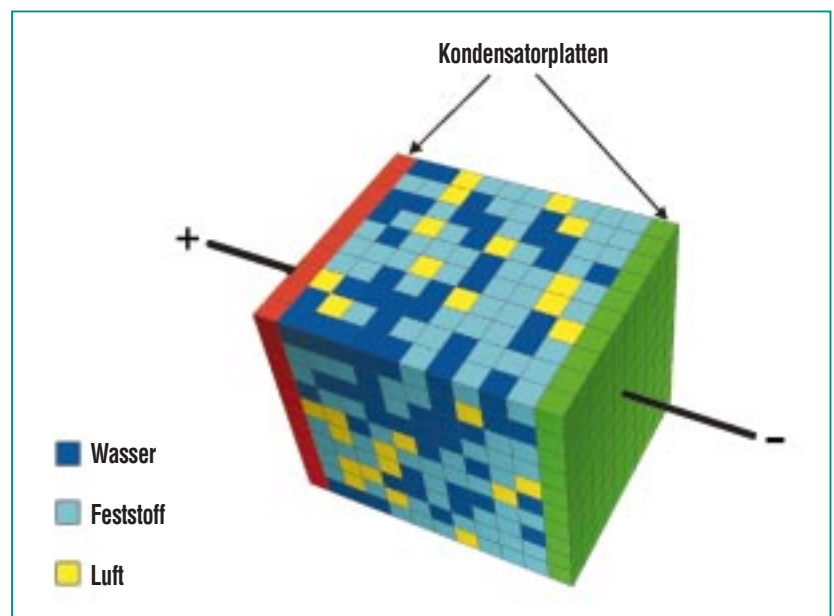
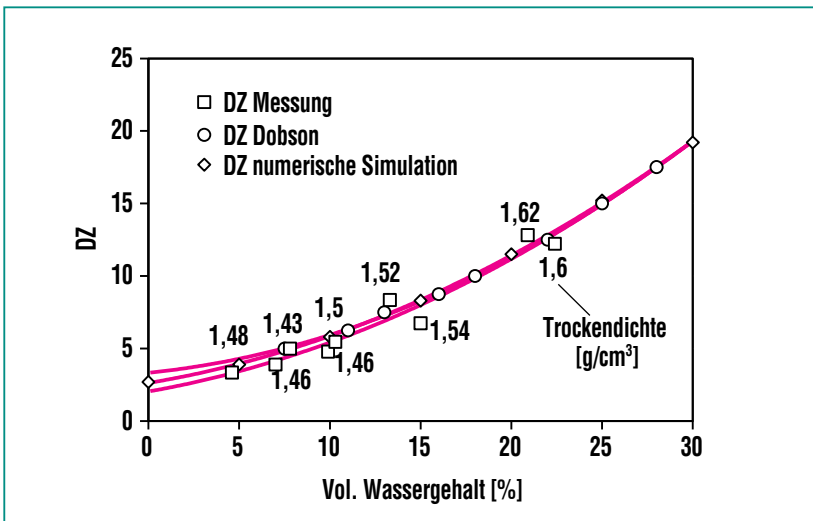


Abb. 1: Dreidimensionales Mischungsmodell.



**Abb. 2: Komplexe DZ von Sand (Messwiese des IMK). Vergleich des Realteils der DZ für die Messung, das Model nach Dobson [3] und die numerische Simulation. Die Schwankungen der Messung sind auf die Probenpräparation zurückzuführen. Die dadurch verursachte Messunsicherheit ist deutlich höher als die des Messplatzes von  $\pm 0,1$  für die DZ.**

Stoffklasse typischen Verlauf der temperatur- und frequenzabhängigen DZ (Abb. 4). Sowohl der Abfall der DZ mit steigender Frequenz als auch der Vorzeichenwechsel des Temperaturkoeffizienten bei etwa 700 MHz kann durch die Überlagerung von Leitfähigkeits- und Relaxationsverhalten des Porenwassers erklärt und modelliert werden.

Bei Materialien mit sehr großer innerer Oberfläche, wie z.B. bei den in der Baustoffindustrie vermehrt eingesetzten Bentoniten muss man noch weitere Effekte berücksichtigen. So sind die in der Materialmatrix eingebetteten Wassermoleküle an den Grenzflächen einer Reihe von bindenden Kräften ausgesetzt, die zu einer Veränderung ihrer dielektrischen Eigenschaften führen [4]. Deshalb wird das als gebunden bezeichnete Wasser in den Mi-

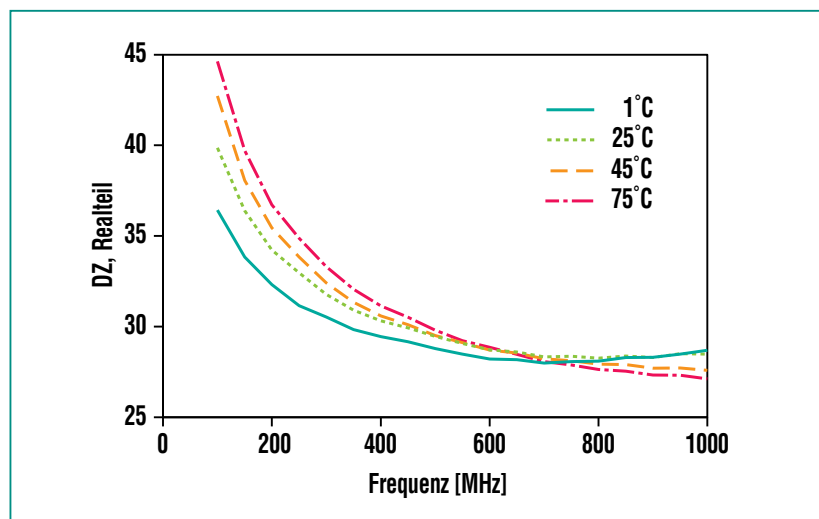
schungsregeln üblicherweise als separate Komponente neben freiem Wasser berücksichtigt.

Die Kenntnis der Abhängigkeit der DZ eines Materials von Was-



**Abb. 3: Messplatz zur Bestimmung von dielektrischen Materialeigenschaften.**

sergehalt, Dichte, Leitfähigkeit, Frequenz, Temperatur usw. ist die Voraussetzung zur Lösung einer Feuchtemessaufgabe. Darüber hinaus müssen geeignete Methoden entwickelt werden, um die DZ des Materials nicht nur mit Messplätzen im Labor, sondern auch unter Feldbedingungen bestimmen zu können. Hierbei ergeben sich eine Reihe zusätzlicher anwendungsspezifischer Randbedingungen und Anforderungen, die sich in den folgenden Beispielen der am IMK entwickelten Sensoren widerspiegeln.



**Abb. 4: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der DZ von Opalinus-Ton aus dem Felslabor Mont Terri (Schweiz) der NAGRA (Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle).**

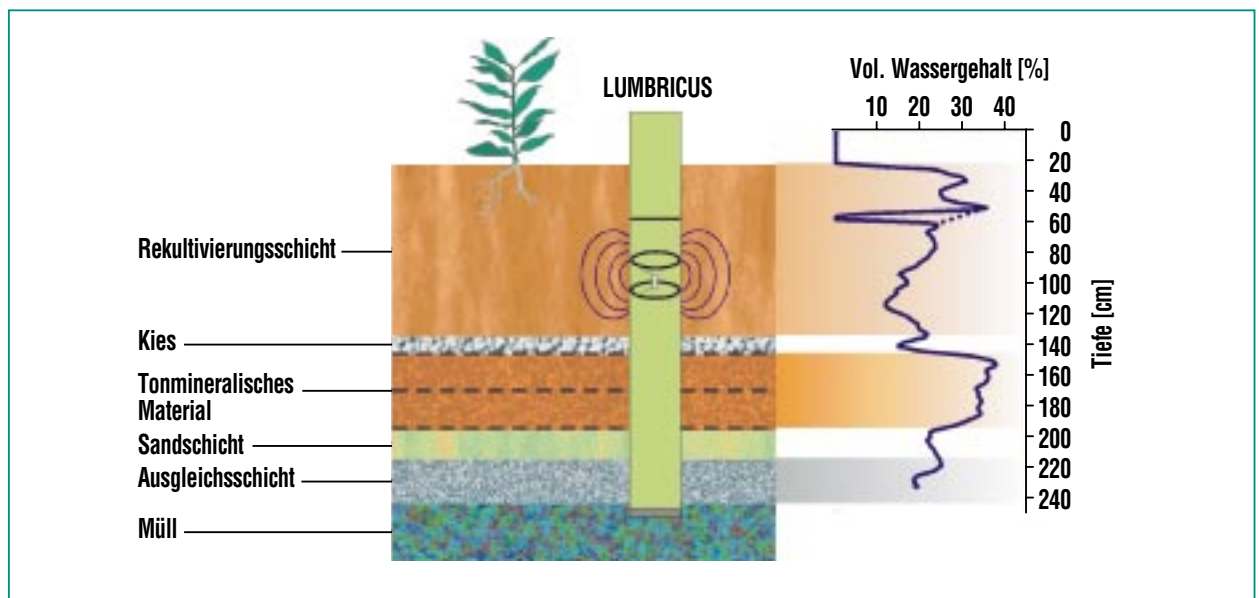


Abb. 5: Bodenfeuchtesensor LUMBRICUS, Messung des Wassergehaltsprofils in den verschiedenen Lagen einer Deponieabdichtung.

### Bodenfeuchtesensor LUMBRICUS

Für meteorologische und hydrologische Anwendungen wurde ein Verfahren und Sensor zur zerstörungsfreien Profilmessung der Bodenfeuchte entwickelt. Da-



Abb. 6: Befüllung des Glasfaserrohrs mit flüssigem Stickstoff zum Ausfrieren des umliegenden Bodens.

mit kann der vertikale Wassertransport im Boden und die zur Verdunstung verfügbare Wassermenge verfolgt werden. Der Sensor besteht aus einem Glasfaserrohr, das in den Boden eingesetzt wird und in dem sich eine Antenne (Resonator) auf- und abbewegt (Abb. 5). Eine besondere Einbringtechnik für das Glasfaserrohr minimiert die Störung des natürlichen Bodengefüges.

Das elektrische Feld der Antenne reicht durch die Rohrwandung in den umliegenden Boden und wird durch dessen dielektrische Eigenschaften beeinflusst. Dies äußert sich in einer Verschiebung der Resonanzfrequenz sowie Änderungen in der Resonanztiefe und -breite. Aus den Resonanzkurven kann auf die DZ des umgebenden Bodens und über die Mischungsregeln auf den Wassergehalt geschlossen werden. Zur Erfassung von

Bodendichteschwankungen und unterschiedlichen Mineralstoffeigenschaften wird die DZ sowohl im ungefrorenen als auch einmal im gefrorenen Zustand des Bodens bestimmt. Zum Gefrieren füllt man flüssigen Stickstoff in das Glasfaserrohr (Abb. 6). Im umliegenden Boden ändert sich dabei nur die DZ des Wassers (80) zu der von Eis (3,2). Wegen der Eisausdehnung steigt dabei die Porensättigung. Die DZ-Werte der mineralischen Bodenkörner und der Porenluft bleiben durch die Temperaturänderung weitgehend unbeeinflusst. Eine Differenzbildung ermöglicht deshalb eine dichte- und bodenparameterunabhängige Feuchtemessung im Feld ohne vorherige Laborkalibrierung.

Das Messverfahren wurde im Rahmen eines Technologietransfer-Projekts mit der Fa. Meteolabor AG (Wetzikon, Schweiz) zu einem Gerät weiterentwickelt,

mit dem man Wassergehaltsprofile im automatisierten Feldbetrieb aufzeichnen kann [5]. Die Messgenauigkeit beträgt etwa  $\pm 1\%$  im absoluten volumetrischen Wassergehalt bei einer vertikalen Auflösung von 3 cm und einer Rohrlänge von bis zu 2,5 m.

### Großflächiger Feuchtesensor TAUPE

Der Feuchtesensor TAUPE wurde für die großflächige Bestimmung von Wassergehaltsverteilungen in horizontalen Bodenschichten entwickelt [6]. Aufgrund der räumlichen Variabilität der Bodenfeuchte ist man sowohl an repräsentativen Feldmittelwerten als auch an der Lokalisierung trockener und feuchter Zonen interessiert. Ein Anwendungsbeispiel ist die Überwachung von Mülldeponien, für die gesetzliche Vorgaben ein regelmäßig kontrolliertes Abdichtungsbauwerk vorsehen (siehe Technische Anleitung zur Behandlung von Siedlungsabfällen TA-Si). Mülldeponien werden deshalb in vielen Fällen mit tonmineralischen Oberflächenabdichtungen versehen, um ein Auswaschen der im Müllkörper befindlichen Schadstoffe durch Regenwasser zu verhindern und dadurch das Grundwasser vor Verunreinigungen zu schützen. Die Dichtschichten sollen eine Wassersperre bilden und dabei erwarteten Setzungen der Deponie folgen. Um dies zu gewährleisten, darf sich der Wassergehalt in den zur Abdichtung eingesetzten tonmineralischen Materialien nur innerhalb einer engen Bandbreite von etwa 5% bezogen auf den absoluten volu-

metrischen Wassergehalt bewegen. Besonders gefährlich ist eine Austrocknung, die zu Schrumpfrissen, einem starken Anstieg der hydraulischen Leitfähigkeit und dadurch zu einem Versagen der Abdichtung führen kann. Die bisher übliche Kontrolle mittels Sickerwasserbrunnen signalisiert Schäden zu spät und erlaubt keine Ortung der Versagensstelle. Aus diesem Grund wurde der Feuchtesensor TAUPE entwickelt, mit dem man die Wassergehaltsänderungen und dadurch den Zustand der tonmineralischen Abdichtungsschicht kontrollieren kann. Der Wassergehalt bzw. die Austrocknung in der Abdichtungsschicht wird mit einer Genauigkeit von  $\pm 1,5\%$  bei einer Ortsauflösung von ca. 5 m bestimmt. Bei einem kontinuierlichen Monitoring kann man die Entwicklung einer Gefährdung frühzeitig beurteilen. Reparaturen von Schadstellen sind dadurch kleinräumig und kostensparend möglich.

Das Feuchtemesssystem TAUPE besteht aus feuchteempfindlichen Kabelnetzwerken als Sensoren, die während des Baus der Abdichtung in die zu untersuchenden Schichten eingelegt werden (Abb. 7).

Bei den Sensorkabeln handelt es sich um Flachbandleitungen. Das elektromagnetische Feld der Kabel und die dazugehörigen Wellenausbreitungseigenschaften werden durch die DZ des umgebenden Bodens beeinflusst. Diese DZ kann mit Hilfe von Laufzeit- und Phasenmessungen bestimmt und über eine Kalibrierfunktion der Wassergehalt für jeden Teilbereich der Abdichtung angegeben werden [7]. Die vom Land Baden-Württemberg geförderte Demonstrationsanlage auf der Mülldeponie Karlsruhe-West ist seit 3 Jahren in Betrieb und kann von Interessenten besichtigt werden. Im Rahmen eines Folgeprojektes wird derzeit an der Erweiterung des Messverfahrens



**Abb. 7: Verlegung des Kabelnetzwerks auf der Mülldeponie Karlsruhe-West. Die weißen Flachbandleitungen werden kreuzförmig über die zu überwachende Fläche gelegt. Danach erfolgt eine Abdeckung mit einem Geotextil.**

gearbeitet, um auch Wassersperren aus Kunststoffdichtungsbahnen überwachen zu können. Eine weitere Anwendung ist die Untersuchung der Langzeitfunktionsfähigkeit von Dränagematten, die im Tiefbau eingesetzt werden. Mit dem Feuchtesensor Taupe wird dazu auf zwei Mülldeponien in Bochum und Magdeburg der Wassertransport im Boden über der Dränage erfasst. Ein Trend in der Bautechnik ist die Verwendung von Verbundwerkstoffen, wie z.B. geosynthetischen Bentonitmatten als Abdichtungsmaterial. Bisher gibt es jedoch nur wenige Erkenntnisse über deren Langzeitverhalten unter realen Bedingungen. Im Rahmen einer Kooperation mit der Fa. Naue Fasertechnik wurden 6 Großlysimeter mit modifizierten TAUPE-Sensoren bestückt. Seit 2 Jahren wird damit der Wasserhaushalt und die saisonale Austrocknung bzw. Durchfeuchtung der Bentonitmatten überwacht. Die Schwierigkeit bestand darin, das Messvolumen der Sensoren durch eine geeignete elektromagnetische Abschirmung auf die nur 8 mm dicken Bentonitmatten, unabhängig von den darüber- und darunterliegenden Materialien zu begrenzen.

### Schneefeuchtebestimmung

Ein weiteres Beispiel für die Notwendigkeit einer großflächigen Wassergehaltsbestimmung ist die Schneefeuchtemessung. Schneedecken weisen je nach Durchfeuchtungsgrad eine starke räumliche Variabilität des Wassergehalts auf. Aufgrund der klei-

nen Messvolumina ermöglichen die bisher bekannten In-situ-Messgeräte keine ausreichende Mittelung über die natürlichen Inhomogenitäten. Deshalb wurde ein neues Messverfahren entwickelt, mit dem man über die räumlichen Feuchteschwankungen integrieren und ihre zeitlichen Veränderungen beobachten kann [8]. Dazu werden in den zu untersuchenden Gebieten Sensoren mit Längen von 40 m und mehr ausgespannt und eingeschneit (siehe Abb. 8).

Die Ausbreitungseigenschaften elektromagnetischer Wellen entlang der Sensorkabel werden durch die DZ des umgebenden Schnees beeinflusst. Mit Hilfe hochfrequenter Laufzeitmessungen und einer zusätzlichen niederfrequenten Impedanzanalyse kann der Wassergehalt und die Dichte der Schneedecke in diskreten Höhenstufen bestimmt werden. Aus der Messung des Durchgangswiderstands der verwendeten Kupferleiter wird gleichzeitig die Schneetemperatur bestimmt. Trotz einer rein-

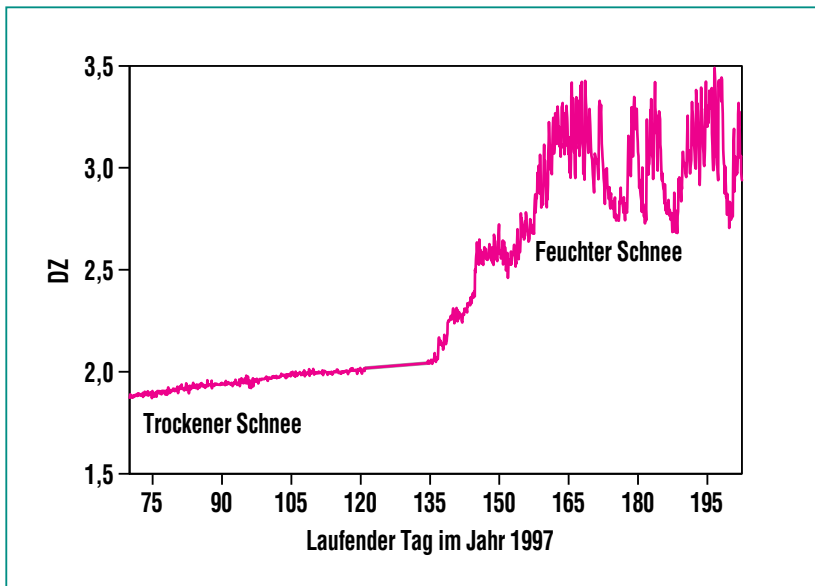
weißen und deckenden Einfärbung der Sensorkabel kann es nach längerer Sonneneinstrahlung zu einer Erwärmung und einer selektiven Schneeschmelze in der Kabelumgebung kommen. Durch Verwendung von Mehrleiterkabeln mit abgestufter Eindringtiefe des elektromagnetischen Feldes bzw. unterschiedlich großen Messvolumina können diese Luftspalteffekte erfasst und korrigiert werden [9].

Ein typischer zeitlicher Verlauf der hochfrequenten DZ wie er auf dem Plaine-Morte-Gletscher in der Schweiz gemessen wurde ist in Abb. 9 gezeigt.

Man kann deutlich zwischen der Trockenschnee- und der Feuchtschneephase unterscheiden. Erstere zeichnet sich durch einen stetigen Anstieg der DZ aufgrund von Setzungsprozessen und der damit verbundenen Dichteerhöhung aus. Im Gegensatz zur Trockenschneephase weisen die Feuchtschneezeiten starke Schwankungen auf höherem DZ-Niveau auf. Eine genauere und



**Abb. 8: Ansicht der Schneefeuchtemesskabel kurz nach dem Aufbau (Plaine-Morte-Gletscher, Schweiz). Durch die winterlichen Schneefälle werden die Kabel vollständig eingeschneit.**



**Abb. 9: Zeitlicher Verlauf der hochfrequenten DZ an einem Schneefeuchtemesskabel auf dem Gletscher Plaine Morte, Schweiz.**

zeitlich hoch aufgelöste Analyse zeigte den Zusammenhang mit dem Wettergeschehen. Positive Strahlungsbilanz und Lufttemperaturen über dem Gefrierpunkt sind eng mit den Schneefeuchtevariationen korreliert. In einer Zusammenarbeit mit dem Institut für Physische Geographie der Universität Freiburg wurde das Messsystem auch für die Klimaforschung auf der antarktischen Halbinsel eingesetzt. Im Vordergrund stand dabei die Kalibrierung von Satellitendaten anhand von In-situ-Messungen der Schneefeuchte.

### Zusammenfassung

In der elektrophysikalischen Aquametrie werden Verfahren zur Bestimmung des Wassergehalts in Gemischen mit dielektrischen Methoden entwickelt. Dazu untersucht man die Abhängigkeit der Material-DZ von verschiedenen Parametern wie

Wassergehalt, Dichte, Leitfähigkeit, Frequenz und Temperatur. Für diese Aufgabe werden Messplätze entwickelt und Modelle zur Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften aufgestellt. Die Ergebnisse sind Grundlage für neue Feuchtemessverfahren, die anhand anwendungsorientierter Beispiele dargestellt wurden. Mit dem Bodenfeuchtesensor LUMBRICUS lassen sich Wassergehaltsprofile mit 3 cm Auflösung bis zu einer Tiefe von 2,5 m ermitteln. Der großflächige Feuchtesensor TAUPE wurde für Bestimmung der Wasserverteilung in horizontalen Bodenschichten entwickelt und ist als Kontrollsystem auf mehreren Mülldeponien im Einsatz. Die Arbeiten über Schneefeuchtemessverfahren zeigen, wie man die Änderungen der Schneedeckeneigenschaften kontinuierlich über lange Zeiträume erfassen kann.

### Ausblick

Die Forschungsaktivitäten in der elektrophysikalischen Aquametrie werden durch eine Reihe von anwendungsorientierten Projekten geprägt. So wird im Rahmen eines BW-Plus-Projektes der Feuchtesensor Taupe als Kontrollsystem für Deponieabdichtungen mit Kunststoffdichtungsbahn ertüchtigt. Ein weiteres BW-Plus-Projekt befasst sich mit der Feuchtemessung in Biofiltern zur Abgasreinigung. Zur Einstellung einer optimalen Schadstoffreduktion soll dort die Filterfeuchte geregelt werden. In einem anderen Projekt zu Verschlussbauwerken im Bergbau wird eine Sensorik entwickelt, mit der man den Wassertransport durch Bentonitsperren messen kann. Das Messsystem muss dabei für extreme Drücke und hohe elektrische Leitfähigkeit ausgelegt werden. In Vorbereitung befindet sich das EU-Projekt SNOWPOWER. Durch die Entwicklung und den Einsatz neuer Schneefeuchtemesssysteme zusammen mit Fernerkundungsdaten und hydrologischen Modellen soll die Zuflussprognose für Wasserkraftwerke verbessert und der wirtschaftliche Vorteil demonstriert werden. Parallel zur dieser anwendungsorientierten Forschung sind Grundlagenuntersuchungen zu dielektrischen Materialeigenschaften und Messverfahren notwendig. Innerhalb des als „Subsurface Sensing“ bezeichneten Forschungsgebietes wurde dabei die elektrophysikalische Aquametrie als neue Disziplin eingeführt [10].

## Literatur

- [1] G. Scholz,  
*Metrologische Aspekte der Feuchtemessung in festen Stoffen*,  
*Proc. 9. Feuchtetag, Weimar, 17.-18.9.1997*
- [2] K. Kupfer,  
*Materialfeuchtemessung: Grundlagen, Messverfahren, Applikationen, Normen*,  
*Expert Verlag, 1997*
- [3] M. C. Dobson, F. T. Ulaby, M. T. Hallikainen, M. A. El-Rayes,  
*Microwave Dielectric Behaviour of Wet Soil – Part II: Dielectric Mixing Models*,  
*IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing 23 (1985) 35-46*
- [4] A. Brandelik, G. Krafft,  
*in "Electromagnetic Wave Interaction with Water-containing Materials"*,  
*A. Kraszewski (ed.), IEEE Press, Piscataway (1996), 101-110*
- [5] C. Hübner,  
*Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6329*,  
*Forschungszentrum Karlsruhe (1999)*
- [6] A. Brandelik, C. Hübner, R. Schuhmann,  
*(1996), Feuchtesensor für ausgedehnte Schichten*,  
*Deutsches Patent Nr. 19501196.*
- [7] C. Hübner, A. Brandelik,  
*in "Sensors Update Vol. 7"*,  
*H. Baltes, W. Göpel, J. Hesse (ed.s)*,  
*Wiley-VCH, Weinheim (2000), 317-340*
- [8] A. Brandelik, C. Hübner,  
*(1997), Verfahren zur Bestimmung des volumetrischen Flüssigwassergehalts und der Dichte von Schnee und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens*,  
*Deutsches Patent Nr. 19755052.*
- [9] C. Hübner, A. Brandelik, G. Döpke, S. Wunderle, F. Rau, F. Weber,  
*A New Method for Snow Moisture Sensing*,  
*Proc. EARSeL Workshop Remote Sensing of land Ice and Snow*,  
*Freiburg, 17.-18.4.1997*
- [10] A. Brandelik, C. Hübner,  
*Subsurface Sensing, Subsurface Aquametry, Subsurface Sensing Technologies and Applications*,  
*Kluwer Academic/Plenum Publishers, Vol.1, No. 4, (2001) 365-376,*



# Wechselwirkung zwischen Wasser und Reststoffen der Abfallverbrennung

J. Vehlow, B. Bergfeldt, H. Geisert, ITC

## Problemstellung

Bei der Bewertung der Nachhaltigkeit verschiedener Konzepte im Bereich der Abfallwirtschaft ist zu klären, welche Qualitätskriterien geeignet sind, einen festen Reststoff als „inert“ zu charakterisieren, ihm also zu attestieren, dass er bei Ablagerung oder Verwertung keine negativen Auswirkungen auf die Umwelt hat. Unter negativen Auswirkungen ist in erster Linie zu verstehen, dass bei Zutritt von Wasser toxische Komponenten herauslösbar sind. Die übliche Forderung an solche Reststoffe lautet daher, dass sie „steinähnlich“ sein müssen.

Wodurch aber zeichnet sich ein Stein aus? Er ist biologisch nicht abbaubar, enthält also (fast) keine organischen Anteile. Außerdem gibt er an seine Umgebung (fast) keine schädlichen Stoffe in Form von Salzen oder Schwermetallen ab. Daraus wird häufig abgeleitet, dass solche unerwünschten Komponenten aus Reststoffen sicher zu entfernen sind, bevor diese abgelagert oder aber verwertet werden dürfen. Eine Konsequenz derartiger Anforderungen wäre, dass Rostaschen aus der Abfallverbrennung in ihren Inhaltstoffen annähernd mit natürlichem Gestein übereinstimmen müssten. Im Hinblick auf den Restgehalt an Kohlenstoff lässt sich durch geeignete Verbrennungsführung ein ausreichend guter Ausbrand erreichen. Aber schon die Verflüchtigung von Chlor wird nicht immer in einem solchen Ausmaß gelingen, dass keine leichtlöslichen Alkali- und Erdalkalimetallchloride in den festen Reststoffen zurückbleiben.

Noch deutlich schwieriger ist das Problem der Entfernung von Schwermetallen zu lösen, deren Toxizität die von löslichen Salzen im Allgemeinen weit übersteigt. Nur das leichtflüchtige Quecksilber wird nahezu vollständig im Brennraum einer Abfallverbrennungsanlage aus dem Gutbett ausgetrieben; alle anderen Schwermetalle bleiben in erheblichen Anteilen in den Rostaschen zurück. Die Erhöhung der Gutbetttemperaturen (z.B. bis zur Schmelze) und die Zugabe von Verflüchtigungspromotoren reduzieren zwar den Restanteil, erfordern aber einen erheblichen Aufwand an Energie, gehen ferner mit einem größeren Korrosionsrisiko einher und ziehen damit eine erhebliche Kostenerhöhung nach sich.

Eine andere Definition der „Steinähnlichkeit“ geht nicht von den Inhaltsstoffen aus, sondern von deren Auswirkung auf die Umwelt [1, 2]. Schließlich ist nicht die Konzentration eines Schwermetalls in einer silikatischen oder oxidischen Matrix gefährlich, sondern der in ein wässriges Medium übertretende und letztendlich das Grundwasser kontaminierende bzw. von Pflanzen aufgenommene Anteil dieses Metalls. Die Frage ist daher, ob es gelingt, Schwermetalle durch geeignete Prozessführung – wie gutes Sintern – dauerhaft in den Rostaschen zu fixieren und damit deren Eintritt in die Umwelt wenn schon nicht gänzlich zu vermeiden so doch zu kontrollieren. Um die Argumente für den einen oder anderen Lösungsweg abwägen zu können, sollen im Folgenden die grundlegenden physikalisch-chemischen Prozesse beim Kon-

takt eines festen Reststoffs mit Wasser betrachtet werden. Dabei ist vor allem der Frage nachzugehen, wie es gelingen kann, aus relativ kurzzeitigen Labortests verlässliche Aussagen über das Langzeitverhalten unter natürlichen Bedingungen abzuleiten.

## Das heterogene Multi-komponenten-Elutions-System

Die entscheidende Größe für die Beurteilung der Auswirkung eines Stoffes auf die Umwelt in wässriger Umgebung ist dessen Auslaugbarkeit oder Elution, besonders im Hinblick auf die Freisetzung von Schwermetallen. Die Elution eines Schwermetalls ist ein komplexer und stoffspezifischer Prozess, der von einer Reihe von Parametern abhängt:

- Matrix des Feststoffs, wobei sowohl dessen chemische und mineralogische Speziation als auch seine physikalischen Eigenschaften (z.B. Kornspektrum, Oberflächen-Volumen-Verhältnis, Dichte, Porosität) von Bedeutung sind,
- Bindungsform des Schwermetalls in der Matrix, die im Allgemeinen den für eine Elution maximal verfügbaren Anteil bestimmt,
- Zusammensetzung des mit dem Reststoff in Kontakt stehenden wässrigen Mediums, insbesondere sein pH-Wert,
- Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis, Temperatur, und Art des Kontaktes (z.B. ruhendes oder strömendes Medium).

Je nach gegebenem Szenario wird der eine oder andere Parameter von größerer Bedeutung sein. So ist bei der offenen Ablagerung von Rostaschen auf einer Deponie im oberen Bereich der Ablagerung mit dem Zutritt sauren Regenwassers zu rechnen, während im unterem Teil das Rostaschehaufwerk von Sickerwasser mit eventuell hohen Salzfrachten durchströmt wird oder von diesem umgeben ist. Ganz andere Verhältnisse liegen beim Einsatz behandelter Rostaschen als Tragschicht unter einer Asphaltstraße vor. Will man also belastbare Aussagen für verschiedene Reststoffe unter verschiedenen Bedingungen ermitteln, so wird ein einzelner Test wohl kaum genügen. Es wird vielmehr notwendig sein, zunächst die wesentlichen Kenngrößen herauszufinden, die die Elution kontrollieren und anschließend Testverfahren und Testbedingungen zu definieren, mit denen diese Kenngrößen zuverlässig gemessen werden können. Schließlich sind Verfahren zu entwickeln, die es gestatten, aus im Regelfall in kurzzeitigen Labortests gewonnenen Erkenntnissen Hinweise für die Langzeitwirkung unter realen Bedingungen abzuleiten.

### Diffusion als physikalische Kontrollgröße

Zunächst sollen die Grundvorgänge der Elution in vereinfachten Systemen betrachtet werden. So läuft die Elution eines Metalls, das als Spezies  $M_{\text{fixiert}}$  in einem homogenen Feststoff homogen eingebunden ist, in verschiedenen Schritten ab. Beim ersten Kontakt eines Eluenten (z.B.

Wasser oder eine in Wasser gelöste Komponente) mit der Oberfläche des Feststoffs wird die an der Oberfläche vorliegende Spezies  $M_{\text{fixiert}}$  in eine lösliche Verbindung  $M_{\text{eluiert}}$  umgewandelt. Diese wird von der Oberfläche abgelöst und in das Elutionsmedium überführt. Zwischen Kornoberfläche und homogener Flüssigkeit bildet sich eine Grenzschicht aus, die den Abtransport des gelösten Metalls in das Innere des flüssigen Eluenten kaum behindert. Dieser primäre Vorgang läuft im Allgemeinen sehr schnell ab und kann als eine Art Abwaschen oder Ablösung von der Oberfläche aufgefasst werden.

Nach kurzer Zeit ist die Spezies  $M_{\text{fixiert}}$  von der Feststoffoberfläche entfernt. Die Elution geht weiter, indem der Eluent in den Feststoff eindiffundiert, dort das Metall aus seiner Bindung im Festkörper herauslöst und in die lösliche

Form  $M_{\text{eluiert}}$  umwandelt, die dann wiederum per Diffusion durch die bereits eluierte Randzone des Korns in Richtung flüssiges Medium wandert. In diesem Stadium bestimmt die Diffusion im Feststoff die Elutionsgeschwindigkeit. In der eluierten Randzone des Festkörpers bildet sich ein Konzentrationsprofil sowohl des Eluenten als auch – in umgekehrter Richtung – der löslichen Metallspezies aus. Im Allgemeinen wird dabei die Diffusionsgeschwindigkeit des Eluenten wegen seines geringeren Molvolumens größer sein als die Diffusionsgeschwindigkeit der gebildeten Metallspezies, die damit letztendlich den Fortschritt der Elution bestimmt. In der Abb. 1 sind diese Vorgänge in Anlehnung an Hinsefeld [3] schematisch für einen Feststoff mit ebener Oberfläche dargestellt.

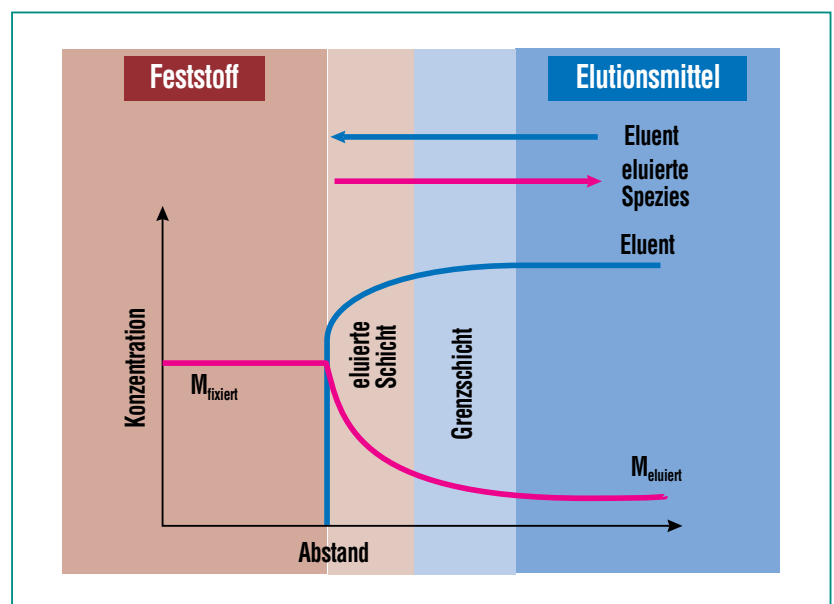


Abb. 1: Schematische Darstellung der Elution eines Metalls M aus einem Festkörper in fortgeschrittenem Stadium (eine Randschicht des Festkörpers ist bereits an M verarmt).

Die Diffusion im Feststoff wird durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben, das besagt, dass der räumliche Fortschritt einer bestimmten Konzentrationsfront mit der Wurzel der dafür benötigten Zeit korreliert. Unter der Voraussetzung, dass ein Element gleichmäßig im Feststoff verteilt ist, die Oberfläche eben und unendlich ist, die Gesamtmenge des Elements während des Tests nicht nennenswert verringert wird, die Konzentration dieses Elements an der Fläche, an der die Elution stattfindet, konstant bleibt, im Eluenten immer eine stark verdünnte Lösung des Elements vorliegt, also ein konstantes Konzentrationsprofil aufrecht erhalten bleibt, und die Matrix des Feststoffs sich nicht verändert, kann mit einer von Crank [4] veröffentlichten Lösung der Fickschen Differentialgleichung für den eindimensionalen Fall der effektive Diffusionskoeffizient dieses Elements berechnet werden:

$$D_i = \frac{\pi M_i^2}{4t(c_0\rho)^2}$$

$D_i$  : scheinbarer Diffusionskoeffizient der Komponente  $i$  ( $m^2/s$ )

$M_i$  : eluierte Masse der Komponente  $i$  ( $mg/m^2$ )

$C_{o,i}$  : für die Elution verfügbare Masse der Komponente  $i$  ( $mg/kg$ )

$\rho$  : Dichte des Festkörpers ( $kg/m^3$ )

$t$  : Kontaktzeit in der Elutionsperiode (s)

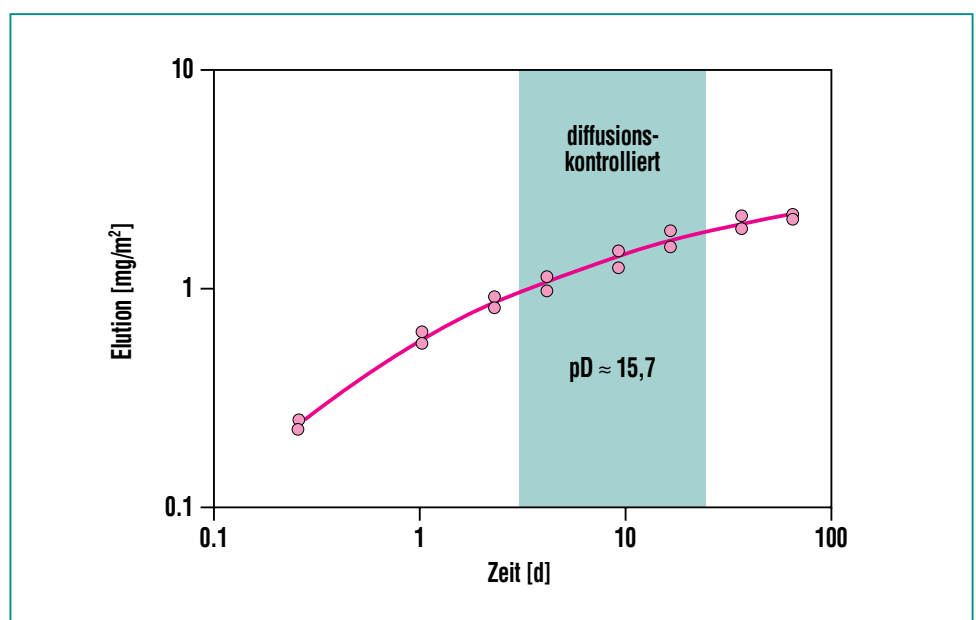
Diese Art der Betrachtung geht davon aus, dass die Matrix des

Feststoffkorns vom Eluenten nicht angegriffen wird. In der Realität findet aber immer auch eine Veränderung und in mehr oder weniger großem Ausmaß auch eine Auflösung der Matrix statt. Somit ist davon auszugehen, dass im Verlaufe des Elutionsprozesses eine Überlagerung von Ablösung, diffusionsbestimmter Elution und Auflösung der Matrix stattfindet.

Der sogenannte holländische Tanklaugungstest [5] gibt Aufschluss, welche Prozesse die Elution einzelner Metalle kontrollieren und erlaubt im Falle einer Diffusionskontrolle des Elutionsprozesses die Bestimmung effektiver Diffusionskoeffizienten. Dazu wird ein Formkörper in eine ruhende Lösung (mit Salpetersäure auf  $pH=4$  angesäuertes destilliertes Wasser) gebracht, aus der in

quadratisch wachsenden Zeitabständen Proben entnommen und analysiert werden. Trägt man in einem doppelt logarithmischen Diagramm die auf die Festkörperoberfläche bezogenen kumulierten Elutionsergebnisse – in  $mg/m^2$  – logarithmisch über dem Logarithmus der Elutionszeit auf, so kann aus dem Bereich der Kurve, in dem der Anstieg etwa 0,5 beträgt, ein effektiver Diffusionskoeffizient nach der oben angegebenen Formel berechnet werden.

Als Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Elution ist in Abb. 2 die Auslaugung von Zink aus gesinterten Pellets des im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelten 3R-Prozesses zur Inertisierung von Filterstäuben [6] dargestellt. Aufgetragen ist die durch die Oberfläche ausgetretene kumulierte Zinkmenge als



**Abb. 2:** Elution von Zn aus gesinterten 3R-Produkten als Funktion der Zeit (Ergebnisse des holländischen Tanklaugungstests). Der aus dem Anstieg der Kurve im diffusionskontrollierten Bereich errechnete scheinbare Diffusionskoeffizient ist als pD-Wert (negativer dekadischer Logarithmus) angegeben.

Funktion der Elutionszeit [7]. Aus dem farblich hinterlegten Bereich der Kurve, in dem der Anstieg Werte zwischen 0,35 und 0,65 aufweist, lässt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient von  $2 \cdot 10^{-16}$  m<sup>2</sup>/s bestimmen. Üblich ist die Angabe des negativen dekadischen Logarithmus des Diffusionskoeffizienten, der pD-Wert genannt wird und der in der Abbildung vermerkt ist. Der ermittelte Wert ist typisch für eine Reihe von Schwermetallen in stabilisierten Reststoffen der Abfallverbrennung.

### Die Bedeutung chemischer Gleichgewichte

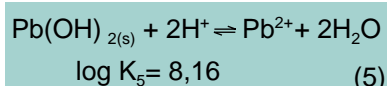
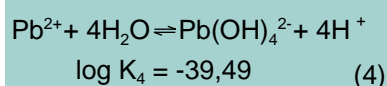
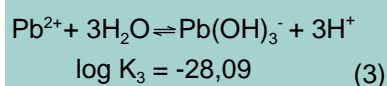
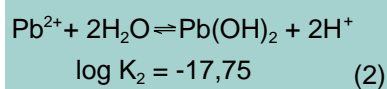
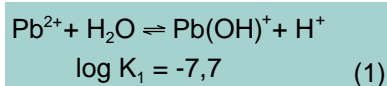
Die obige Beschreibung der physikalischen Grundlagen des Elutionsprozesses lässt eventuelle chemische Reaktionen unberücksichtigt und geht davon aus, dass der Übergang des in der Matrix fixierten Metalls in eine eluierbare Form schnell abläuft und die Elutionsgeschwindigkeit hauptsächlich durch die Diffusion im Feststoff bestimmt ist. Diese Betrachtungsweise liefert für etliche einfache Systeme, z.B. für die Elution von Alkalihalogeniden aus Rostaschen der Abfallverbrennung, ausreichend gute Ergebnisse.

Im Falle der Elution von Schwermetallen sind allerdings auch die chemischen und physikalisch-chemischen Interaktionen zwischen den einzelnen Komponenten des Elutionssystems zu berücksichtigen:

- chemische Gleichgewichte und Löslichkeitsprodukte gebildeter Verbindungen im Eluat,

- Sorptions- und Desorptions-Gleichgewichte,
- Komplexierungsreaktionen,
- Reaktionen des Eluenten oder der im Eluat vorliegenden Verbindungen mit der Matrix (Auflösung oder Alteration),
- sowie schließlich der Einfluss des pH-Werts auf die oben angeführten Effekte.

Von überragender Bedeutung für das Verständnis der Elution von Schwermetallen ist der letztgenannte Parameter. Praktisch alle in wässriger Lösung als Kationen vorliegenden Schwermetalle bilden im schwach alkalischen Bereich schwerlösliche Hydroxide oder Oxidhydrate. Bei der Modellierung von Gleichgewichtszuständen der Elution sind daher alle in wässriger Lösung möglicherweise auftretenden Schwermetallspezies und die zugehörigen Gleichgewichte zu erfassen. Als Beispiel sei das einfache Elutionssystem festes Pb(OH)<sub>2</sub> (gekennzeichnet durch das Suffix s) und Wasser näher betrachtet. Dieses System wird durch die folgenden fünf Gleichgewichtsreaktionen beschrieben:

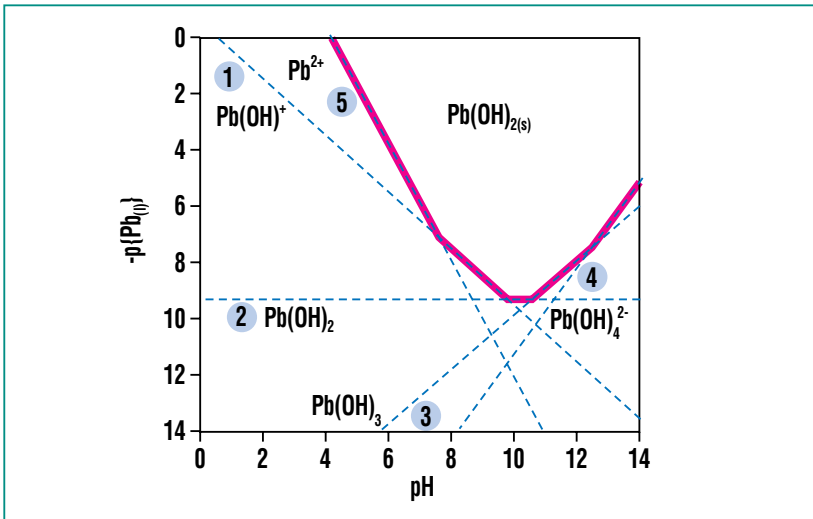


Kombiniert man z.B. die Beziehungen (1) und (5) so erhält man nach Umformung für den Logarithmus der Konzentration des Pb(OH)<sup>+</sup>

$$\log c(\text{Pb}(\text{OH})^+) = 0,46 - \text{pH}$$

Diese Abhängigkeit der Konzentration vom pH-Wert ist als Gerade 1 in Abb. 3 eingezeichnet. Weitere Kombinationen können aus dem obigen Gleichungssystem entnommen werden. Die Resultierende aller dieser Geraden – in Abb. 3 in roter Farbe gekennzeichnet – stellt die Löslichkeitskurve für festes Pb(OH)<sub>2</sub> dar. Es zeigt sich ein ausgeprägtes Löslichkeitsminimum bei einem pH-Wert um 10. Sowohl bei steigendem wie auch bei sinkendem pH-Wert steigt die Löslichkeit stark an. Die verschiedenen Pb-Spezies, mit denen das unlösliche Pb(OH)<sub>2</sub> bei steigendem pH-Wert nacheinander im Gleichgewicht steht, sind die Komponenten Pb<sup>2+</sup>, Pb(OH)<sup>+</sup>, Pb(OH)<sub>2</sub>, Pb(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> und Pb(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Im Falle der numerischen Simulation der Elution von Pb in einem realen System sind weitere Reaktionen, z.B. die Bildung von Carbonaten, Sulfaten oder Chloriden zu berücksichtigen. Für eine ausführliche Beschreibung des komplexen Elutionsverhaltens von Pb in Rostaschen sei auf Spezialliteratur hingewiesen [1]. In allen Fällen aber zeigt sich das grundsätzlich gleiche Verhalten mit einem Löslichkeitsminimum im pH-Bereich um 10-11 und die ausgeprägte Amphoterie mit einem steilen Löslichkeitsanstieg bei hohen pH-Werten.



**Abb. 3: Löslichkeitskurve für  $Pb(OH)_2$  in Wasser. Für die einzelnen Gleichgewichtskurven sind die entsprechenden Pb-Komponenten angegeben.**

### Testprinzipien zur Elutionsmessung

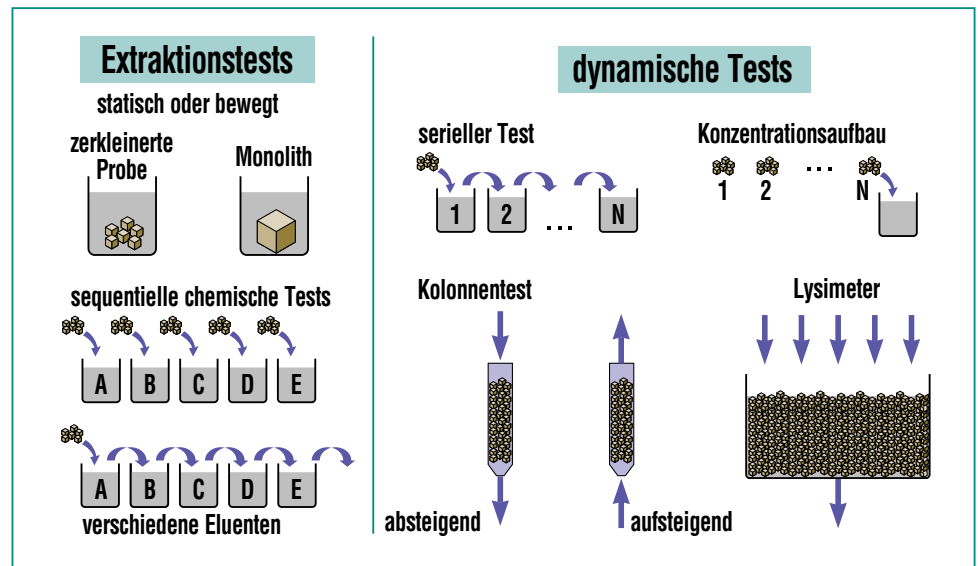
Da die Elution bzw. die Elutionsstabilität eine der entscheidenden Größen für die Verwertbarkeit oder die Art der Ablagerung von Reststoffen aus der Abfallverbrennung ist, sind zur Untersuchung der Elution zahlreiche unterschiedliche Testverfahren entwickelt worden. Sie lassen sich unterteilen in Extraktionstests zur Bestimmung von Gleichgewichtszuständen und in dynamische Tests, die den zeitlichen Ablauf der Elution beschreiben. Unter diesen beiden Kategorien ist in Abb. 4 eine Reihe verschiedener Testprinzipien zusammengestellt.

Die Extraktionstests gehen von der Voraussetzung aus, dass zum Ende des Tests ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Analysiert man das flüssige Medium in bestimmten Intervallen vor Erreichung des Gleichgewichts, so lassen sich Aussagen zur Ki-

netik des Elutionsprozesses gewinnen, wie dieses im oben erwähnten holländischen Tanklaugungstest der Fall ist. Derartige Beprobungen sind allerdings so durchzuführen, dass das Eluti-

onssystem nicht gestört wird. Es sind also entweder mehrere Tests anzusetzen, die nach unterschiedlichen Zeiten beendet werden, oder es sind im Verhältnis zum Elutionsvolumen kleine Proben zu entnehmen.

Derartige Tests benötigen eine lange Versuchszeit. In Falle des holländischen Tanklaugungstests sind es 64 Tage. Eine Verkürzung der Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts erreicht man in bewegten Systemen oder durch eine Zerkleinerung der Feststoffprobe (Vergrößerung der Oberfläche). In die Klasse der Tests mit bewegtem Medium gehören viele der in gesetzlichen Regelwerken festgelegten Standardtests wie z.B. der deutsche DEV S4 Test (DIN 38 414 Teil 4). Dieser ist zur Messung der für die Deponierung oder für verschiedene Verwertungsszenarios einzu-



**Abb. 4: Auswahl verschiedener Testprinzipien zur Ermittlung der Elution aus Reststoffen der Abfallverbrennung. Extraktionstests werden in ruhendem oder bewegtem Medium durchgeführt, um Elutionsgleichgewichte zu bestimmen, dynamische Tests dienen der Ermittlung des zeitlichen Ablaufs der Elution.**

haltenden Grenzwerte in Deutschland vorgeschrieben.

Zur Ermittlung des Verhaltens unter verschiedenen Umweltbedingungen wird vor allem in der Forschung oft der pH-stat-Test angewendet, bei dem aufgemahlene Proben in einem Titrierautomat bei festem pH-Wert – üblicherweise zwischen pH = 3 und 11 – unter Rühren untersucht werden. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang der holländische Verfügbarkeitstest. Er wird an einer feingemahlene Materialprobe bei pH = 7 und pH=4 und jeweils einem Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis von 50 (zur weitgehenden Vermeidung der Bildung schwerlöslicher Verbindungen) durchgeführt. Der Test gibt Auskunft, welcher Anteil eines Elements unter extremen Umweltbedingungen – pH = 7 für Anionen und pH = 4 für Kationen – maximal aus einer Matrix herausgelöst werden kann. Der Test ist besonders gut geeignet, die Fixierung eines Metalls und deren Änderung durch chemische und mineralogische Transformationen bei thermischen Behandlungen zu dokumentieren.

Eine ähnliches Ziel wird mit sequentiellen chemischen Tests verfolgt. Sie sollen Aufschluss über die Art der Bindung von Metallen im Feststoff geben und damit eine Vorstellung vermitteln, wie stabil ein Metall in die Feststoffmatrix eingebunden ist. Dazu wird entweder jeweils eine Probe in eine Reihe von unterschiedlichen Elutionsmedien gebracht oder eine einzige Probe wird nacheinander einer Serie von Medien mit zunehmender Aggressivität ausgesetzt.

Die Gruppe der dynamischen Tests umfasst alle Verfahren, bei denen das Elutionsmedium kontinuierlich oder intermittierend ersetzt wird. Die größte Bedeutung haben dabei Kolonnen tests, die oft, wie der holländische Kolonnen test, zur Ermittlung des zeitlichen Ablaufs der Elution herangezogen werden. Dabei wird üblicherweise das Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis bis zu einem Wert von etwa 10 ausgedehnt. Aus den gewonnenen Daten lässt sich in erster Näherung das Elutionsverhalten für einen Zeitraum von ca. 50 bis 100 Jahren abschätzen – wieder unter der Voraussetzung, dass sich die Feststoffmatrix im Laufe der Zeit nicht ändert.

Auch diese Tests zeichnen sich durch lange Versuchszeiten aus. Noch erheblich aufwendiger, dafür aber näher an realen Zuständen sind Lysimetertests, bei denen große Mengen eines Reststoffs ausgelagert werden.

### Standardisierte Tests und ihre Aussagekraft

Da bis auf den Lysimetertest alle anderen Elutionstests unter Laborbedingungen ausgeführt werden, können letztere das Verhalten eines Stoffes bei spezifischen Verwertungs- oder Ablagerungsszenarios nicht zuverlässig voraussagen. Es wird immer notwendig sein, auch fundamentale chemische, toxikologische, ökotoxikologische, aber auch mineralogisch-geochemische Kenntnisse mit heran zu ziehen. Ferner sind ortsspezifische Gegebenheiten wie klimatische Bedingungen, zu erwartender Wasserzutritt und

Abtransport der gelösten Verbindungen zu beachten, um das Langzeitverhalten eines gesamten Systems abzuleiten.

Auf der anderen Seite wäre eine komplette Charakterisierung mit Gleichgewichtstests und eventueller Bestimmung der Diffusionskoeffizienten für jede abzulagernde oder zur Verwertung anstehende Probe zu aufwändig.

Aus diesem Dilemma hilft nur ein schrittweises Vorgehen. Erster Schritt: möglichst komplette Charakterisierung eines für den Anwendungsfall typischen Systems. Zweiter Schritt: einfacher Indikatortest, der anzeigt, ob die aktuelle Probe innerhalb der Streubreite des gewählten typischen Systems liegt. Die Rolle dieses Indikatortests sollen die gesetzlich vorgeschriebenen und standardisierten Elutionstests wie der deutsche DEV S4-Test übernehmen.

Derzeit liegen die Grenzwerte für gleiche Szenarien und nahezu gleiche Tests je nach Land noch weit auseinander. Z.B. werden in Deutschland, Dänemark und Japan die Elutionswerte annähernd auf die gleiche Art bestimmt, für die Ablagerung von Rostaschen auf Deponien gelten aber deutlich unterschiedliche Werte. So erlaubt Deutschland für Zn eine Elution von 20 und für Pb von 2 mg/kg Rostasche. Japan hat Zn nicht reguliert und für Pb ein Limit von 3 mg/kg gesetzt. In Dänemark gelten demgegenüber mit 3 mg/kg für Zn und 0,2 mg/kg für Pb erheblich strengere Grenzwerte.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass besonders für das amphotere Pb derzeit in vielen

Ländern eine unbefriedigende Situation besteht: die gesetzlichen Tests schreiben keinen pH-Wert des Eluats vor. Nun ist bekannt, dass frische Rostaschen aus modernen Abfallverbrennungsanlagen im DEV S4-Test hohe pH-Werte im Bereich 12–12,5 erzeugen, die zu hohen Pb-Elutionswerten führen und oft eine Ablagerung auf einer Deponie verbieten. Lässt man diese Rostaschen aber altern – wie es auf der Deponie auch geschieht – so geht der pH-Wert um 1–2 Einheiten zurück und die gleichen Rostaschen halten leicht die viel strengeren Grenzwerte für eine Verwertung im Straßenbau ein [8].

Um derartige Kuriositäten zu vermeiden, sollten daher eindeutige Regelungen zum zulässigen pH-Wert bei Rostaschen getroffen werden. Der Vorschlag, auch im

Falle der Ablagerung Rostaschen erst nach einer gewissen Alterungszeit zu prüfen, dürfte nicht den Intentionen des Gesetzgebers entsprechen.

Eine von gesetzlichen Vorgaben unabhängige und in vieler Hinsicht instruktivere Beurteilung der Qualität eines Reststoffs im Hinblick auf seine Umweltverträglichkeit gewinnt man durch Vergleich seines Elutionsverhaltens mit dem konventioneller Baustoffe wie Kies oder Betonaufbruch. In Abb. 5 sind Daten zusammengestellt, die an Rostaschen aus 4 verschiedenen großtechnischen Abfallverbrennungsanlagen [2,8], an Betonaufbruch und an gewaschenem Rheinkies mit dem holländischen Kolonnentest bei einem Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis von 10 ermittelt wurden.

Die Grafik verdeutlicht, dass Rostaschen aus der Abfallverbrennung ähnliche Elutionsraten an Schwermetallen erreichen können wie konventionelle Baustoffe. Damit ist ein Hinweis gegeben, dass auch eine gut gesinterte Rostasche als inert bezeichnet werden kann und damit konventionelle Baustoffe in gewissem Umfang durch Rostaschen aus der Abfallverbrennung ersetzt werden können. Eine ständige Prüfung der Materialien vor einem Einsatz ist aber dringend geboten.

### Abschätzung der Gesamtelution in diffusionskontrollierten Systemen

Wie oben erwähnt, erlaubt der Kolonnentest eine gewisse zeitliche Abschätzung des Elutionsgeschehens. Eine verlässlichere Bestimmung des Elutionspotentials ist bei Feststoffen mit definierter Oberfläche, also z.B. bei Baustoffen, möglich. In solchen Fällen lässt sich mit Hilfe des holländischen Verfügbarkeitstests die maximal eluierbare Menge einzelner Elemente bestimmen und deren effektive Diffusionskoeffizienten können aus den zeitaufgelösten Messwerten des holländischen Tanklaugungstests abgeleitet werden.

Mit diesen Daten lässt sich eine konservative Abschätzung der Elution einzelner Elemente durchführen. Die Umformung der oben angegebenen Crankschen Lösung des 2. Fickschen Gesetzes für den eindimensionalen Fall mit unendlicher ebener Oberfläche liefert:

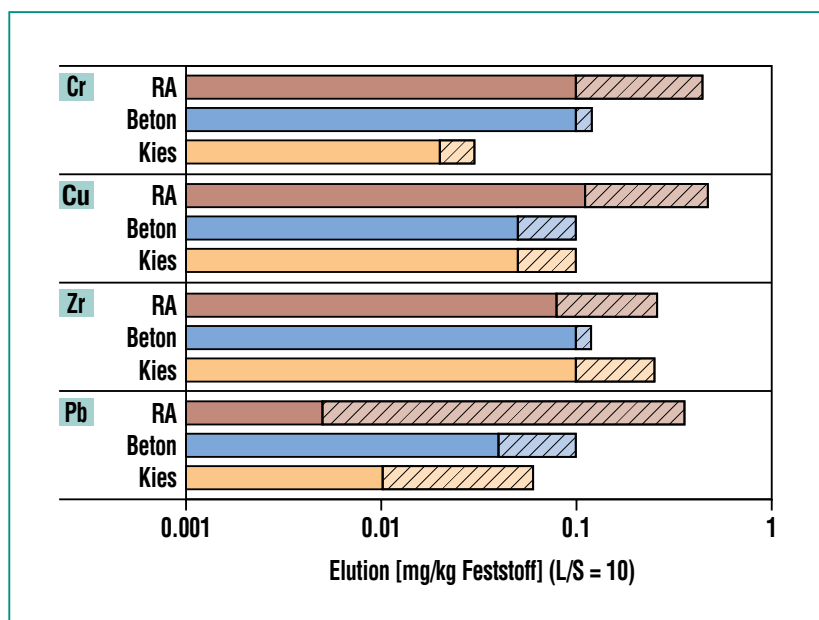


Abb. 5: Elution ausgewählter Schwermetalle aus Rostaschen (RA), Betonaufbruch aus einer Autobahnbrücke und gewaschenem Rheinkies, ermittelt mit dem holländischen Kolonnentest bei einem Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis von 10 (schraffiert: Streubereich der Messwerte)

$$M_{i,t} = 2\rho c_0 \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}}$$

$M_{i,t}$  : eluierte Masse der Komponente i in der Zeit t (mg/m<sup>2</sup>)

$\rho$  : Dichte des Festkörpers (kg/m<sup>3</sup>)

$C_0$  : für die Elution verfügbare Masse der Komponente i (mg/kg)

$D_i$  : scheinbarer Diffusionskoeffizient der Komponente i (m<sup>2</sup>/s)

t : Elutionszeit (s)

Eine derartige Berechnung wird immer den durch Elution verursachten Eintrag in die Umwelt überschätzen, da sie annimmt, dass sich die Quelle nicht erschöpft, also die zur Elution verfügbare Menge des einzelnen Elements konstant bleibt. Sie

geht ferner davon aus, dass keine signifikanten Änderungen der Feststoffmatrix auftreten und dass auch im Eluat keine chemischen Umsetzungen stattfinden.

Eine einfache Darstellung der Abhängigkeit der Elution von Verfügbarkeit und Diffusionskoeffizient gewinnt man mit sogenannten Elutionsnomogrammen [1]: in einem aus pD und Verfügbarkeit aufgespannten Achsensystem sind für eine bestimmte Zeit berechnete Linien konstanter Elution aufgetragen. Eingezeichnete pD-Verfügbarkeits-Wertepaare geben einen schnellen Überblick über die zu erwartende Elution.

In Abb. 6 ist am Beispiel einer 100jährigen Auslagerungszeit die Elution von Pb für verschiedene Produkte aus Reststoffen der Abfallbehandlung dargestellt [1, 7]. Die Grafik zeigt den großen Gewinn an Elutionsstabilität, den

man durch geeignete Behandlung der Reststoffe erzielen kann.

## Tendenzen und ungelöste Probleme

Diese Abhandlung kann nur einen groben Eindruck von der Komplexität der Interaktionen zwischen Feststoffen und wässrigen Medien geben. Es wurde darzustellen versucht, mit welchen methodischen Ansätzen den einzelnen Fragestellungen zu Leibe gegangen wird. Dabei sind die Modelle zur numerischen Simulation der Elution unerwähnt geblieben.

Bei allem Fortschritt, den die Wissenschaft in den letzten 10 bis 15 Jahren gemacht hat, harren allerdings etliche Probleme weiterhin einer Bearbeitung. So kann das Verhalten von Reststoffen der Abfallverbrennung über sehr lange Zeiten (mehrere hundert Jahre) auf einer Deponie derzeit nicht hinreichend vorhergesagt werden. Mit diesem Problem eng verknüpft ist die Frage der Langzeitstabilität der silikatischen Matrix von Reststoffen. Auch bei der Wirkung von Eluaten auf Böden sind Defizite auszumachen. Eine Bewertung der Auswirkungen der Elution muss die Frage nach dem Abtransport und dem Verbleib der eluierten Spezies beantworten. In diesem Zusammenhang taucht das Phänomen des kolloidalen Transports auf, der für eine schnelle und weiträumige Verbreitung von Elutionsprodukten sorgen kann.

Diese Punkte betreffen das fundamentale Verständnis der Elution und ihrer Auswirkungen. Vom Standpunkt des Praktikers, des

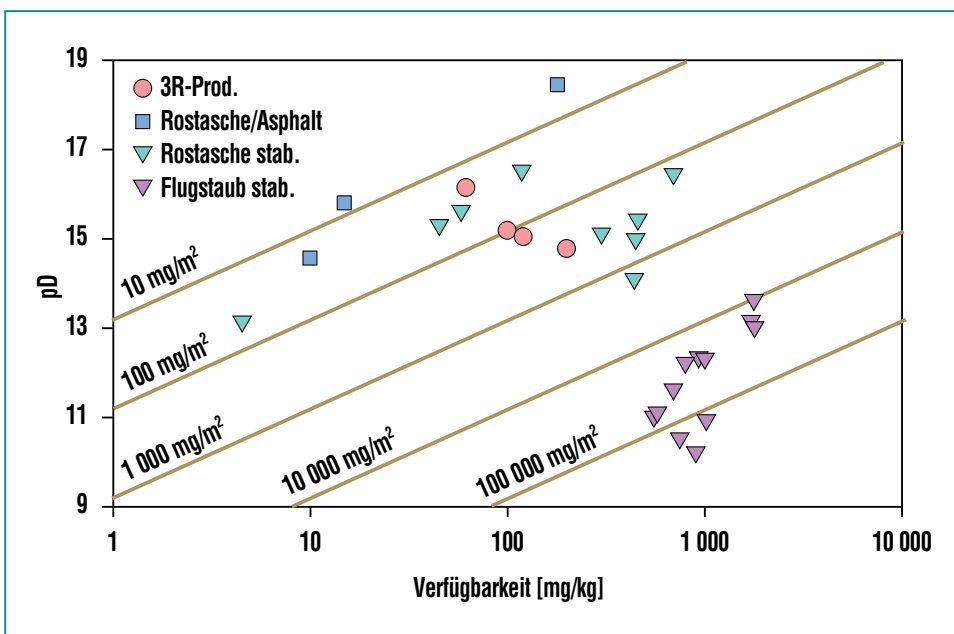


Abb. 6: Nomogramm der in 100 Jahren per m<sup>2</sup> Oberfläche eluierten Menge an Pb aus verschiedenen aus Reststoffen der Abfallverbrennung bestehenden Produkten.



Besitzers eines Reststoffs, der diesen verwerten oder entsorgen möchte, stehen vor allem zwei Aspekte im Vordergrund:

- Wann wird in Europa ein einheitlicher und verbindlicher Elutionstest eingeführt?
- Wann werden auf der Basis dieses Tests einheitliche Regelungen für Verwertung und Ablagerung in Kraft treten?

Es sind in der Tat diese praktischen Fragen, die allerdings nicht von der Wissenschaft, sondern – hoffentlich mit Unterstützung der Wissenschaft – von der Politik beantwortet werden müssen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass bei eventueller Änderung der Messverfahren keine signifikante Verschärfung der heute z.B. in Deutschland oder den Niederlanden existierenden Qualitätsanforderungen zu er-

warten ist und somit auch neue Standards einhaltbar sind. Diese Hoffnung ist berechtigt, da z.B. Rostaschen aus modernen Abfallverbrennungsanlagen ein Elutionsverhalten erreichen, das dem konventioneller Baustoffe nahe kommt.

## Literatur

- [1] International Ash Working Group (IAWG):  
A.J Chandler, T.T. Eighmy, J. Hartlén, O. Hjelm, D.S. Kosson, S.E. Sawell, H.A. van der Sloot, J. Vehlow (1997) *Municipal Solid Waste Incinerator Residues*. Amsterdam: Elsevier
- [2] J. Schneider, J. Vehlow, H. Vogg, (1994) *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, (Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A., Aalbers, Th.G., ed.), Amsterdam: Elsevier, 605 - 620
- [3] M. Hinseveld, (1991) *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials*, (Goumans, J.J.J.M., van der Sloot, H.A., Aalbers, Th.G., ed.), Amsterdam: Elsevier, 331 – 340
- [4] J. Crank, (1989) *The Mathematics of Diffusion*. New York: Oxford University Press
- [5] NEN 7345 (1993), *Netherlands Standardization Institute (NNI)*, Delft
- [6] J. Vehlow, H. Braun, K. Horch, A. Merz, J. Schneider, L. Stieglitz, H. Vogg, (1990) *Waste Management & Research*, 8, 461 - 472
- [7] J. Vehlow, (1993) *KfK-Nachrichten*, 25, 173-181
- [8] B. Bergfeldt, E. Däuber, H. Seifert, J. Vehlow, H. Dresch, F.E. Mark, (2000) *Müll und Abfall*, 32, 138-144

# Phosphat: Elimination und Rückgewinnung aus Abwasser und Rückhaltung in Sedimenten

D. Donnert, ITC

## Einleitung

Phosphorverbindungen stellen für Pflanzen essentielle Nährstoffquellen dar, welche im Wasser bereits in geringen Konzentrationen Sekundärprozesse auslösen, ein Vorgang, der als Eutrophierung bezeichnet wird und sich u.a. in einer unerwünschten Massentwicklung von Algen und Wasserpflanzen äußern kann. Dies führt dann zu Schlammablagerungen und Freisetzung von Faulgasen, wodurch die Qualität des Wasserkörpers beeinträchtigt und auch seine Nutzung zur Trinkwassergewinnung und als Naherholungsgebiet erschwert wird. Die Gefahr einer Eutrophierung betrifft besonders stehende oder langsam fließende Gewässer, wie z.B. Seen, Stauhaltungen und Trinkwassertalsperren [2; 14], wie es in Abb. 1 dargestellt ist.

Deshalb wurde 1980 die Menge an Phosphaten in den Waschmitteln vom Gesetz her [6] begrenzt. Dadurch sank zwar der Gesamteintrag an Phosphat, aber die zur Vermeidung der Eutrophierung nötigen geringen Konzentrationen an Phosphat im Wasser – ab  $10 \mu\text{g/L P}$  können derartige Prozesse auslösen – wurden nicht erreicht, schon deshalb,



Abb. 1: Auftreten von Algenblüten in einem Fließgewässer.

weil nur die Hälfte des Phosphats, das in die Gewässer gelangt, aus Wasch- und Reinigungsmitteln stammt [2]. Jedoch wurde erst nach weiteren dramatischen Ereignissen (z.B. dem auf Eutrophierungsvorgänge zurückgeführten Robbensterben in der Nordsee 1988) auch in Deutschland nach dem Vorbild von Schweden und der Schweiz eine weitergehende Phosphatentfernung der Abwässer eingeführt. Als Folge davon wurde für den Großteil der Kläranlagen in Deutschland ein Ablaufgrenzwert von  $1\text{--}2 \text{ mg/L P}$  [5] je nach deren Größe (ausgedrückt in Einwohnergleichwerten) vorgegeben, damit die o.a. Konzentrationen nach der Verdünnung im Vorfluter eingehalten werden können. Dies erforderte in den meisten Kläranlagen die Installation sogenannter dritter Reinigungsstufen, da die normale biologische Reinigung nur ca. 30 % des Phosphats aus dem Wasser entfernt und die Ablaufkonzentrationen dann ca. 6 bis  $10 \text{ mg/L P}$  betragen. Andere wesentliche Einträge an Phosphat stammen hingegen aus Luft und Landwirtschaft, wobei letztere Quelle sich in letzter Zeit ebenfalls ebenfalls verringert hat.

Die derzeit hauptsächlich angewandte Methode zur Phosphatelimination, die Fällung und Flockung mit Eisen- oder Aluminiumsalzen [15], weist einige Nachteile auf:

- Restkonzentrationen  $< 0,5 \text{ mg/L P}$  sind nur durch hohe Dosierungen an Chemikalien und zusätzliche Filtration erreichbar.

- Es fällt Schlamm an, der entsorgt werden muss. Eine Rückgewinnung des Phosphats aus diesen Schlämmen ist schwierig, wäre aber wünschenswert, da die Bundesrepublik über keine eigenen Erzvorkommen verfügt.
- Das Wasser wird zusätzlich mit Anionen wie Sulfat oder Chlorid belastet.

Diese Nachteile vermeidet die weitergehende biologische Phosphatelimination, die in vielen Kläranlagen angewandt wird, aber nicht für eine Rückgewinnung ausgelegt ist. Dieser Prozess ist, wenn er befriedigend läuft, was vor allem von der Zusammensetzung des Rohabwassers abhängig ist, auf jeden Fall allen anderen Methoden vorzuziehen [17]. Meistens muss aber zumindest zeitweise noch eine unterstützende Fällung angewandt werden, um die vorgegebenen Ablaufwerte sicher einhalten zu können.

Es stellt sich also weiterhin die Frage nach Verfahren zur Phosphatelimination, die eine unproblematische Rückgewinnung zulassen und dann eingesetzt werden können, wenn die Anwendung von Fällung oder biologischen Verfahren nicht sinnvoll erscheint, z.B. bei großen Wassermengen mit relativ geringen Phosphatkonzentrationen. Im ITC-WGT wurde an der Entwicklung von zwei Verfahrensprinzipien gearbeitet:

- Phosphatentfernung durch Sorption an Aktivtonerde [3; 7].
- Phosphatentfernung durch direkte Abscheidung („Kristallisation“) an Impfkristallen [8; 9].

## Phosphatentfernung mit Aktivtonerde

Bei Aktivtonerde handelt es sich um Modifikationen des  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , die durch Aktivieren bei  $\approx 600^\circ\text{C}$  hergestellt werden und BET-Oberflächen bis zu  $300\text{ m}^2/\text{g}$  erreichen. Ihre Oberfläche weist eine starke Präferenz zur Sorption von anorganischem Phosphat auf, wobei sich die verschiedenen Phosphatspecies, wie Di-, Tri- und Polyphosphate, ähnlich verhalten.

Das Verfahrenskonzept, wie es im FZK entwickelt wurde [9], besteht aus drei Schritten:

1. Adsorption des Phosphats an die Aktivtonerde. Diese ist in verschiedenen Korngrößen (grob- und feinkörnig) erhältlich, daher ist sowohl die Anwendung von Filtertechniken als auch von Wirbelbetttechniken möglich. Verfahrenstechnisch gesehen war es aber vorteilhafter, mit konventioneller Filtertechnik und körnigem Material zu arbeiten.
2. Regeneration der beladenen Aktivtonerde durch Ablösen des gebundenen Phosphats mit 0,5 molarer Natronlauge. Anschließend kann die Aktivtonerde nach Entfernung des Restalkali mit Kohlensäure wieder zur Sorption eingesetzt werden.
3. Wiedergewinnung des Phosphats durch Kalkfällung aus der Regeneratlauge. Dadurch werden über 90 % des Phosphats aus der Lauge ausgefällt, wobei ein Produkt mit 10 bis 15 % P entsteht, das verwertet werden kann. Die Natronlauge wird aufkonzentriert

und wieder zur Regeneration eingesetzt.

Bei diesem Verfahrenskonzept wird eine Aufsalzung des Wassers vermieden, es fällt nur eine kleine zusätzliche Schlammmenge an und es kann unabhängig von der Konzentration an Phosphat im Zulauf ein Ablaufwert von ca.  $0,02\text{ mg/L P}$  eingestellt werden.

Auf Grund der vorher beschriebenen Eigenheiten dieses Verfahrens konzentrieren sich die Untersuchungen auf die Behandlung größerer Wassermengen, z.B. im Bereich der Sanierung von Seen in niedrigeren Konzentrationsbereichen von ca.  $0,5\text{ mg/L P}$  mit einem Reinigungsziel von ca.  $0,02\text{ mg/L P}$ . Die Eignung des Verfahrens wurde an zwei größeren Projekten demonstriert:

- Behandlung eines Fischteichablaufs (Reduktion von ca.  $0,5\text{ mg/L P}$  auf  $0,05\text{ mg/L P}$ )
- Entphosphatung des Wassers eines eutrophen Sees von ca.  $0,4\text{ mg/L P}$  auf  $0,02\text{ mg/L P}$ .

Der Versuch zur Behandlung des Fischteichablaufs wurde durchgeführt, um den Phosphateintrag in eine Trinkwassertalsperre zu mi-

nimieren. Die Anlage war für einen Durchsatz von ca.  $500\text{ m}^3/\text{d}$  ausgelegt und bestand aus 33 Festbettfiltern (Durchmesser 1 m, Betthöhe 1 m) mit insgesamt 19,8 Tonnen Aktivtonerde. Es wurde eine Filtergeschwindigkeit von  $1\text{--}2\text{ m/h}$  angewandt. Das Reinigungsziel von  $\leq 0,05\text{ mg/L P}$  im Ablauf konnte über mehr als 2,5 Jahre eingehalten werden, ohne dass das Filtermaterial ergänzt oder ausgetauscht bzw. regeneriert werden musste. Durch die Filtration wurde außerdem der Gehalt an partikulärem Phosphor um 60–80 % sowie der Gehalt an organischem Kohlenstoff um ca. 20 % gesenkt. Auch der Gehalt an Ammonium wurde gleichzeitig durch Nitrifikation um 45–75 % herabgesetzt. Der einzige Wartungsaufwand, der anfiel, war ein gelegentliches Rückspülen, um Filterverblockungen zu lockern.

Auf Grund der oben beschriebenen Ergebnisse und weiterer Versuche im Labor- und im halbbetrieblichen Maßstab wurde eine Anlage zur Sanierung eines Sees (Entfernung des Phosphats aus dem Wasser mit Aktivtonerde über einen Zeitraum von 4 Jahren) konzipiert (Tab. 1). Eine Re-

Daten des Sees	
Gesamtvolumen	116.000 m <sup>3</sup>
Konzentration an Gesamt-Phosphat	160 µg/L P (140-310 µg/L P)
Konzentration an ortho-Phosphat	100 µg/L P (30-250 µg/L P)
Auslegungsdaten für eine Anlage mit Aktivtonerde	
Durchsatz an Wasser	12 m <sup>3</sup> /h = 75.000 m <sup>3</sup> /a
Aufenthaltszeit	40 Minuten
Durchschnittliche Ablaufkonzentration	$\leq 30\text{ µg/L Gesamt-P}$
Gesamtmenge an Aktivtonerde	8 t in zwei Einheiten

**Tab. 1: Planungsdaten für eine Betriebsanlage zur Entphosphatung eines Sees mit Aktivtonerde für eine Behandlungszeit von 4 Jahren**

generation wurde dabei nicht vorgesehen, weil hierfür zusätzliche Einrichtungen erforderlich wären und es vorteilhafter erschien, Aktivtonerde für die gesamte Periode vorzusehen und dann anschließend extern zu regenerieren. Die Baukosten wurden mit 100 TDM inklusive der Aktivtonerde angenommen. Daraus ergeben sich bei Annahme von 6 % Verzinsung und 10 Jahre Abschreibungszeit für die Anlage Kosten von 0,4–0,5 DM/m<sup>3</sup> behandeltes Wasser.

Das Aktivtonerdeverfahren eignet sich, wie die vorgestellten Versuche und Anlagenkonzepte zeigen, vor allem zur Behandlung von größeren Mengen an Wasser mit Ausgangskonzentrationen von  $\leq 2$  mg/L P, vor allem dann, wenn kleine Endkonzentrationen um 10–50  $\mu\text{g/L}$  P angestrebt werden. Seine Handhabung ist sehr einfach, on-line Messungen des Phosphats sind nicht erforderlich, d.h. auch eine länger dauernde Maßnahme kann ohne großen Personalbedarf und mit geringem Steuerungsaufwand durchgeführt werden.

### Phosphatentfernung durch direkte Abscheidung („Kristallisation“) von Calciumphosphat an Calcitimpfkristallen

In diesem Kapitel wird die Entwicklung eines Prozesses für die direkte Abscheidung von Calciumphosphat (in der Literatur auch als Kristallisation [4] bezeichnet) beschrieben. Die Grun-

didее dieses Kristallisationsprozesses [8] ist folgende:

Häusliche und industrielle Abwässer sind üblicherweise in Bezug auf Calcium und Phosphat stark übersättigt, da die meisten Calciumphosphatverbindungen nur in sehr geringem Maß wasserlöslich sind. Wenn das Wasser mit Hydroxylapatit, dem thermodynamisch stabilsten Mineral aus Calcium und Phosphat, im Gleichgewicht wäre, dürfte die Phosphatkonzentration im Wasser nur  $\approx 2$   $\mu\text{g/L}$  P betragen, d.h. das Phosphatproblem würde gar nicht existieren. In der Realität sind aber, wie schon erwähnt, beispielsweise in den kommunalen Abwässern die Konzentrationen an Phosphat mit 6 – 10 mg/L P wesentlich höher. Deshalb lag voneinander unabhängigen Entwicklungen vor allem in Japan [18] und in den Niederlanden [12] die Idee zu Grunde, diese Abscheidung mit Impfkristallen zu initiieren.

Die erste vom chemischen Standpunkt aus naheliegende Idee war, Calciumphosphat-Verbindungen als Impfmateriale zuzusetzen und einen pH  $\geq 9,0$  einzustellen, um optimale Bedingungen für eine Kristallisation zu erhalten, weil in diesem Bereich das  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion die dominierende Phosphatspecies darstellt. Es stellte sich aber heraus, dass dieser Prozess sehr stark durch die Anwesenheit von Hydrogencarbonationen, die in jedem natürlichen Wasser vorhanden sind, verlangsamt wird. Deshalb war es erforderlich, diese vorher aus dem Wasser zu entfernen [18]. Dazu wurde das Wasser mit

Schwefelsäure auf pH  $\approx 4$  eingestellt, das Hydrogencarbonat ausgeblasen und anschließend mit Natronlauge ein pH-Wert von ca. 9,0 für die Kristallisation eingestellt. Dadurch erhöhte sich die Sulfatkonzentration im Wasser und die Betriebskosten stiegen entscheidend an, speziell bedingt durch den Verbrauch an Natronlauge. Außerdem zeigten eigene Versuche [7], dass sich die Phosphatelimination bei Mehrfachverwendung von Apatitimpfkristallen verschlechterte.

Die Entwicklungsarbeiten am ITC-WGT waren darauf ausgerichtet, das Kristallisationsverfahren zu modifizieren, um dieses „Carbonatproblem“ [7] zu lösen. Hierzu wurden mehrere technisch gangbar erscheinende Möglichkeiten erprobt. Eine davon war, das Carbonat mit Calcitimpfkristallen bei konstantem pH-Wert vor der eigentlichen Phosphatentfernung auszufällen. Die Ergebnisse waren überraschend, da unter den gewählten Versuchsbedingungen (10 g/L Calcit, pH = 9,0,  $c(\text{P})^0 = 8,1$  mg/L) das im Wasser vorhandene Carbonat nur zu ca. 2 % anstatt, wie erwartet, zu mehr als 99 % entfernt wurde. Gleichzeitig waren aber ca. 77 % des Phosphats ausgefallen. Der angestrebte Effekt der Carbonatentfernung war nicht erreicht worden, aber es hatte sich ein neuer, noch interessanterer Aspekt ergeben – die Möglichkeit, die Phosphatabscheidung durch Einsatz von Calcit als Impfmateriale ohne Behinderung durch Kohlensäure und Magnesium im Wasser durchzuführen. Weitere Batchversuche zeigten, dass die End-

konzentration in erster Linie vom pH-Wert im Reaktor abhängig war (Abb. 2).

Die nächsten Versuche befassten sich mit der Mehrfachverwendung des Calcits, denn nach einiger Zeit wird die Partikeloberfläche des Impfmateri- als Calciumphosphat und Calciumcarbonat bedeckt. Die Versuche wurden mit dem Ablauf der biologischen Stufe der Kläranlage des Forschungszentrums durchgeführt. Die Ergebnisse bei pH ~ 9,0 [7] zeigten, dass sich bei mehrfacher Verwendung des Calcits die Phosphatelimination verbesserte (Tab. 2). Wie der gleichen Tabelle entnommen werden kann, wurde zur Einstellung des pH-Werts bei häufigerer Verwendung des Materials weniger Kalkwasser benötigt, da sich zu Beginn sehr viel Calcium als Calcit abschied. Bei mehrfacher Verwendung schied sich immer weniger Calcium aus der Lösung ab. Dies kann aus den  $\Delta Ca_{\text{Calcit}}$ -Werten in der gleichen Tab. 2 abgelesen werden. Diese berechneten sich aus dem gesamten abgeschiedenen Calcium, abzüglich des dem Calciumphosphat entsprechenden Anteils. Hierfür wurde ein stöchiometrisches Verhältnis Ca/P von 2,0 angenommen.

Man kommt also zu der Schlussfolgerung, dass bei mehrfacher Verwendung der Calcitimpfkristalle durch die fortschreitende Belegung der Calcitoberfläche mit Calciumphosphat die Calcitzugunsten der Calciumphosphatabscheidung zurückgedrängt wurde.

Um für die Praxis relevante Ergebnisse zu erhalten, erschien es erforderlich, Durchlaufexperi-

mente mit dem Ablauf einer biologischen Kläranlage durchzuführen, denn eine dreimalige Ver-

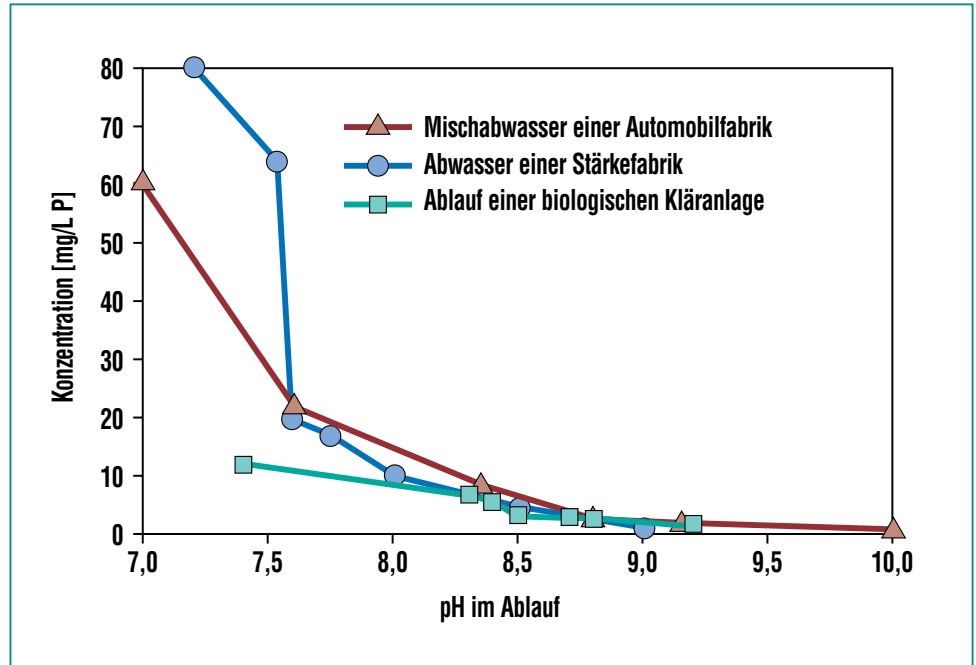


Abb. 2: Einfluss des pH-Werts im Ablauf einer Anlage zur "Kristallisation" an Calcit auf die Phosphatentfernung.

Mehrfachverwendung von Calcit				
Anzahl	0	1	2	3
c(P) <sub>Ende</sub> [mmol/L]	0,09	0,07	0,05	0,05
P-Elimination [%]	66	74	80	80
Ca(OH) <sub>2</sub> Dosierung [mmol/L]	1,5	1,1	0,9	0,8
c(Ca) gesamt [mmol/L]	2,6	2,2	2,0	1,9
c(Ca) Ende [mmol/L]	0,46	0,9	1,2	1,4
$\Delta Ca/\Delta P$	12,8	6,8	3,8	2,4
$\Delta Ca_{\text{Calcit}}^{1)}$	1,8	0,92	0,37	0,09

<sup>1)</sup> berechnet aus der Annahme, dass das abgeschiedene („kristallisierte“) Calciumphosphat ein Ca/P-Verhältnis von 2,0 aufweist

Tab. 2: Ergebnisse mit Mehrfachverwendung von Calcit und HAP (Hydroxylapatit) Impfkristallen. Biologieablauf, c(P) = 0,26 mmol/L (8,1 mg/L), c(Ca) = 1,1 mmol/L (44 mg/L), 10 g/L Calcit als Impfkristall, Aufenthaltszeit 30 Minuten, pH = 9,0 eingestellt mit Kalkwasser (0,15 %),  $\Delta Ca/\Delta P$ : Verhältnis der eliminierten Mengen an Ca bzw. P in mmol/L.

wendung des Calcitmaterials repräsentierte natürlich noch nicht den stationären Fall. Dieser Versuch dauerte 40 Tage und wurde mit 100 g Calcit/L Reaktorvolumen (dieses Material wurde zu Beginn des Versuchs zugegeben und weder ergänzt noch erneuert) und einer Aufenthaltszeit von 30 Minuten gefahren. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Phosphatkonzentration im Ablauf von 8,1 mg/L P (0,26 mmol/L P) auf ca. 0,45 mg/L P (0,015 mmol/L P) in Abhängigkeit vom pH-Wert (9,2 bis 9,6) im Reaktor gesenkt werden konnte, sich die Ergebnisse der Batchversuche also bestätigten hatten.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Phosphatelimination vom pH-Wert des Ablaufs mit Biologieablauf und zwei Industrieabwässern, ebenfalls ohne Vorabentfernung des Carbonats aus dem Wasser. Man kann deutlich erkennen, dass die Zulaufkonzentration des Phosphats keinen wesentlichen Einfluss auf die Ablaufkonzentration hatte. Denn auch das Abwasser einer Automobilfabrik mit einer Konzentration von 60 mg/L P und das Abwasser einer Stärkefabrik mit 120 mg/L P ergaben bei entsprechendem pH-Wert die gleiche Ablaufqualität wie der Ablauf der biologischen Stufe der Kläranlage des Forschungszentrums mit einer Zulaufkonzentration von 10 mg/L P.

Auf Grund der oben beschriebenen Ergebnisse (Abb. 2) konzentrierten sich die weiteren Untersuchungen vor allem auf die zwei aufgeführten Industrieabwässer mit höheren Phosphatkonzentrationen, mit denen weitere Versu-

che im Dauerbetrieb durchgeführt wurden.

Bei dem Abwasser aus einer Stärkefabrik handelte es sich um anaerob vorbehandeltes Wasser mit einem hohen Schlammgehalt von ~ 650 g Trockenstoffen/m<sup>3</sup>, mit  $\geq 100$  mg/L P und einem hohen Gehalt an organischen Verunreinigungen, ausgedrückt durch den chemischen Sauerstoffbedarf (CSB)  $\approx 5.500$  mg/L O<sub>2</sub>. Die Experimente wurden mit einem Durchsatz von 300 L/h über drei Monate betrieben. Das Reinigungsziel bestand in einer Senkung der Phosphatkonzentration auf ca. 20-30 mg/L P, der Zulaufkonzentration der übrigen Abwässer dieser Region zu der betreffenden Kläranlage. Dieses Ziel konnte entsprechend den Vorversuchen durch Einstellung des pH-Werts im Kristallisationsreaktor auf ca. 7,8 mit Kalksuspension erreicht werden. Auch der CSB-Gehalt des Wassers wurde um ca. 15 % reduziert.

Andere Dauerversuche wurden mit Mischabwasser einer Automobilfabrik durchgeführt. Das Reinigungsziel war hier, eine Konzentration im Endablauf von  $\leq 2$  mg/L P zu erreichen. Dies ist der Standardwert in Deutschland für Direktleitungen. Dazu musste der pH-Wert des Wassers auf  $\approx 9,2$  angehoben und in der Versuchsanlage ein Neutralisationsschritt mit Aluminiumsulfat auf pH  $\approx 7,5$  mit nachgeschalteter Feststoffabtrennung durch Elektroflotation vorgesehen werden, wie sie auch in der Betriebsanlage angewandt wurde.

Die ersten orientierenden Versuche im Labormaßstab ergaben vielversprechende Ergebnisse. Zusätzlich wurden vor Ort Durchlaufversuche über mehr als 12 Monate in einer Rührreaktoranlage mit Durchsätzen von 0,1 bis 1,1 m<sup>3</sup>/h (Aufenthaltszeiten von 100 bis 30 Minuten) durchgeführt. 100 g gekörnter Calcit/L Reaktorvolumen wurden zu Beginn der Versuche eingesetzt und Kalksuspension zur Einstellung des pH-Werts verwendet. Der Calcit wurde während der gesamten Versuchszeit weder ausgewechselt noch ergänzt.

Wie die Mittelwerte dieser Versuchsphase in Tab. 3 zeigen, wurde normalerweise das Reinigungsziel von  $\leq 2$  mg/L P erreicht, obwohl die Konzentrationen im Zulauf in einigen Fällen bis zu 120 mg/L P anstiegen und das Wasser bis zu 300 g/m<sup>3</sup> Trockensubstanz enthielt. An Werktagen wurde das Wasser auf pH  $\approx 9,1$  eingestellt, an den Wochenenden erwies es sich als erforderlich, das Wasser auf pH  $\approx 9,8$  anzuheben. Dies war vermutlich dadurch bedingt, dass in diesem Zeitraum die Maschinen gereinigt wurden und die angewandten organischen Detergenzien vermutlich als Kristallisationsinhibitoren wirkten. Durch die anschließende Neutralisation sank der Gehalt an Phosphat im Wasser auf  $\leq 1$  mg/L P. Außerdem wurde eine Reduktion des CSB (chemischer Sauerstoffbedarf, siehe vorigen Abschnitt) um ca. 40 % erreicht [10].

Die Ergebnisse, die die Erwartungen voll erfüllten, sind in Abb. 3 dargestellt. Es ist deutlich zu er-

	Konzentrationen im Wasser			Schlammanalyse nach Trocknen bei 100°C		
	Trockenstoffe [mg/L]	pH	P [mg/L]	P [%]	C <sub>org.</sub> [%]	C <sub>anorg.</sub> [%]
<b>Studien in einer Laboranlage mit 0,1 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	–	7,2 ± 0,1	40 ± 18	5,2	16 ± 4	–
Ablauf Kristallisation	–	9,6 ± 0,6	1,4 ± 0,9	10 ± 4	20 ± 5	–
<b>Studien im halbtechnischen Maßstab mit 1 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	320 ± 400	7,3 ± 0,4	25 ± 17	5,0 ± 1,8	15 ± 4	0,8
Ablauf Kristallisation	500 ± 450	9,4 ± 0,5	1,3 ± 1,0	8,5 ± 1,0	15 ± 3	2,0
Ablauf Elektroflotation	≤ 0,5	7,6 ± 0,4	0,8 ± 0,8	≤ 0,5 mg/L Trockenstoffe		
<b>Ergebnisse von Betriebsversuchen über 340 Tage mit 80 m<sup>3</sup>/h Durchsatz</b>						
Zulauf	650 ± 600	8,0 ± 0,6	12,0 ± 5,0	5,0 ± 1,3	24	0,3
Ablauf Kristallisation	1 ± 3	9,0 ± 0,5	1,1 ± 0,8	6,0 ± 0,9	22 ± 4	3,0 ± 0,7
Ablauf Elektroflotation	≤ 0,5	7,0 ± 0,4	0,3 ± 0,5	≤ 0,5 mg/L Trockenstoffe		

Tab. 3: Behandlung des Abwassers einer Automobilfabrik. Ergebnisse der Vorstudien und der Betriebsanlage [10].

kennen, dass die Ablaufkonzentration fast durchwegs unter 2 mg/L P lag, obwohl die Zulaufkonzentration während der Versuche stark schwankte und auch die pH-Einstellung des Wassers nicht ganz stabil blieb. In einem Fall fiel diese, wie in der Abb. zu sehen ist, ganz aus, der pH-Wert des Wassers sank auf ≈ 8,0, deshalb stieg die Ablaufkonzentration auf ca. 3 mg/L P an.

Die vielversprechenden Ergebnisse, die im letzten Abschnitt beschrieben wurden, führten zur Entwicklung einer Betriebsanlage zur Behandlung von 160 m<sup>3</sup>/h Abwasser [10] mit der Konzeption, den vorgeschriebenen Ablaufwert von ≤ 2 mg/L P nur durch Kontrolle des pH-Werts unabhängig von Schlammgehalt und P-Konzentration im Zulauf einzuhalten. Der Großteil der bisher betriebenen

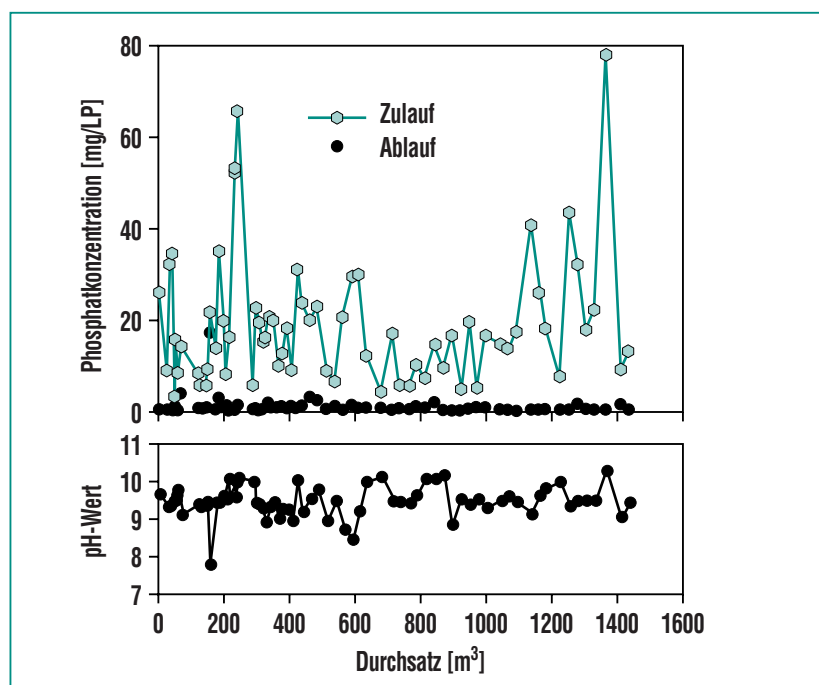


Abb. 3: Ergebnisse von Durchlaufversuchen nach dem „Calcit“-Verfahren mit Abwasser einer Automobilfabrik (100 g/L Calcit, Aufenthaltszeit im Kristallisationsreaktor 20 Minuten, Durchsatz 1m<sup>3</sup>/h).

Anlagegeräte zur Kalkfällung konnte beibehalten werden, wie Abb. 4 in einer schematischen Übersicht zeigt.

Die Phosphatabscheidung wurde im bisherigen Fällungsbehälter mit einer etwas modifizierten Röhreinrichtung durchgeführt (Volumen 18 m<sup>3</sup> entsprechend einer Aufenthaltszeit von 14 Minuten), in dem das Wasser mit Kalksuspension auf pH ≈ 9,2 eingestellt wurde. Dieser Reaktor wurde zu Beginn des Betriebs mit 1,6 Tonnen Calcit (Korngröße 0,35–0,7 mm) beschickt, die im Laufe von zwei Jahren weder ergänzt noch ausgetauscht wurden. Nach der Trennung von

Wasser und Feststoff in einem Parallelplattenabscheider mit einem Volumen von 42 m<sup>3</sup> schloss sich daran ein Neutralisationsschritt mit Aluminiumsulfat und eine Behandlung über Elektroflotation für die abschließende Feinreinigung von Trockenstoffen im Wasser an.

Die großtechnische Anlage ging im Juni 1996 in Betrieb. Die Ergebnisse nach einem Jahr Betriebszeit sind im Vergleich zu verschiedenen Vorversuchen im Labor und im halbertechnischen Maßstab in Tab. 3 aufgelistet. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich im Vergleich zu den Vorversuchen die Zusammensetzung

des Abwassers geändert hatte. Der Unterschied zwischen den Arbeitstagen und dem Wochenende war nicht mehr signifikant, die Phosphatkonzentrationen waren wesentlich geringer. Aus diesem Grund war auch die Phosphatkonzentration im Schlamm erheblich kleiner als in den Vorversuchen. Der Ablaufwert von ≤ 2 mg/L P wurde bereits am Ablauf der Kristallisation eingehalten und durch die Neutralisation und Elektroflotation noch weiter gesenkt.

Die Untersuchungen der Röntgendiagramme der einzelnen Feststoffe ergaben keinerlei Hinweis auf kristalline Phosphatver-

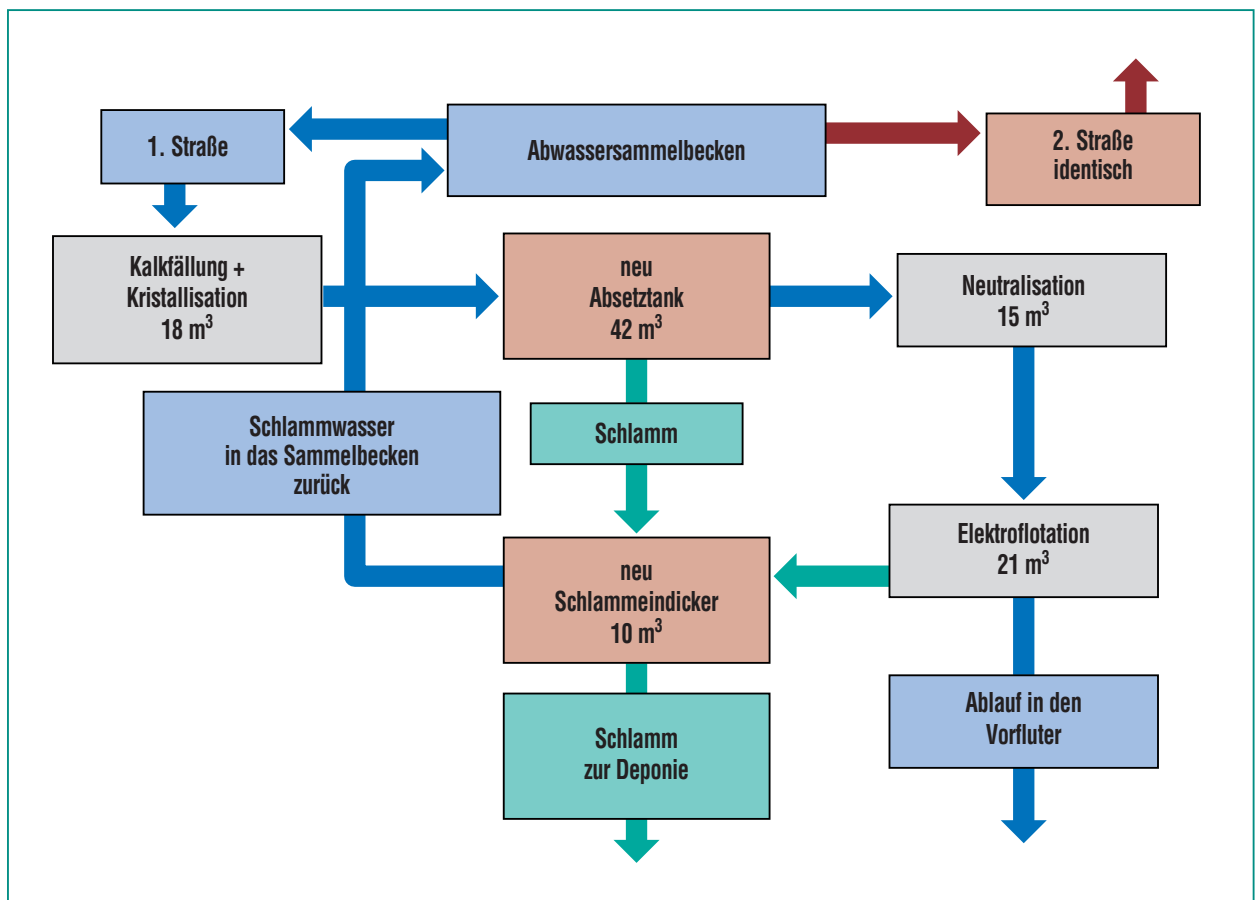


Abb. 4: Schema der Abwasserreinigung einer Automobilfabrik mit einem Durchsatz von 160 m<sup>3</sup>/h.



bindungen. Nur nach Erhitzen auf 600°C war es möglich, Hydroxylapatit –  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  und Magnesium-Ammonium-Phosphat –  $\text{NH}_4\text{MgHP}_2\text{O}_7$  zusammen mit kleinen Anteilen an Whitlockit  $\text{Ca}_{18}\text{Mg}_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_{14}$  zu identifizieren. Dies bestätigt frühere Ergebnisse, nach denen das Phosphat hauptsächlich durch amorphe Fällung eliminiert wird.

Weitere Versuche wurden im Hinblick auf eine Phosphatrückgewinnung durchgeführt, d.h. ein optimales, möglichst phosphatreiches Produkt zu erhalten, ohne darauf zu achten, das Wasser auf einen bestimmten Ablaufwert an Phosphat einzustellen. Als Zulauf wurde auf 80 mg/L P aufgestockter Biologieablauf des FZK verwendet [8].

Die Ergebnisse und die Einzelheiten der Versuchsdurchführung sind in Tab. 4 zusammengestellt. Man erkennt, dass der „Kristallisationsprozess“ mit Calcit wesentlich stabiler verlief und der Verbrauch an Kalksuspension zur Einstellung des pH-Werts wesentlich geringer war als bei der „normalen“ Kalkfällung. Der Einsatz von Kalkwasser bewirkte eine weitere ganz wesentliche Verminderung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauchs, außerdem waren auch Überlauf und Schlammabtrieb geringer. Es wurden Produkte mit einem Gehalt bis 15 % P erhalten (theoretischer Maximalgehalt ca. 20 %).

Wie die Ergebnisse zeigen, ist das vorgestellte Verfahren der Phosphatabscheidung an Calcit bei pH-Einstellung mit Kalksuspension vor allem für Abwässer mit hohen Phosphatkonzentrationen

mit Calcit (0,18 – 0,25 mm)		ohne Calcit
Kalksuspension (0,5 %)	Kalkwasser (0,15 %)	Kalksuspension (2 %)
zur pH-Einstellung auf		
pH = 8,9 ± 0,4	pH = 9,0 ± 0,3	pH = 9,0 ± 0,5
Verbrauch in g/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ fest		
0,07 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,29 ± 0,08
Überlauf (P-Gehalt in % und mg/L Trockensubstanz)		
43,9 ± 8,8 mg/L	41,7 ± 5,1 mg/L	63,0 ± 18,0 mg/L
13,0 % P	17,0 % P	14 % P
Calcit (P-Gehalt in %)		
9,2 % P	3,2 % P	—
Abgesetzter Schlamm (P-Gehalt in % und mg/L Trockensubstanz)		
0,43 g/L	0,23 g/L	0,31 g/L
14,0 % P	15,0 % P	13,0 % P
<b>Apparatur:</b>	Rührreaktor (2 L), Schlammrückführung 1,2 L/h, Durchsatz 2 L/h	
<b>Calcit:</b>	50 g /L Reaktorvolumen; 0,18-0,25 mm Korngröße	
<b>pH Einstellung:</b>	Kalksuspension (2 %) oder Kalkwasser (0,15 %)	
<b>Aufenthaltszeit:</b>	60 Minuten	
<b>Zulauf:</b>	Ablauf der biologischen Kläranlage des FZK, aufgestockt auf 80 mg/L P	

**Tab. 4: Ergebnisse von Experimenten zur Phosphatrückgewinnung mit dem Calcitprozess.**

nen ( $\geq 100$  mg/L P) geeignet, da es weder durch Carbonat noch durch hohe Gehalte an organischen Stoffen im Wasser behindert wird. Auch gegenüber hohen Schlammkonzentrationen im Wasser ist es unempfindlich. Es ist einfach zu handhaben, da die gewünschte Phosphatablaufkonzentration über den ReaktionspH-Wert eingestellt werden kann. Ein weiterer Vorteil ist, dass ein Produkt mit einer höheren Phosphatkonzentration (10–15 % P) erhalten wird, das sich gut für eine Rückgewinnung eignet.

**Anwendung von Calcit zur Verhinderung der Freisetzung von Phosphat (und Schwermetallen) aus Sedimenten mit der Technik der „aktiven Barrieren“**

Sedimente sind in Gewässern oft Senken für Schwermetalle und Nährstoffe. Dadurch besteht aber immer die Gefahr, dass vor allem bei Umlagerungsmaßnahmen, wie z.B. Ausbaggern, oder bei Hochwasserereignissen derartige Stoffe nach Resuspendierung wieder im Wasser gelöst werden. Auch nach einer Elimination von

gelösten Substanzen aus dem Wasser bei Sanierungsmaßnahmen können diese Stoffe durch Rücklösevorgänge aus dem Sediment wieder dem System zugeführt werden. Das heißt, dass nur

dann ein dauerhafter Erfolg erreicht werden kann, wenn diese neuen Gleichgewichtseinstellungen unterbunden werden. Eine Möglichkeit, Rücklösungen zu verhindern, besteht im Abdecken (Capping) des Sediments entweder mit Sand allein [z.B. 1] oder auch mit einer „aktiven Barriere“ durch Beimengung von chemisch reaktiven Stoffen wie modifiziertem Ton [11] und natürlichem bzw. modifiziertem Zeolith [13], wie es in Abb. 5 schematisch dargestellt ist.

Als eine solche aktive Komponente einer Barriere kann für Phosphat und Schwermetalle auch Calcit Verwendung finden. Die Wirkungsweise bezüglich der Phosphatrückhaltung entspricht dem „Kristallisationsprinzip“, wie es am Beginn des entsprechenden Abschnitts vorgestellt wurde. Dies bedeutet eine Bindung und Fixierung als Calciumphosphat. Schwermetalle werden durch Bildung von gemischten Carbonaten am Calcit fixiert. Diese Befunde haben auch Untersuchungen mit Sedimenten am ITC-WGT, die im nächsten Abschnitt beschrieben sind, gezeigt. Diese Versuche wurden unter möglichst naturnahen Verhältnissen bei definierten Bedingungen (Konstanz von Temperatur, pH-Wert und Sauerstoffgehalt im Wasser) sowohl in Suspension als auch mit ruhenden Sedimenten durchgeführt. Die verwendeten Apparaturen sind in [16] beschrieben und in Abb. 6 dargestellt. Zur Herstellung der „aktiven Barriere“ wurden Sand und Calcit im gewünschten Verhältnis trocken gemischt und anschließend trocken auf das Sediment aufgebracht.

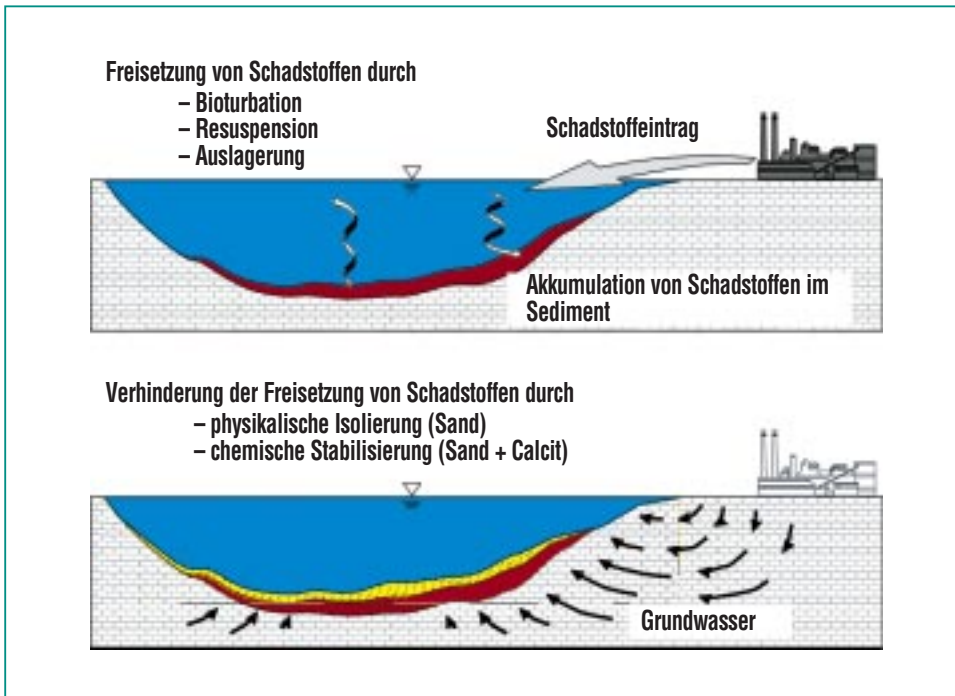


Abb. 5: Schema des Abdeckens von Sedimenten durch aktive und passive Barrieren.

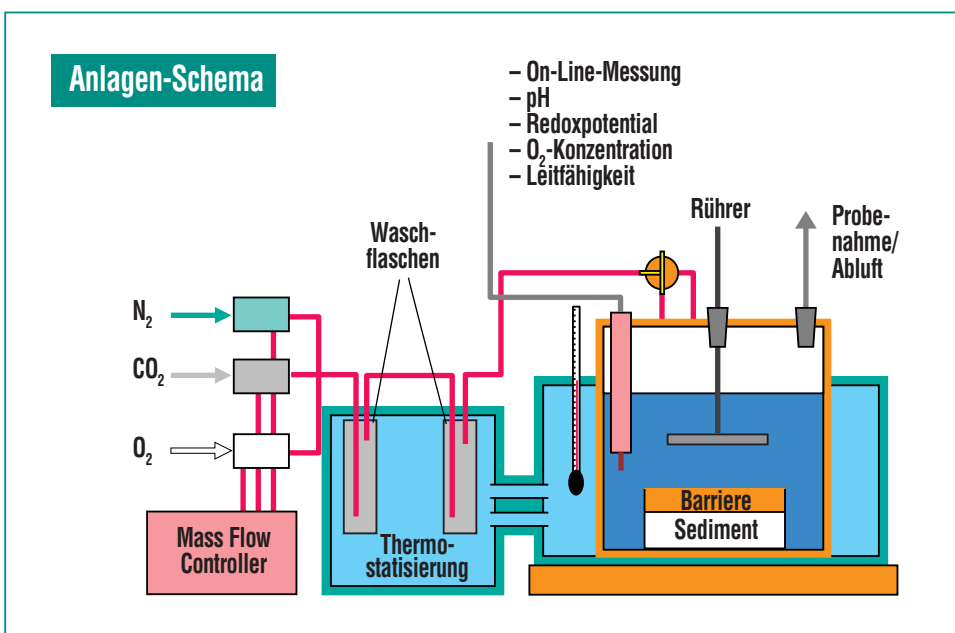


Abb. 6: Versuchsanlage zur Untersuchung von Freisetzungsvorgängen aus Sedimenten.

Es wurden Versuche mit natürlichen Sedimenten des Muldestausees sowie des Tegeler Sees in Berlin unter oxischen und anoxischen Bedingungen durchgeführt. Von den Schwermetallen wurden Zink, Cadmium und Nickel vollständig zurückgehalten und die Remobilisierung von Eisen und Mangan stark verzögert, aber nicht vollständig gehemmt. Abb. 7 zeigt Ergebnisse unter anoxischen Bedingungen mit Sediment des Tegeler Sees in Berlin, die die phosphatrückhaltende Wirkung von Calcit am zeitlichen Verlauf der Phosphatkonzentration für drei verschiedene Versuche deutlich werden lässt.

Unter den gegebenen Versuchsbedingungen wurden mit einer 2 cm hohen Schicht aus Sand ohne aktive Komponente maximal 50  $\mu\text{Mol/L}$  P freigesetzt. Dies entsprach etwa einem Viertel des im Sediment vorhandenen Phosphats. Diese Endkonzentration wurde nach ca. 30 Tagen erreicht, die Beimischung von 2 %

Calcit zu dieser 2 cm starken Sandschicht verminderte die Remobilisierung deutlich. Durch die Erhöhung des Calcitanteils auf 5 % wurde eine weitere Verminderung der Freisetzung des Phosphats aus dem Sediment erreicht, die Phosphatwerte lagen nach einer Versuchsdauer von 120 Tagen noch an der Bestimmungsgrenze von 10  $\mu\text{g/L}$  P. Technisch gesehen muss eine Barriere eine Höhe von mindestens 30 cm aufweisen, um eine mechanische Stabilität zu erreichen und sie überhaupt maschinell aufbringen zu können. Daher kann davon ausgegangen werden, dass 2 % Calcit als Zugabe zu der Sandbarriere über lange Zeiträume eine ausreichende Rückhaltung von Phosphat bewirken sollten.

Der besondere Reiz einer Anwendung von Calcit als Barriermaterial liegt in der Tatsache begründet, dass damit sowohl eine Rückhaltung der Schwermetalle als auch des Phosphats, je nach

dem Redoxzustand des Systems, möglich ist. Als ein wichtiger potentieller Vorteil einer Calcitbarriere ist anzumerken, dass es sich um ein billiges, leicht erhältliches Produkt handelt, das generell immer Akzeptanz finden wird, da es sich um einen natürlichen Bestandteil der Gewässersedimente handelt. Das Verfahrensprinzip wird in nächster Zeit an eutrophierten Baggerseen der näheren Umgebung getestet werden.

## Zusammenfassung

Zur Phosphatelimination aus Wasser wurden im Forschungszentrum Karlsruhe (ITC-WGT) zwei neuere Verfahren entwickelt, die in der Handhabung einfach sind, im Gegensatz zu den üblichen Fällungsverfahren eine Aufsalzung des Wassers vermeiden und eine Rückgewinnung des Phosphors ermöglichen:

1. Sorption des Phosphats an die Aktivtonerde, ein Prozess, der sich besonders für die Behandlung größerer Wassermengen mit niedrigen Phosphatkonzentrationen von  $\leq 1 \text{ mg/L P}$  im Zulauf eignet. Dabei können durch geeignete Wahl der Prozessparameter sehr niedrige Ablaufwerte von ca. 0,02 mg/L P erhalten werden.
2. Direkte Abscheidung ("Kristallisation") von Calciumphosphat mit Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) als Impfmateriale. Die erreichte Endkonzentration an Phosphat hängt in erster Linie vom pH-Wert des Wassers ab, der

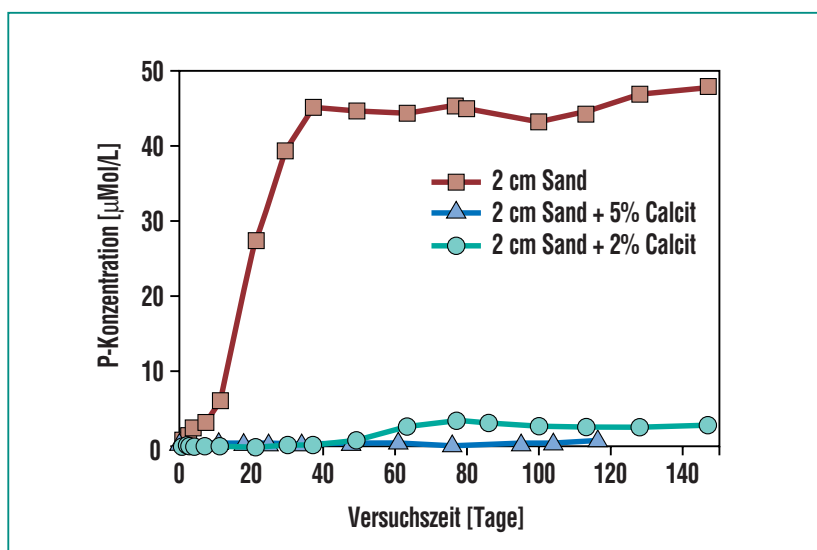


Abb. 7: Versuche mit statischem Sediment des Tegeler Sees (Berlin) unter anoxischen Bedingungen mit und ohne Calcit.

vorzugsweise mit Kalksuspension eingestellt wird, und ist weitgehend unabhängig von der Phosphatkonzentration des Rohwassers. Daher ist es besonders zur Behandlung von Wässern mit höheren Phosphatkonzentrationen ( $\geq 20$  mg/L P) geeignet. Es ist

in der Anwendung sehr einfach, da eine Regelung des pH-Werts für den Dauerbetrieb ausreicht.

Beruhend auf dem oben beschriebenen Kristallisationsprinzip wurde auch ein Verfahrenskonzept entwickelt, um die Frei-

setzung von Phosphat aus Sedimenten in den Wasserkörper zu verhindern. Hierzu ist die Abdecken der Sedimente mit einer Mischung von Sand und einigen Prozenten Calcit geeignet.

## Literatur

- [1] J. M. Azkue, A. J. Zeman, U. Förstner  
*Proceedings of the 3rd International Congress on Environmental Geotechnics, Lisbon, Sep. 7-11, 1998*
- [2] H. Bernhard,  
*Phosphor – Wege und Verbleib in der Bundesrepublik Deutschland, Verlag Chemie Weinheim – New York (1978)*
- [3] H. Bernhardt,  
*Z. W.-Abwasserforschung 14, 180-187 (1981)*
- [4] S. Brett, J. Guy, J. K. Morse, J. N. Lester  
*Selper Publications, (1997) ISBN 0 948411 10 0*
- [5] *Bundesanzeiger: Rahmen-AbwasserVwV vom 31. Juli 1996, 48, 164a (1996)*
- [6] *Bundesgesetzblatt I: vom 4. 6. 1980, 664-666 (1980)*
- [7] D. Donnert,  
*KfK-Bericht, ISSN 0303-4003, 4-31 (1988)*
- [8] D. Donnert, M. Salecker,  
*Env. Techn. 20, 735-742 (1999)*
- [9] D. Donnert, M. Salecker,  
*Wat. Sci. Techn. 40, (4-5), 195-202 (1999)*
- [10] D. Donnert, R. Gensicke, K. Merkel, M. Salecker, S. H. Eberle  
*Korrespondenz Abwasser 45 (1998), 2123-32 (1998)*
- [11] G. B. Douglas, D. N. Coad,  
*CSRIO Australia, Division of Water Resources, Report No. 96-11 (March 1996)*
- [12] E. Eggers,  
*Wat. Sci. Techn. 23, 819-824 (1986)*
- [13] P. Jacobs, U. Förstner,  
*Wat. Res. 33, (9), 2083-1087 (1999)*
- [14] A. Hamm,  
*Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 90, 7-36 (1986)*
- [15] K. Jedele, A. Bunkofer,  
*Korrespondenz Abwasser 38 (H.2), 170-183 (1991)*
- [16] J. Lorenz, D. Donnert, S. H. Eberle, LORENZ,  
*Vom Wasser 92, 103-115 (1999)*
- [17] F. Sarfert, R. Boll, R. Kayser, A. Peter,  
*Gwf-Wasser/Abwasser 130 (H.3), 121-130 (1989)*
- [18] K. Sato, M. Ogoshi,  
*Report of the Public Works Research Institute, ISSN 0836-5878 (Ministry of Construction, Tsukuba Science City, Japan) (1983)*

# Anwendung der magnetischen Separation zur Abwasserreinigung

M. Franzreb, ITC

## Einleitung

Eine Suche nach auf Magnettechnik basierenden Prozessen in gängigen Lehrbüchern zur Verfahrenstechnik der Wasser- bzw. Abwasserbehandlung bleibt zu meist erfolglos oder liefert nur das einfache Beispiel der Entfernung metallischer Feinstpartikel aus Abwässern der Stahl- und Hüttenindustrie. Dieser Umstand spiegelt die Tatsache wieder, dass magnetologische Verfahren trotz verschiedener Vorteile bisher keine breite Anwendung in dem genannten Aufgabengebiet gefunden haben. Zu den wenigen etablierten Einsatzgebieten gehören die Entfernung von Korrosionsprodukten aus dem Kondensatkreislauf von Kraftwerken, insbesondere Kernkraftwerken, die erwähnte Abtrennung metallischer Feinstpartikel aus Abwässern der Stahl- und Hüttenindustrie sowie die Sicherung von Produkten und Produktionsanlagen gegen das versehentliche Einbringen metallischer Teile.

Neben dieser relativ geringen Anzahl technisch realisierter Anwendungen gibt es jedoch zahlreiche im Labor- oder Pilotmaßstab erprobte Verfahren, die unter Einsatz von Magnettechnik innovative Ansätze zur Lösung wasser-technologischer Aufgabenstellungen liefern. Ein Großteil der hinter diesen Verfahren stehenden Grundideen stammt dabei bereits aus den siebziger und achtziger Jahren, wobei in den meisten Fällen der hohe Preis der damals zur Verfügung stehenden Magnetsysteme eine industrielle Nutzung verhinderte. Die Preise für supra-leitende Magnetspulen und ins-

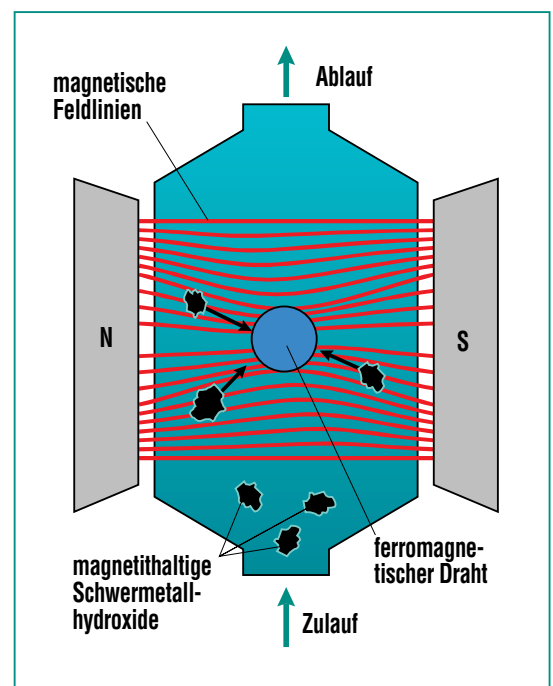
besondere für Permanentmagnetsysteme auf Seltenerdbasis sind innerhalb des letzten Jahrzehnts jedoch stark gesunken, so dass es sich lohnt, diese Ansätze in modifizierter Form und mit moderner Magnettechnologie neu zu untersuchen und zu bewerten. Im Folgenden werden daher nach einer kurzen Erläuterung des Prinzips der Hochgradienten-Magnetseparation die am Institut für Technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) entwickelten Karussell-Magnetseparatoren sowie deren Anwendungspotenzial auf den Gebieten der Schwermetallentfernung und der Phosphatelimination erläutert.

## Hochgradienten-Magnetseparatoren

Abb. 1 erläutert das Grundprinzip der Hochgradienten-Magnetseparation (HGMS) anhand einer schematischen Darstellung. In den Bereich eines äußeren Magnetfelds wird ein mit einer magnetisierbaren Abscheidematrix gefüllter Kanister eingebracht. Diese Matrix, in der Abbildung durch einen einzelnen Drahtquerschnitt symbolisiert, besteht zum Beispiel aus einer lockeren Packung grober Stahlwolle oder einem Stapel Drahtnetze. Die Matrixdrähte bündeln das äußere Magnetfeld in ihrer Umgebung und schaffen so auf ihrer Oberfläche Bereiche, die auf para-, ferri- bzw. ferromagnetische Partikel stark anziehend wirken. Die Partikel lagern sich an die Abscheidematrix an, so dass eine partikel-freie oder nur mit unmagnetischen Feststoffteilchen beladene Lösung den Separator verlässt.

Die auftretenden Magnetkräfte auf die Partikel können dabei über das Hundertfache der auf die Partikel wirkenden Gewichtskraft betragen. Hierdurch lassen sich, bei ausreichender Magnetisierbarkeit, auch im Falle von Feinstpartikeln mit wenigen Mikrometern Durchmesser Ober- bzw. Filterflächenbelastungen bis über  $100 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$  realisieren, wohingegen die zulässige Oberflächenbelastung von Sedimentationsbecken für vergleichbare Substanzen unter  $1 \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \cdot \text{h})$  liegt.

Die Dauer des Abscheidezyklus von Hochgradienten-Magnetseparatoren kann von mehreren



**Abb. 1: Grundprinzip der Hochgradienten-Magnetseparation.** Zu erkennen ist die Bündelung der rot eingezeichneten magnetischen Feldlinien im Bereich eines im Querschnitt dargestellten ferromagnetischen Drahts. Magnetisierbare Teilchen werden durch diese Zonen hoher Feldliniendichte angezogen und an der Drahtoberfläche abgeschieden.

Wochen, bei der Abtrennung eisenhaltiger Korrosionsprodukte aus Kondensatkreisläufen, bis hinab zu wenigen Minuten reichen. Ist die Kapazität der Abscheidematrix erschöpft, wird die Lösungszufuhr unterbrochen und es folgt eine kurze intensive Rückspülphase im Gegenstrom bei ausgeschaltetem Magnetfeld. Die abgeschiedenen Partikel fallen dabei als Konzentrat an, wobei der Feststoffgehalt jedoch selten größer drei Prozent liegt. Abschließend wird das Magnetfeld wieder eingeschaltet und eine weitere Abscheidephase kann beginnen.

Im Falle von Wässern mit einem geringen Anteil schwach magnetischer, schwermetallhaltiger Partikel liefern nach dem beschriebenen Grundprinzip zyklisch arbeitende HGMS aufgrund ihrer kompakten Bauweise und der hohen erzielbaren Feldstärken optimale Bedingungen bezüglich Durchsatz und Abscheideeffizienz. Für Anwendungsfälle, in denen große Volumenströme mit mittlerem bis hohem Gehalt an zu entfernenden Partikeln anfallen, wurden dagegen kontinuierlich arbeitende Karussell-Magnetseparatoren entwickelt. Bei diesem Typ von Magnetseparatoren befindet sich die Abscheidematrix in einer scheiben- oder ringförmigen Halterung, die kontinuierlich oder schrittweise langsam um ihre Achse rotiert. Entlang des Umfangs liegen eine oder mehrere Separationszonen, in deren Bereich die Abscheidematrix durch ein äußeres Magnetfeld aufmagnetisiert wird. An die Separationszone schließt sich die ebenfalls noch im Magnetfeldbereich

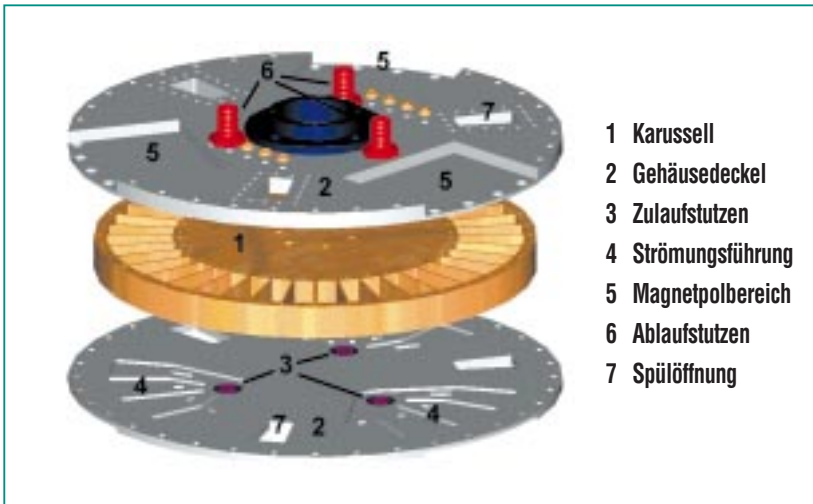
liegende Waschzone gefolgt von einer außerhalb des Magnetfelds liegenden Spülzone. Aufgrund der räumlichen Trennung der verschiedenen Zonen können die Vorgänge Abtrennung, Waschen und Ausspülen nebeneinander ablaufen, d.h. Karussell-Magnetseparatoren arbeiten mit kontinuierlichem Zulauf. Der Transport der in der Separationszone abgeschiedenen Partikel in die Wasch- und Spülzone erfolgt dabei durch die Drehung des aus Abscheidematrix und Halterung bestehenden Karussells.

Ein nach diesem Prinzip arbeitender Magnetseparator für die Erzaufbereitung wurde bereits in den siebziger Jahren durch die Humboldt Wedag AG vorgestellt [1]. Weitere Karussell-Magnetseparatoren wurden unter anderem von den Firmen CarpcO-Amax, Eriez Magnetics sowie Sala Magnetics entwickelt [2, 3], wobei sämtliche der genannten Karussell-Magnetseparatoren Elektromagnete als Magnetfeldquelle benutzen. Im Verlauf der letzten beiden Jahrzehnte verbesserte sich die Leistungsfähigkeit von Permanentmagneten jedoch stark, so dass die Verwendung dieser Magnetfeldquelle inzwischen, zumindest für kleine und mittlere Systeme, Vorteile gegenüber der Verwendung klassischer Elektromagnete verspricht. Dem Vorhaben der Entwicklung eines neuartigen Karussell-Magnetseparators lag daher die Prämisse der Verwendung von Permanentmagneten auf Seltenerd-basis zugrunde. Zusätzlich hatte sich in Vorversuchen gezeigt, dass sich die in der Abwasserbehandlung an einen Magnetsepa-

erator gestellten Anforderungen stark von denen der Erzaufbereitung unterscheiden. So liegen die geforderten Abscheidegrade in der Regel über 90%, während die verwendete Spülwassermenge nur einen Bruchteil der gereinigten Abwassermenge betragen darf. Zudem müssen die Scherkräfte innerhalb des Separators möglichst gering sein, um eine Zerstörung von z.B. Schwermetallhydroxidflocken zu verhindern.

Unter Berücksichtigung der genannten Punkte wurde in einer Kooperation der Institute für Technische Chemie (ITC) und Technische Physik (ITP) sowie der Firma Elektromagnetbau Steinert GmbH ein neuartiger Typ eines Karussell-Magnetseparators entwickelt, der sich speziell für die Abwasserreinigung bzw. Wasseraufbereitung eignet [4, 5]. Wie aus der schematischen Aufsicht (Abb. 2) zu erkennen, bildet das Herzstück des Separators ein drehbares Karussell im Innern eines geschlossenen Gehäuses. Das Karussell besteht aus einer massiven Messingscheibe von 4 cm Dicke, aus der entlang des Umfangs 40 Segmente auserdriert sind, wobei ein 3 mm dicker Steg für eine Abdichtung der einzelnen Segmente gegeneinander sorgt. Innerhalb der Segmente liegen Matrixeinsätze aus ferromagnetischen Drahtgewebe bzw. Stahlwolle, die durch oben und unten mit dem Matrixrahmen verschraubte Teflondichtungen (nicht eingezeichnet) in ihrer Position fixiert werden.

Die zu filtrierende Suspension tritt durch die drei am unteren Gehäusedeckel liegenden Zuläufe ein, verteilt sich auf die innerhalb der



- 1 Karussell
- 2 Gehäusedeckel
- 3 Zulaufstutzen
- 4 Strömungsführung
- 5 Magnetpolbereich
- 6 Ablaufstutzen
- 7 Spülöffnung



Abb. 3: Seitenansicht des auf Permanentmagneten basierenden Karussell-Magnetseparators KMP3.

Abb. 2: Explosionszeichnung der Gehäusedeckel und des Filterkarussells eines Karussell-Magnetseparators. In die Öffnungen des Filterkarussells werden Stapel aus ferromagnetischem Filtergewebe (hier nicht eingezeichnet) eingebracht, an denen nach dem Prinzip der Hochgradienten-Magnetseparation die Partikelabscheidung stattfindet.

Magnetfeldbereiche liegenden Filtersegmente des Karussells, wird durch den oberen Gehäusedeckel wieder gesammelt und tritt durch die Abläufe aus. Die Gehäusedeckel dienen dabei nicht nur der Abdichtung, sondern sie besitzen auf ihrer Innenseite spezielle Ausfräsungen, die die Strömungsführung bewirken. Um eine Optimierung des Arbeitsvolumens zu erreichen, sind die Gehäusedeckel zusätzlich an ihrer Außenseite im Bereich der Magnetpolschuhe (nicht eingezeichnet) ausgefräst. Da der zwischen den Magneten liegende Spülbereich gegenüber dem Filtrationsbereich abgedichtet ist, kann der Filtrationsvorgang während der Matrixreinigung kontinuierlich fortgesetzt werden. Abb. 3 zeigt eine Seitenansicht des fertiggestellten Prototyps, die technischen Daten sind Tab. 1 zu entnehmen.

<b>Maße des Karussell-Magnetfilters (LxBxH)</b>	≈ 800 x 800 x 1200 mm
<b>Gewicht</b>	≈ 600 kg
<b>Anzahl der Filterzonen</b>	3
<b>Flussdichte der Seltenerd-magnete im Zentrum des Arbeitsvolumens</b>	0.5 Tesla
<b>Energieprodukt des NdFeB-Werkstoffs</b>	270 – 320 kJ/m <sup>3</sup>
<b>Maße des Polschuhzwischenraums (L x B x H)</b>	150 x 62 x 102 mm
<b>Gesamtfläche der Filterzonen</b>	290 cm <sup>2</sup>
<b>Durchmesser des Karussells</b>	500 mm
<b>Energieverbrauch des Karussellantriebs</b>	40 W
<b>Filtergeschwindigkeit (bezogenen auf den Matrixquerschnitt)</b>	100 – 150 m/h
<b>Durchsatz*</b>	3 – 5 m <sup>3</sup> /h
<b>Abscheideeffizienz*</b>	75 – 95%

\*) Angaben gelten für die Separation magnetithaltiger, amorpher Fällungsprodukte. Im Falle kompakter, gut magnetischer Partikel sind wesentlich höhere Filtergeschwindigkeiten bzw. Durchsätze realisierbar.

Tab. 1: Technische Daten des Karussell-Magnetseparators KMP3

## Schwermetallentfernung

Die Abscheidung von Schwermetallionen aus Reinigungs-, Spül- oder Kreislaufwässern ist ein in verschiedenen Industriezweigen, wie z.B. Galvaniken oder Chemischen Betrieben, häufig anzutreffendes Problem. Eine zur Abschätzung der Möglichkeiten einer Magnetseparation durchgeführte Kräftebilanz zeigt, dass, im Unterschied zur Gasphase, eine direkte magnetische Beeinflussung gelöster Ionen nur sehr geringe Effekte bewirkt. Insbesondere aufgrund der durch die Brownsche Molekularbewegung hervorgerufenen Tendenz zum Konzentrationsausgleich kann auch eine lange Einwirkung starker Magnetfeldgradienten keine merkliche räumliche Separierung von Schwermetallionen erzielen. Der Anwendung magnetetechno-

logischer Separationsverfahren muss im Falle gelöster Schwermetallionen daher immer eine Prozessstufe vorausgehen, in der die Schwermetallionen in eine feste Verbindung überführt bzw. an diese gebunden werden.

Zu diesem Zweck werden die Schwermetallionen zunächst durch eine Fällung in eine feste Verbindung überführt. Als Fällungsmittel kommen dabei alle gängigen Substanzen, wie z.B. Natronlauge, Kalk oder auch Natriumsulfid in Frage. Die gebildeten Mikrofloccen werden anschließend in einer sogenannten Flockungsstufe durch die Zugabe von Flockungshilfsmitteln zu Makrofloccen verbunden. Im Unterschied zu einer gewöhnlichen Fällung werden dem Abwasser dabei zusätzlich noch magnetische Mikroartikel zugesetzt. Im Verlauf der Flockung kommt es

zu einem Einschluss der magnetischen Mikroartikel in die entstehenden Makrofloccen, was dazu führt, dass sich diese mittels Magnetseparatoren selbst bei hohen Filtergeschwindigkeiten effizient abtrennen lassen. Das gereinigte Filtrat verlässt den Separator und muss, je nach pH-Wert, vor einer Einleitung in den Vorfluter eventuell noch neutralisiert werden. Das anfallende Konzentrat wird einer weiteren Entwässerung zugeführt (Abb. 4). Optional besteht die Möglichkeit über mechanische und chemische Einwirkungen die Floccen wieder in Magnetteilchen und Schwermetallverbindungen zu separieren, die magnetischen Partikel über Trommel-Magnetseparatoren abzutrennen, zu waschen und schließlich in den Flockungsprozess zurückzuführen.

Entsprechende in der Literatur beschriebene Untersuchungen zur Schwermetallentfernung in Verbindung mit Hochgradienten-Magnetseparatoren verwendeten nahezu ausschließlich natürlichen Magnetit als Zusatzstoff [6, 7]. Der Grund hierfür ist in dem günstigen Preis und den hervorragenden magnetischen Eigenschaften von Magnetitpartikeln im Größenbereich von ca. 5–50 µm zu suchen. Diesen Vorteilen steht jedoch die geringe spezifische Oberfläche von natürlichem Magnetit gegenüber. Für eine ausreichende Wirkung müssen daher hohe Dosierungen von oftmals über 1 g/l Abwasser eingesetzt werden. Die Verwendung derart hoher Konzentrationen macht dabei für einen kommerziellen Einsatz eine effektive Magnetitrückgewinnung zwingend notwendig. Im Unter-

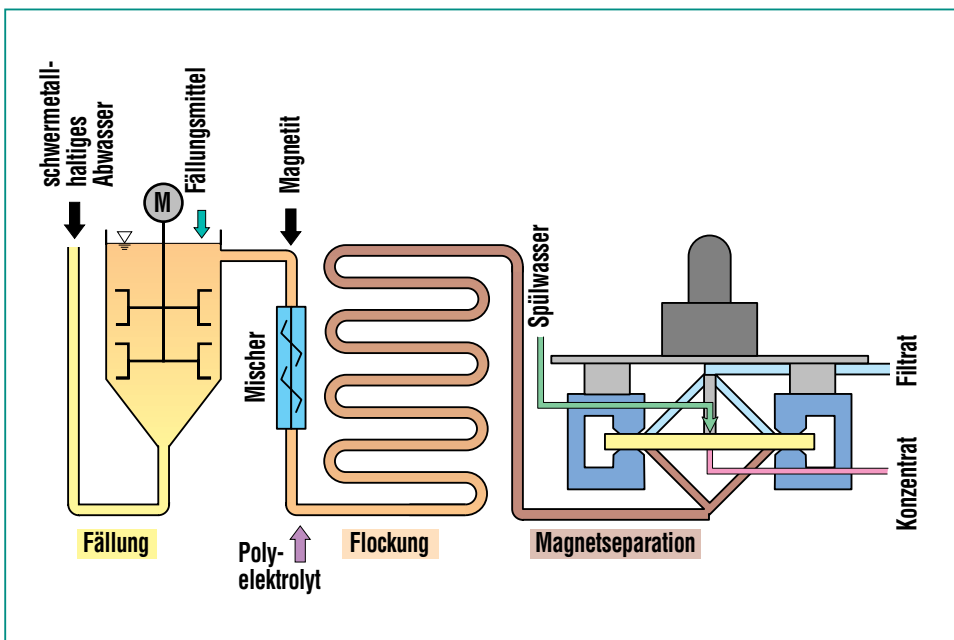


Abb. 4: Grundschemata einer Schwermetallentfernung durch Fällung/Flockung unter Zugabe magnetischer Mikroartikel und anschließende Magnetseparation.

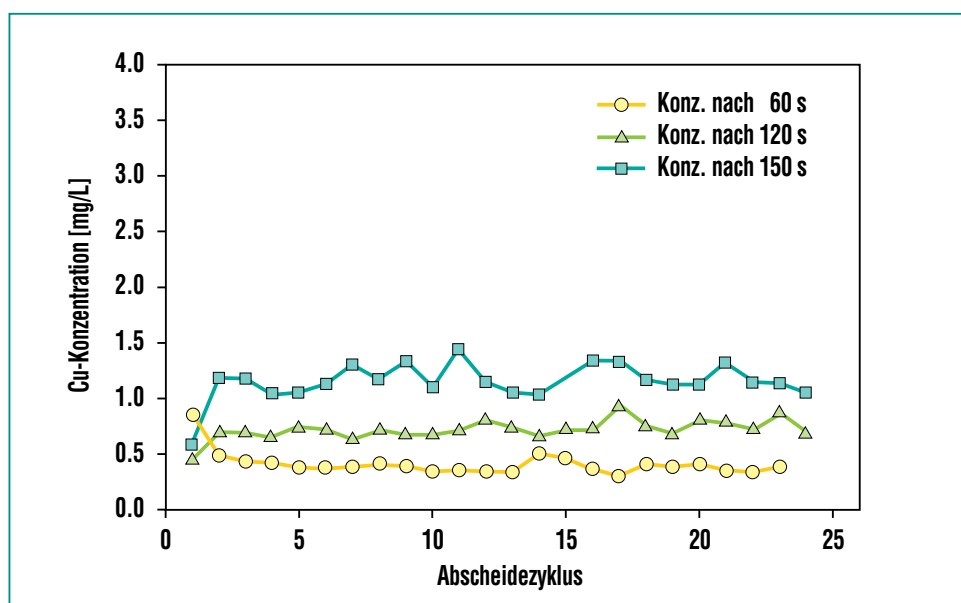


schied zur Verwendung von natürlichem Magnetit wurden bei den eigenen Versuchen synthetisch hergestellte Magnetitpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von nur ca. 50 nm eingesetzt. Konzentrierte Suspensionen dieser Partikel lassen sich durch ein einfaches Fällungsverfahren aus Eisen(II)- und Eisen(III)-Salzen innerhalb weniger Minuten gewinnen. Aufgrund der geringen Größe zeigen die Magnetitpartikel ein sehr gutes Suspendierverhalten und besitzen eine hohe spezifische Oberfläche. Die benötigte Zusatzmenge liegt für diese Partikel nur im Bereich von 10–20 mg/l, wodurch auf eine aufwendige Rückgewinnung verzichtet werden kann.

Die Ergebnisse von im Labormaßstab durchgeführten Vorversuchen zu diesem Ansatz einer stark verminderten Magnetitdosierung finden sich in [8]. Bei den Versuchen handelte es sich um die Messung des zeitlichen Verlaufs der Ablaufkonzentrationen einfacher, zylindrischen Hochgradienten-Magnetseparatoren, die sich im Magnetfeld eines Elektromagneten bzw. eines supraleitenden Magnetsystems befanden. Für die Frage der erzielbaren Abscheideleistung eines Hochgradienten-Magnetseparators in realen Anwendungen ist jedoch zusätzlich die Effizienz des Spülvorgangs der Abscheidematrix von entscheidender Bedeutung. Aufgrund von auch nach der Entfernung eines äußeren Magnetfelds verbleibenden Haftkräften zwischen Partikeln und Draht sowie dem Auftreten schwer zugänglicher Stellen innerhalb der starren Abscheidematrix ist die durch ei-

nen Spülvorgang erreichte Filterabreinigung nie hundertprozentig. Entscheidend ist hierbei, ob sich die verbleibenden Restbeladungen im Verlauf der Abscheidezyklen akkumulieren und damit zu immer schlechteren Abscheideergebnissen führen, oder ob sich innerhalb weniger Zyklen ein stationärer Zustand mit einer konstanten und nur geringen Restbeladung einstellt. Zur Klärung dieser Frage wurden Versuche zur Abscheidung magnetithaltiger Schwermetallhydroxidflocken an einem automatisierten, zyklisch betriebenen Laborseparator durchgeführt. Abb. 5 zeigt die gemessenen Ablaufkonzentrationen für magnetithaltiges Kupferhydroxid mit einem Cu:Fe-Verhältnis von 1:1 jeweils nach 60, 120 und 150 s jedes Abscheidezyklusses. Wie zu erkennen, stellte sich bereits ab dem

zweiten Abscheidezyklus, d.h. nach einmaligem Spülen, ein weitgehend stationäres Filterverhalten ein, das sich über den weiteren Verlauf von 24 Abscheide- und Spülzyklen nicht mehr veränderte. Ausgehend von einer Zulaufkonzentration von 50 mg/l Cu werden für Abscheidezyklen von 120 Sekunden Ablaufwerte erreicht, die deutlich unter 1 mg/l liegen, d.h. die sich im stationären Betrieb einstellende Abscheideeffizienz liegt bei über 98%. Bedingt durch die kurze Dauer der Abscheidezyklen und eine Gesamtdauer des Rückspül- und Waschvorgangs von ca. 60 Sekunden ist mit Zulaufkonzentrationen von 50 mg/l aber sicherlich bereits der Punkt erreicht, bei dem der Wechsel von einem zyklischen zu einem kontinuierlichen Separationsprozess Vorteile verspricht.



**Abb. 5: Abtrennung magnetithaltiger Kupferhydroxide mittels zyklisch betriebener HGMS. Die Messpunkte geben die Kupferkonzentration im Ablauf jeweils nach 60, 120 und 150 s jedes Abscheidezyklusses wieder. Nach einem Rückgang der Abscheideeffizienz zwischen dem ersten und zweiten Abscheidezyklus stellt sich eine konstante Ablaufqualität ein.**

## Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern

Die Phosphatelimination aus kommunalen Abwässern ist aufgrund des Phosphatgehalts menschlicher und tierischer Ausscheidungen trotz eines nahezu vollständigen Ersatzes der Waschmittel-Phosphate nach wie vor ein aktuelles Thema. Bei einer Bilanzierung der aus verschiedenen Quellen in Gewässer eingebrachten Phosphatfrachten stellen zudem kommunale Abwässer den mit Abstand größten Anteil, weshalb auch zukünftig mit weiter verschärften Anforderungen an die Phosphat-Ablaufwerte, insbesondere auch von kleineren Kläranlagen, zu rechnen ist. Bei einer Betrachtung der Verfahren zur Phosphatelimination zeigt sich, dass der Abbau durch speziell adaptierte Mikroorganismen unbestreitbare Vor-

teile bietet, wie z.B. einen geringeren Schlammanfall und eine verminderte Aufsalzung der Gewässer. Zur Behandlung von Spitzen der Phosphatbelastung und zur Sicherstellung der Einhaltung niedriger Grenzwerte wird aber auch in Zukunft oftmals eine chemische Phosphatelimination zumindest temporär zum Einsatz kommen. Bei der chemischen Phosphatelimination lässt sich zwischen Kristallisationsverfahren bzw. Verfahren mit einem Fällungs- und Flockungsschritt unterscheiden [9]. Eine weitere Unterteilung der Fällungs/Flockungsverfahren ist nach dem Ort der Fällmittelzugabe in Bezug auf die biologische Reinigungsstufe möglich. Hier wird zwischen Vor-, Simultan- und Nachfällung unterschieden. Die Nachfällung gilt dabei als die wirksamste aber auch aufwendigste Variante, da zusätzliche Fäll- und Nachklärbecken

benötigt werden. Aufgrund des hohen Flächenbedarfs dieser Becken bestehen seit längerem Bestrebungen diese durch eine Flockenabtrennung mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren zu ersetzen [10, 11].

Die im Rahmen von Diplomarbeiten am ITC-WGT durchgeführten Versuche zur Phosphatelimination dienen in erster Linie als Modell zum Vergleich der Leistungsfähigkeit der im Laufe der Jahre 1995 bis 1998 entwickelten Prototypen von Karussell-Magnetseparatoren [12]. Durch eine direkte Verbindung zur Kläranlage des Forschungszentrums standen die bereits für die Prototypen benötigten hohen Volumina häuslichen Abwassers jederzeit und mit einer, wenn auch im gewissen Rahmen schwankenden, bekannten Zusammensetzung zur Verfügung. Die Notwendigkeit für eine derartige Abwasserquelle wird ersichtlich wenn man bedenkt, dass z.B. mit dem Magnetseparator KMP3 für einem 24h-Versuch über 25 m<sup>3</sup> Versuchslösung benötigt werden.

Neben einer ausreichenden Fällmitteldosierung<sup>1)</sup> ( $\beta(\text{FeCl}_3) > 2$ ) erwies sich die eingesetzte Menge an synthetischem Magnetit als entscheidender Parameter für die Effizienz des Verfahrens. Wie aus Abb. 6 zu entnehmen, sind im Falle des Einsatzes von synthetischem Magnetit nur geringe Dosiermengen notwendig, um den bei der Fällung entstehenden Eisenphosphat- bzw. Eisenhydro-

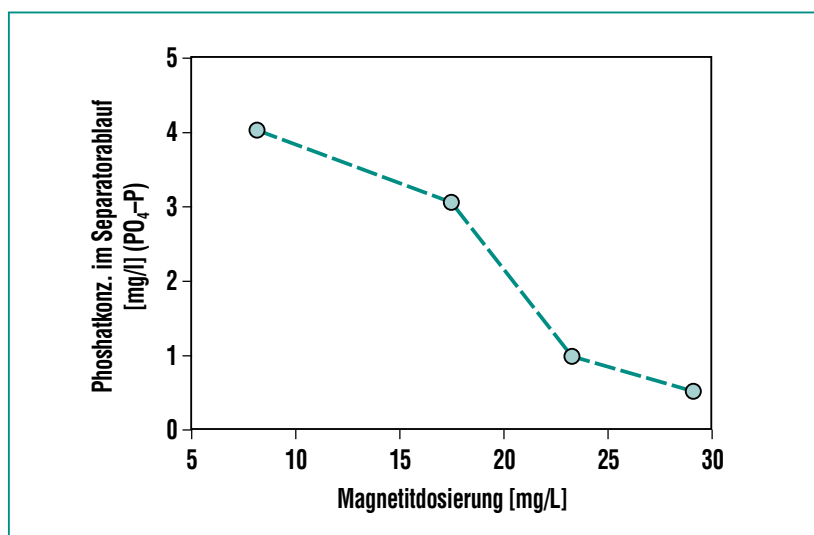


Abb. 6: Abhängigkeit der Phosphatkonzentration im Filtrat von der zudosierten Magnetitmenge für den Fall der Phosphorelimination aus kommunalen Abwässern mittels HGMS. Unter den gewählten Bedingungen ist eine Magnetitdosierung > 20 mg/l zum Erreichen von Ablaufkonzentrationen < 1 mg/l P notwendig.

<sup>1)</sup> Der  $\beta$ -Wert entspricht dabei der auf die Phosphatkonzentration im Zulauf bezogenen molaren Konzentration an zudosiertem Eisen(III)-chlorid.

xidflocken ausreichend magnetische Eigenschaften zu verleihen. Im Bereich < 30 mg/l zeigt die Dosierung dabei einen starken Effekt auf die Abscheideleistung, wobei im Falle von Zulaufkonzentrationen von ca. 10 mg/l P eine Dosierung von ca. 20 mg/l synthetischen Magnetits ausreicht, um Ablaufwerte kleiner 1 mg/l zu erreichen.

Die Leistungsfähigkeit des Prototypen KMP3 für den Anwendungsfall einer weitergehenden Phosphatelimination demonstriert Abb. 7. Die in diesem Versuch vorgelegte Phosphatkonzentration lag bei 2 mg/l P und entsprach damit in etwa dem oberen Grenzwert der im Ablauf einer biologischen Klärstufe zu erwartenden Konzentrationen. Die benötigte Fällmitteldosierung von  $\beta = 2,0$  wird durch ein Fällmitteleinsatz von ca. 20 mg/l  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  erreicht. Durch den Zusatz von 25 mg/l Magnetit wird demzufolge die in der Nachfällung anfallende Schlammmasse deutlich erhöht, was sicherlich als ein Nachteil des Magnetseparationsverfahrens anzusehen ist. Bezogen auf den gesamten Schlammanfall einer Kläranlage liegt die Erhöhung jedoch nur im Bereich weniger Prozent. Nach einer Optimierung der Betriebsparameter und aufgrund der geringeren Zulaufkonzentration konnten trotz einer erheblichen Steigerung der Filtergeschwindigkeit gegenüber den Versuchen von Abb. 6 Abscheidegrade von über 80%, entsprechend mittleren Ablaufkonzentrationen < 0,4 mg/l P, erzielt werden. Abb. 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Phosphatkonzen-

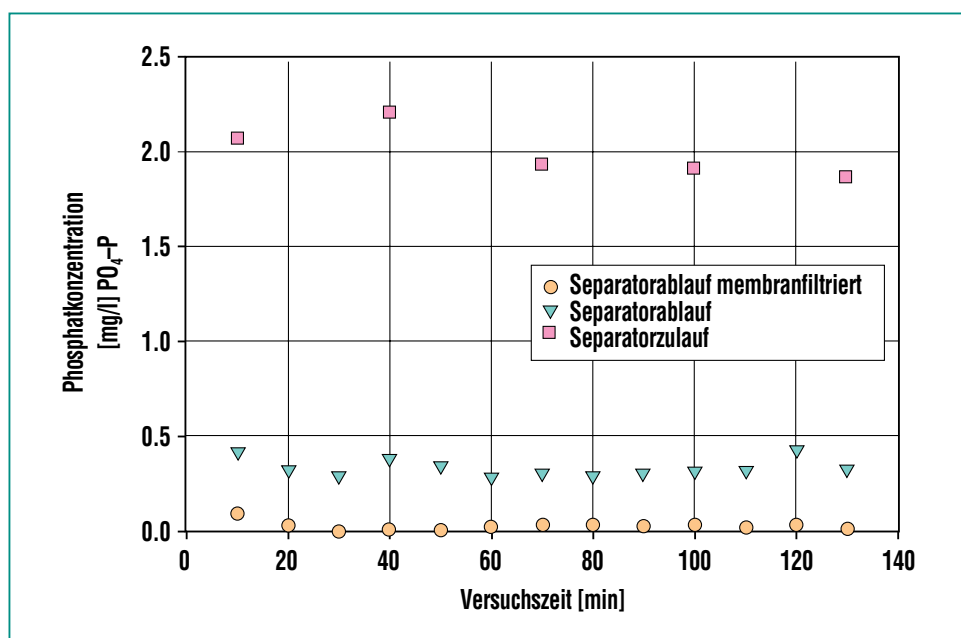
$V_{\text{spül}}$ [%]	Flußdichte [Tesla]	$C_{\text{FHM}}^*$ [mg/l]	$C_{\text{Magnetit}}$ [mg/l]	$\beta$ -Wert -	$v_0$ [m/h]
6,7	0,4	1,0	25	2,0	150
*) FHM = Flockungshilfsmittel Praestol 2510					

**Tab. 2: Betriebsparameter zur Phosphatelimination mittels des Prototypen KMP3 unter optimierten Bedingungen.**

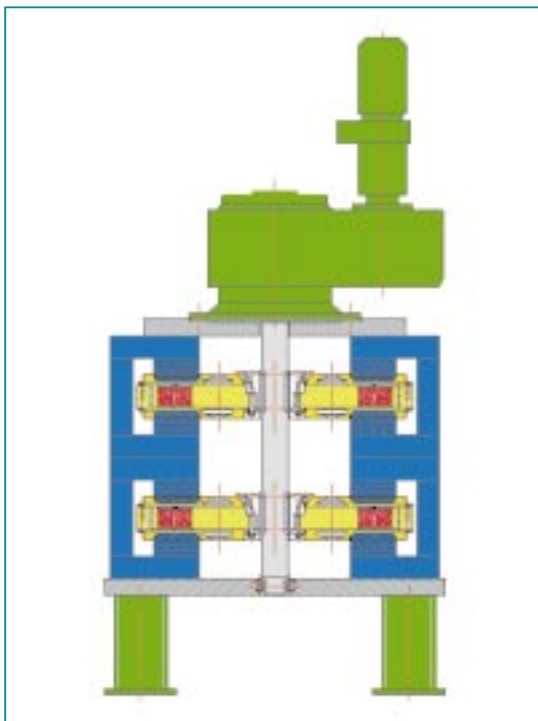
trationen im Zulauf, Ablauf und membranfiltriertem Ablauf eines entsprechenden Versuchs. Die membranfiltrierten Proben dienten dabei der Kontrolle der Güte der chemischen Fällung. In der Versuchszeit von 130 min vollführte das Karussell des Magnetseparators KMP3 mehr als vier volle Umdrehungen, d.h. jedes Filtersegment durchlief mindestens viermal den Zyklus zwischen Beladung und Spülung. Wie sich in früheren Versuchen über 24 Stunden gezeigt hatte, ist

dieser viermalige Wechsel ausreichend, um einen weitgehend stationären Betrieb des Separators und damit aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten [13].

Nachdem die Effizienz des Verfahrens der Magnetseparation zur Schwermetall- bzw. Phosphatelimination an der Pilotanlage KMP3 demonstriert werden konnte, stellt sich die Frage nach der Möglichkeit des Up-Scalings einer entsprechenden Anlage. Da der zulässige Polabstand der Perma-



**Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Phosphatkonzentrationen in Zu- und Ablauf des Karussell-Magnetseparators KMP3. Die ebenfalls angeführten Phosphatkonzentrationen membranfiltrierter Ablaufproben dienen der Kontrolle des Fällungsschritts. Der Versuch belegt die zeitlich konstante Ablaufqualität mit Phosphatwerten < 0,5 mg/l.**



**Abb. 8: Schematische Darstellung eines Prototypen eines Karussell-Magnetseparators mit zwei Filterkarussellen. Der Prototyp wird durch den Lizenzpartner Steinert Elektromagnetbau GmbH in Köln gefertigt.**

nentmagnete aufgrund der erforderlichen Flussdichte von ca. 0,5 Tesla weitgehend festgelegt ist, kann ein Up-Scaling nicht durch eine maßstabsgetreute Vergrößerung aller Dimensionen des Separators erfolgen, sondern lediglich die Polschuhfläche und die Anzahl der Magnete sind frei wählbar. Aufgrund der geringen Bauhöhe der aus Separatorgehäuse, Filterkarussell und Permanentmagnetsystemen bestehenden Einheiten besteht ein einfacher Weg der Durchsatzsteigerung darin, mehrere dieser Einheiten übereinander zu stapeln und durch eine gemeinsame Welle zu verbinden. Die Seitenansicht eines nach diesem Prinzip von unserem Lizenzpartner Steinert Elektromagnetbau gefertigten Karussell-Magnetseparators mit 10 – 15 m<sup>3</sup>/h Durchsatz zeigt Abb. 8.

## Zusammenfassung

Durch den Einsatz von synthetischen Magnetit-Mikropartikeln als Zusatzstoff während einer Fällung bzw. Flockung ist in zahlreichen Verfahren zur Abwasserbehandlung die Erzeugung magnetisierbarer Teilchen möglich. Im Anschluss an die Fällung erfolgt dann die magnetische Abtrennung dieser Teilchen mittels Hochgradienten-Magnetseparatoren, wobei die zulässigen Filtergeschwindigkeiten weit über denen von z.B. Sandfiltern liegen. Die Entwicklung von Hochgradienten-Magnetseparatoren auf Permanentmagnetbasis am Forschungszentrum Karlsruhe verspricht dabei die Realisierung des Verfahrens in sehr robuster Ausführung und mit niedrigen Betriebskosten.

## Literatur

- [1] W. Süsse,  
*Patent DE 2222003.7, 1973*
- [2] J.A. Oberteuffer,  
*IEEE Trans. Magn., MAG-10 (1974) S.223-238*
- [3] J. Svoboda,  
*In: Fuerstenau, D. W.: Developments in Mineral Processing 8. Amsterdam: Elsevier Sc. Publishers, 1987*
- [4] M. Franzreb, K. P Jüngst, S. H. Eberle, M. Franz ,  
*Patent DE 19626999, 1996*
- [5] M. Franzreb,  
*In: Liangzhen, L.: Proceedings of Fifteenth International Conference on Magnet Technology. Bd. 1. Beijing:, 1998, S. 751-755*
- [6] P. Anand, J.E. Etzel, F.J. Friedlaender,  
*IEEE Trans. Magn., MAG-21 (1985), Nr. 5, S. 2062-2064*
- [7] Y. Terashima, H. Ozaki, M. Sekine,  
*Wat. Res., 20 (1986), Nr. 5, S. 537-545*
- [8] M. Franzreb, P. Kampeis, M. Franz, S.H. Eberle,  
*Vom Wasser, 87 (1996), S. 235-250*
- [9] *Projekträger Wassertechnologie und Schlammbehandlung (PtWT): Herausgeber: Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 1991*
- [10] G. Bitton, R. Mitchell, C. deLatour, E. Maxwell,  
*Wat. Res., 8 (1974), S. 107-109*
- [11] E. Krumm,  
*Umweltmagazin, Ausgabe Mai (1991), S. 36-37*
- [12] M. Franzreb, P. Kampeis, M. Franz, S.H. Eberle,  
*Acta hydrochim. hydrobiol., 26 (1998), Nr. 4, S. 213-217*
- [13] M. Franzreb,  
*Wasser, Luft und Boden, 9 (1999), S. 48-50*

# Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser

A. Kruse, ITC

## Einführung

Die Eigenschaften des Wassers sind oberhalb seines kritischen Punktes deutlich anders, als wir es aus dem täglichen Leben kennen, und hängen zudem stark von Druck und Temperatur ab. So wird beim Überschreiten des kritischen Punktes Wasser mit vorher unlöslichen organischen Substanzen mischbar, während Salze unlöslich werden. Diese Eigenschaften und deren Variabilität ermöglichen neue technische Prozesse, bei denen durch Anpassung von Druck und Temperatur die optimalen Eigenschaften des Wassers eingestellt werden können. Diese technischen Prozesse sind umweltfreundlicher als konventionelle, denn Wasser ist eine umweltfreundliche Substanz. Außerdem können durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen bei einigen Anwendungen im Bereich der chemischen Synthese organische Lösungsmittel oder Zusätze von z.B. Säuren vermieden werden. Dadurch entfallen umweltschädliche Abfälle und Abwässer, bzw. die Entsorgungskosten dafür werden vermindert. Bei anderen Anwendungen lassen sich höhere Umsätze erreichen oder Verfahrensschritte einsparen, was zu kompakten Anlagen, einer Energieersparnis und dadurch zu geringeren Verfahrenskosten führt. Im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe wird seit zehn Jahren an der Erforschung von Reaktionen in überkritischem Wasser sowie an der Entwicklung von neuen technischen Verfahren mit überkritischem Wasser gearbeitet. Der Schwerpunkt lag anfangs bei der

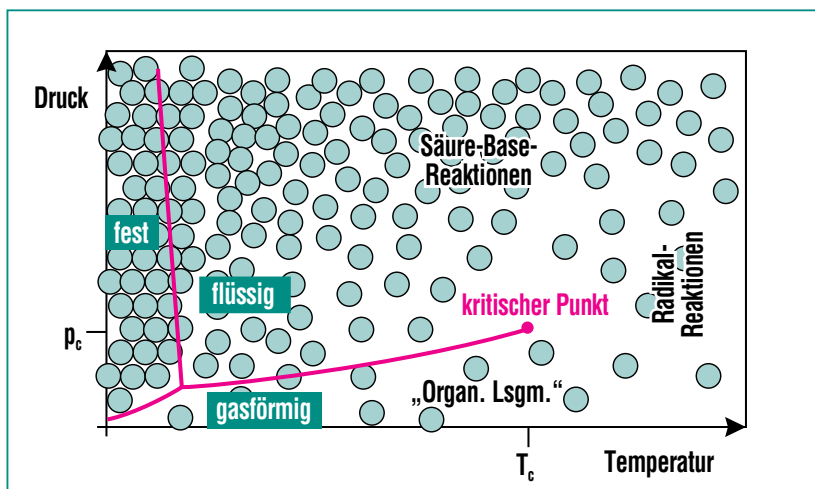


Abb. 1: Phasendiagramm des Wassers.

Oxidation von Schadstoffen und liegt in neuerer Zeit bei der Vergasung von Biomasse und Kohle in überkritischem Wasser. Parallel dazu werden grundlegende Arbeiten zur Entwicklung neuer Syntheseverfahren mit metallorganischen Komplexen in überkritischem Wasser durchgeführt.

## Eigenschaften von nah- und überkritischem Wasser

Wird Wasser in einem geschlossenen Gefäß, einem sogenannten Autoklav erhitzt, stellt sich gemäß der Dampfdruckkurve über der flüssigen Phase ein definierter Druck ein. Bei Erreichen der kritischen Temperatur ( $T_c = 374^\circ\text{C}$  bei dem Druck  $p_c = 221\text{bar}$  und der Dichte  $\delta_c = 0,3\text{ kg/l}$ ) haben sich die flüssige und die Gasphase so weit in ihren Eigenschaften angeglichen, dass nur noch eine Phase existiert. Besitzt Wasser eine Temperatur oberhalb der kritischen Temperatur und einen Druck oberhalb des kritischen Druckes handelt es sich definitionsgemäß um sogenanntes

überkritisches Wasser. Im überkritischen Zustand lassen sich die Eigenschaften des Wassers von dampfähnlich bei niedriger Dichte und flüssigkeitsähnlich bei höherer Dichte durch Variation von Druck und Temperatur beliebig einstellen, wodurch sich für die gewünschte Reaktion optimale Eigenschaften des Wassers erreichen lassen [1].

Beim Überschreiten des kritischen Punktes tritt eine deutliche Veränderung der Eigenschaften ein (Abb. 2). Durch die erhebliche Verminderung der Dichte im Vergleich zu flüssigem Wasser vermindert sich auch die relative Dielektrizitätskonstante bis auf Werte, die etwa Methylenechlorid bei Normalbedingungen entsprechen, und schließlich bei hohen Temperaturen wird der Wert im Vakuum, eins, erreicht. Entsprechend des Verhaltens eines unpolaren Lösungsmittels nimmt die Löslichkeit für Salze ab und die Löslichkeit für organische Substanzen und für Gase zu.

Abb. 2 zeigt wichtige Eigenschaften des Wassers bei zwei ver-

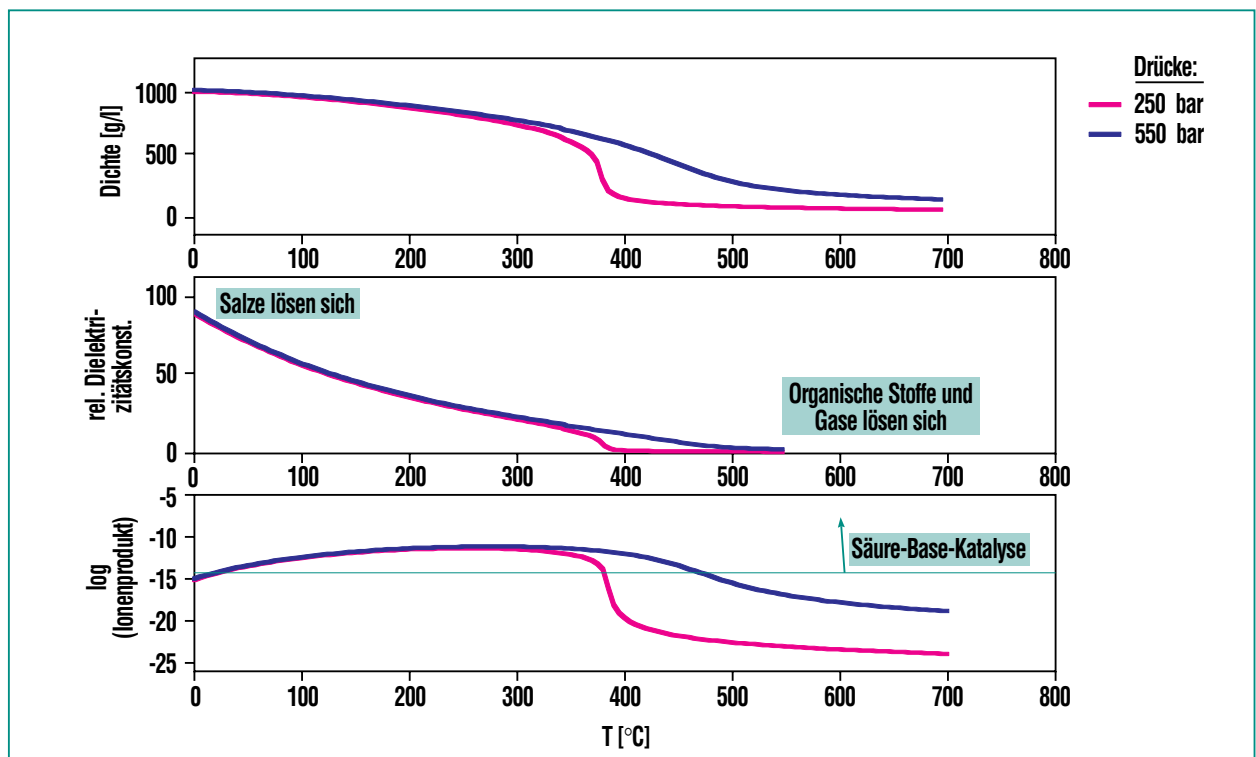


Abb. 2: Dichte, relative Dielektrizitätskonstante und Ionenprodukt des Wassers als Funktion der Temperatur bei 250 und 550 bar.

schiedenen Drücken als Funktion der Temperatur. Durch höhere Drücke bekommt das Wasser flüssigkeitsähnlichere Eigenschaften, d.h. höhere Dichte, höhere relative Dielektrizitätskonstante und ein höheres Ionenprodukt (= Produkt aus  $H^+$ - und  $OH^-$ -Konzentration), was sich für polare Reaktionen ausnutzen lässt (Abb.1, 2). Bei niederen Drücken hat Wasser eher dampfähnliche Eigenschaften und kann daher die Rolle eines unpolaren Lösungsmittels übernehmen (Abb. 1, 2). Bei hohen Temperaturen treten zunehmend durch das Auftreten freier Radikale Bindungsspaltungen auf, die bei Abbaureaktionen wie z.B. Totaloxidation und Vergasung erwünscht sind, nicht aber bei Synthesereaktionen (Abb.1).

### Anwendungen

Aufgrund der oben genannten Eigenschaften des nah- und überkritischen Wassers ergeben sich folgende Vorteile in Hinblick auf die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Verfahren:

- Das gute Lösungsvermögen von überkritischem Wasser für Gase und organische Substanzen ermöglicht es, Reaktionen wie beispielsweise die Oxidation von Schadstoffen in einer homogenen Phase, mit Wasser als Lösungsmittel durchzuführen. Dadurch ergeben sich besonders vollständige Umsätze ohne zu entsorgende Nebenprodukte.
- Wasser ist bei vielen Reaktionen nicht nur Lösungsmittel,

sondern auch Reaktand. Bei der Vergasung von Biomasse in überkritischem Wasser beispielsweise stammt etwa die Hälfte des gebildeten Wasserstoffes aus dem Wasser, nicht aus der Biomasse. So hohe Wasserstoffausbeuten sind bei der klassischen Gasphasenvergasung in einem Prozessschritt nicht möglich.

- Beim Abkühlen geht das hohe Lösungsvermögen für organische Substanzen wieder verloren und durch Synthese hergestellte organische Produkte trennen sich von der wässrigen Phase. Durch Verwendung von überkritischem Wasser lassen sich daher nicht nur organische Lösungsmittel einsparen, es entfallen außerdem

Abwasser aus der	TOC-Gehalt* im Abwasser [mg/l]	Umsatz [%]	Temperatur [°C]	Salzgehalt [Gew.%]
Pharmazeutischen Industrie	1000	86	450	1
	7000	83	410	1
	20000	97	550	3
Chemischen Industrie	23000	99,99	550	–
	4500	99,98	550	–
Papierfabrik	2000	98	450	0,1
	2000	99	500	0,1
	11000	97	500	0,2
Kläranlage	1000	85	500	< 0,1
	630	98	550	0,1
	5400	99,8	550	0,1

\*) TOC-Gehalt ist der Gehalt an Kohlenstoff in Form organischer Substanzen (Total organic carbon).

Tab. 1: Beispiele für die im Rohrreaktor umgesetzten Abwässer (260-280 bar, 10-60sec. Reaktionszeit) [3].

Energiekosten durch Trennoperationen wie Destillationen.

- In Druck und Temperaturbereichen mit erhöhtem Ionenprodukt laufen Reaktionen, die normalerweise den Zusatz von Säuren oder Basen als Katalysatoren erfordern, ohne diesen Zusatz mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ab. Ohne diese Zusätze ergeben sich deutlich geringe Kosten zur Reinigung von Abwässern.

Im folgenden wird das Potential des nah- und überkritischen Wassers für die Entwicklung neuer, umweltfreundlicher Verfahren anhand verschiedener Anwendungen vorgestellt und die Vorteile gegenüber herkömmlicher Verfahren näher ausgeführt.

### Oxidation von Schadstoffen

Schadstoffe werden üblicherweise verbrannt, um sie zu vernichten. Besonders bei giftigen Substanzen muss diese Verbrennung vollständig sein. Bei der Oxidation in überkritischem Wasser (SCWO Supercritical Water Oxidation) [2] werden sowohl die Schadstoffe, die Abbauprodukte und das Oxidationsmittel, meistens Luft, im Lösungsmittel Wasser gelöst. Dadurch können Schadstoff und Sauerstoff gut miteinander vermischt werden, was zu einem vollständigeren Umsatz führt als bei konventionellen Verbrennungen. Lokaler Sauerstoffmangel und damit unvollständige Umsätze z.B. durch das Auftreten von Phasengrenzen können bei der Oxidation in

überkritischem Wasser nicht auftreten. Häufig sind daher bei der Totaloxidation in überkritischem Wasser Umsätze von über 99,9% der Schadstoffe erreichbar.

Besonders geeignet ist dieses Verfahren, wenn die Schadstoffe schon in wässriger Lösung vorliegen, wie z.B. Industrieabwässern. Enthalten diese Abwässer wenig Chlor und wenig Salze, kann die Totaloxidation in überkritischem Wasser in einem Rohrreaktor durchgeführt werden [2, 3]. Tab. 1 zeigt Beispiele für die erfolgreich durchgeführte Behandlung von Abfallströmen im Technikumsmaßstab (bis 630° C, 320 bar, 10 kg/h eingespeister Abwasserfluß, 20 kg/h Luft), durchgeführt im Institut für Tech-

nische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe [3].

Technische Herausforderungen bei diesem Verfahren ist das Auftreten von Korrosion, besonders bei der Oxidation chlorhaltiger Verbindungen sowie die Salzablagerung aufgrund der schlechten Löslichkeit von Salzen in überkritischem Wasser (siehe dazu die Artikel zum SUWOX-Verfahren und zur Korrosion in überkritischem Wasser in diesem Heft). Besonders letzteres führte zu mehreren Reaktorkonzepten, bei denen Salzablagerungen vermieden werden sollen. Im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe wurden beide Schwierigkeiten, so-

wohl die Korrosion als auch die Gefahr der Salzablagerung mit Hilfe eines sogenannten Schweißwandreaktors gelöst (Abb. 3) [2, 3]. Hierbei handelt es sich um einen Doppelrohrreaktor, wobei das innere Rohr porös ist und aus gesinterter Metall besteht. Dieses innere Rohr wird von außen nach innen mit Wasser durchströmt, wobei sich an der Innenseite ein Schweißwasserfilm bildet. Dadurch wird der Kontakt der Wand mit korrosiven Substanzen und die Salzablagerung verhindert. Die Reaktanden treten von oben in den heißen Teil des Reaktors ein. Die eigentliche Schadstoffverbrennung läuft bei hohen Temperaturen im oberen

Teil des Reaktors im Zentrum des inneren Rohres ab. Enthält der wässrige Schadstoffstrom Salze, so fallen diese in der Reaktionszone aus. Eine Ablagerung an der Wand ist aufgrund des Spülstromes nicht möglich, so dass die Salze in den unteren Teil des Rohres getragen werden. Hier liegt die Temperatur unterhalb des kritischen Punktes, wodurch die Salze wieder gelöst und ohne Verstopfungsgefahr aus dem Reaktor befördert werden können. Gemäß vorliegender Kostenschätzungen ist das Verfahren für diverse Abfallströme wirtschaftlich interessant [2].

Eine Variante der Schadstoffvernichtung in überkritischem Wasser ist die Totaloxidation von Schadstoffen zu Kohlendioxid unter Zuhilfenahme heterogener Katalysatoren, z.B. Titandioxid [4].

### Vergasung von Biomasse und Kohle

Im Rahmen der internationalen Bemühungen angesichts der CO<sub>2</sub>-Problematik und schwindender Reserven fossiler Brennstoffe neue Energiequellen zu erschließen, sind neue und effiziente Methoden der Nutzung vorhandener Ressourcen z.B. durch Vergasung von Biomasse und Kohle in den Blickpunkt des Interesses getreten [5]. Wird Biomasse verwendet, so ist die Energieerzeugung zudem CO<sub>2</sub>-neutral, da bei der Vergasung mit anschließender Verbrennung der Brenngase genauso viel CO<sub>2</sub> freigesetzt wird, wie die Pflanze beim Wachstum aufnimmt. Wird Strom aus Biomasse oder anderen regenerativen Energiequellen

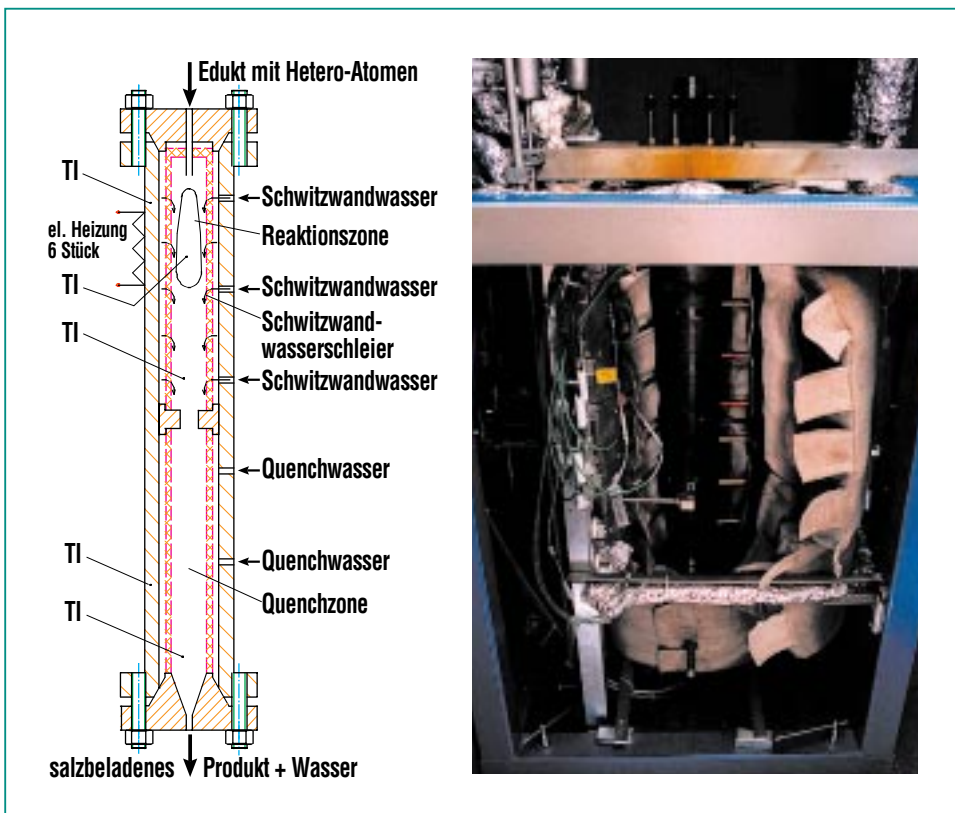


Abb. 3: Schema und Bild des Schweißwandreaktors (bis 630°C, 320 bar, 50 kg/h eingespeister Abwasserfluß, 20 kg/h Luft, maximal 50 kg/h Schweiß- und Kühlwasser).



gewonnen und nicht aus fossilen Brennstoffen, so vermindert dies die Netto-Emission des Treibhausgases CO<sub>2</sub>.

Es gibt eine Vielzahl von Verfahren, bei denen Biomasse oder Kohle bei Temperaturen von typischerweise 1000°C vergast werden können. Als Produkt entsteht sogenanntes Synthesegas, eine Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Erhebliche Mengen von verfügbarer Biomasse, z.B. Abfälle aus der Lebensmittelindustrie oder Landwirtschaft haben einen Wassergehalt von über 50% und müssen vor einer konventionellen Vergasung getrocknet werden. Dies führt zu einer erheblichen Verteuerung des Verfahrens und machte die „nasse Biomasse“ als Energieträger bisher uninteressant. Außerdem führen die klassischen Verfahren häufig zu erheblicher Teerbildung, die zusammen mit anderen Schadstoffen durch Reinigungsverfahren aus dem Brenngas entfernt werden müssen. Im Rahmen der Bestrebungen, Wasserstoff als sekundären Energieträger z.B. als Treibstoff für Autos und zur Stromerzeugung in Brennstoffzellen einzusetzen, sind daher Verfahren von Interesse, die möglichst viel Wasserstoff produzieren. Bei den konventionellen Vergasungsverfahren wird neben Wasserstoff auch Kohlenmonoxid gebildet, das in einem zweiten Schritt, dem sogenannten Reforming zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgewandelt werden muss.

#### CO-Reforming:



Eine Alternative zur klassischen Vergasung in der Gasphase ist die Vergasung in nah- oder überkritischem Wasser bei ca. 600 °C und Drücken von 250-350 bar. Hierbei ist das Wasser sowohl Lösungsmittel als auch Reaktand. Ist das Ziel die Herstellung von Wasserstoff, so ergeben sich folgende Vorteile für die Vergasung in überkritischem Wasser im Vergleich zur klassischen Gasphasenvergasung:

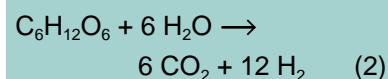
1. Nasse Biomasse muss nicht getrocknet werden. Wasser ist bei der Reaktion Lösungsmittel und Reaktand.
2. Es bilden sich weniger Teer, Koks und Ruß, da die Zellulose der Biomasse schnell hydrolysiert und die Spaltprodukte, z.B. ungesättigte Ringverbindungen gelöst werden. Durch das Auflösen in überkritischem Wasser wird die Bildung von Teeren und Ruß durch Polymerisation der Spaltprodukte vermindert.
3. Biomasse ist in nah- und überkritischen Wasser sehr reaktiv, so dass niedriger Vergasungstemperaturen möglich sind.
4. Durch die Anwesenheit von Wasser verläuft das oben genannte CO-Reforming schon während der Vergasung und im Vergleich zur klassischen Vergasung entsteht die doppelte Menge Wasserstoff, neben Kohlendioxid und geringen Mengen CO.

Der so aus Biomasse und Wasser gebildete Wasserstoff kann z.B. für die Stromherstellung in Brennstoffzellen genutzt werden. Auch das gebildete Kohlendioxid

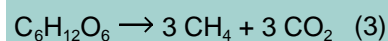
kann in der Industrie, z.B. in der Nahrungsmittelindustrie verwendet werden.

Die Gaszusammensetzung bei der Vergasung hängt von der Temperatur ab. Bei höheren Temperaturen ist die Bildung von Wasserstoff, bei niedrigen Temperaturen die Bildung von Methan thermodynamisch bevorzugt. Stellvertretend für Biomasse sind hier für Glucose als Modellverbindung für Zellulose die beiden Hauptreaktionen der überkritischen Biomasse-Vergasung, nämlich die Wasserstoff- und die Methanbildung aufgeführt:

#### Wasserstoffbildung:



#### Methanbildung:



Aufgrund der hohen Reaktivität von Biomasse oder auch anderen Abfällen in heißem Hochdruckwasser lässt sich eine Vergasung schon bei 250°C durchführen. Bei diesen niedrigen Temperaturen ist nicht Wasserstoff, sondern Methan das vorwiegend entstehende nutzbare Brenngas. Auch Methan kann z.B. in Gasmotoren zur Energieerzeugung genutzt werden. Für die Methan-Bildung ist die Anwesenheit eines Hydrierungskatalysators z.B. Nickel notwendig. Sehr bewährt hat sich eine Kombination von Nickel mit Alkalisalzen bei denen sehr erfolgreiche Vergasungen mit Methan ausbeuten von 50-60 Vol% erreicht werden konnten [6, 7].

Auch bei der Vergasung zu Wasserstoff sind bestimmte Voraus-

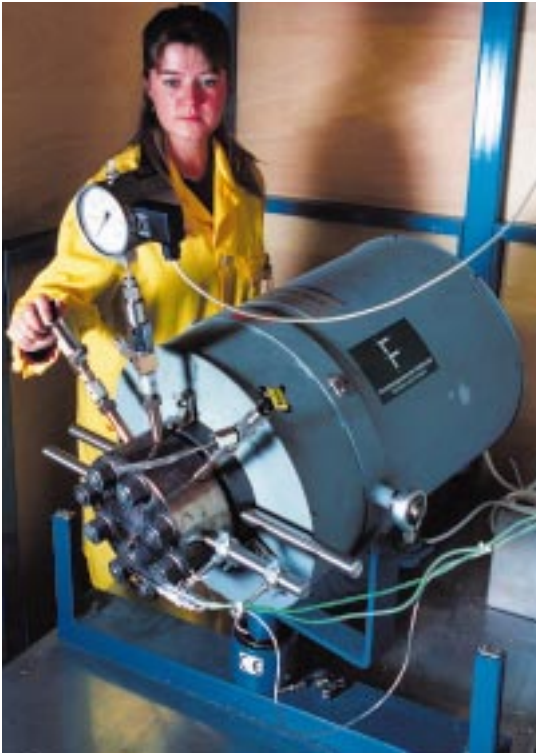


Abb. 4: Taumelautoklav (1 l Innenvolumen, bis 500 bar und 500°C).

setzungen für ein optimales Ergebnis zu erfüllen. Dies wurde durch Untersuchungen im Institut für Technische Chemie im Forschungszentrum Karlsruhe mit Modellsubstanzen und mit realer Biomasse in verschiedenen Reaktoren gezeigt [8]. Für die Experimente mit realer Biomasse wurden bisher ausschließlich Batch-Reaktoren wie z.B. der Taumelreaktor in Abb. 4 benutzt. Biomasse wie Lebensmittelabfälle besteht aus einer Vielzahl von chemischen Verbindungen, so dass es häufig schwierig ist, Aussagen über den chemischen Ablauf von Vergasungsreaktionen zu gewinnen. Daher werden Modellsubstanzen benutzt, bei denen Ausgangsstoff und gebildete Produkte gut bekannt sind und sich die chemischen Abläufe leichter ermitteln lassen. Biomasse besteht überwiegend aus Zellulose, ei-

nem langkettigen Kohlenhydrat und in geringeren Mengen Lignin, das aromatische Ringe enthält. Als Modellsubstanz für Lignin zur Untersuchung des Verhaltens der besonders stabilen aromatischen Ringe bei der Vergasung wurde Brenzcatechin (1,3-Benzoldiol) gewählt.

Abb. 5 zeigt die Gaszusammensetzung bei der Vergasung einer Brenzcatechin-Lösung unter Zusatz verschiedener Mengen KOH im Taumelreaktor bei 500°C (Abb.4). Es zeigt sich, dass der Zusatz von KOH die Menge an gebildeten CO drastisch herabsetzt und dafür zu einer vermehrten Bildung von CO<sub>2</sub> und Wasserstoff führt. Auch andere Alkalisalze zeigen diesen positiven Effekt auf das CO-Reforming.

Bei realer Biomasse zeigt sich dieser Einfluss von Alkalisalze nur schwach oder gar nicht, da Biomasse häufig bereits derartige Salze enthält. Abb. 6 zeigt die ermittelten Gaszusammensetzung bei der Reaktion von Holz und Stroh und den verbleibenden Kohlenstoffgehalt im Wasser mit und ohne Kalisalz Zusatz. Die relativ niedrige Reaktionstemperatur von 450°C führt in diesem Fall zu der Bildung von Methan und Wasserstoff. Bei Stroh mit einem hohen natürlichen Salzgehalt lässt sich keine signifikante Erniedrigung des CO-Gehaltes durch Salzzusatz erkennen. Die leichte Abnahme des CO<sub>2</sub>-Gehaltes ergibt sich aus der Bildung von KHCO<sub>3</sub> in der wässrigen Lösung durch den Kaliumcarbonat-Zusatz. Bei Holz, das weniger Salze enthält, zeigt sich eine leicht verbesserte Wasserstoffausbeute bei vermindertem CO-Gehalt durch den Zusatz. Ge-

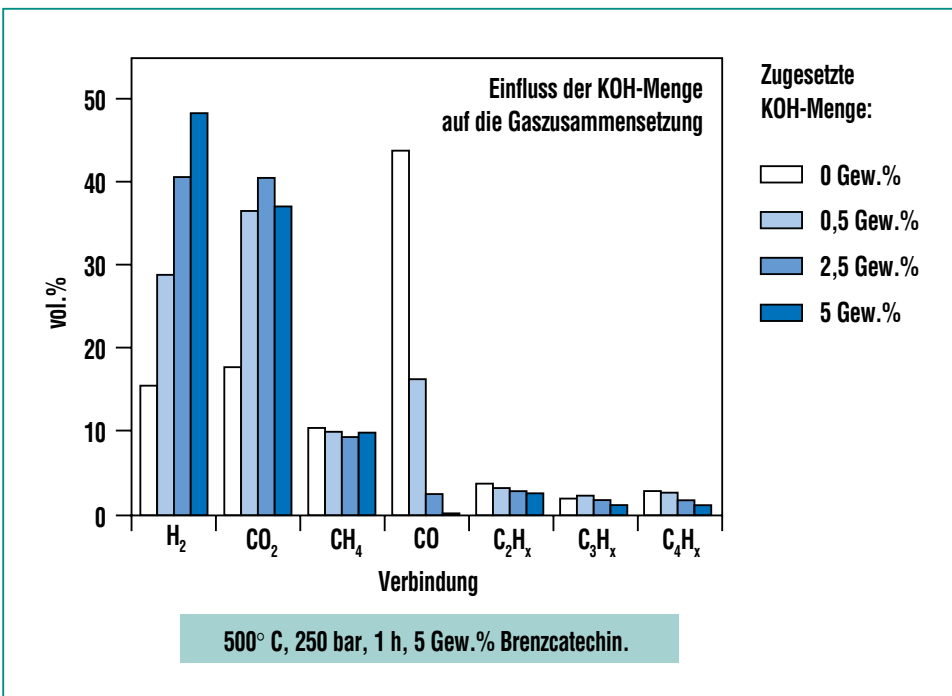


Abb. 5: KOH-Einfluss bei der Reaktion von Brenzcatechin bei 500°C im Schüttelautoklaven.

nauere Untersuchungen, wie sich die Zusammensetzung der Biomasse auf die Vergasung auswirkt, sollen im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe in einer neuen Laboranlage in der nächsten Zeit durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit, die Vergasung von Biomasse zu verbessern, ist die Nutzung von Biokoks als Katalysator [9].

Um die technische Machbarkeit eines Verfahrens zur Herstellung von Wasserstoff zu demonstrieren wird 2001 im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe eine Pilotanlage (VERENA) mit einem Durchsatz von 150 kg/h wässrigem Biomasseabfall in Betrieb gehen.

Unter milderer Bedingungen (300-350°C, bis 180 bar) und gegebenenfalls unter Verwendung von Katalysatoren lässt sich Biomasse in heißem Hochdruckwasser auch verflüssigen um so flüssige Brennstoffe zu gewinnen [10].

### Reaktives Extraktionsmittel

Aufgrund der erhöhten Löslichkeit von organischen Substanzen in überkritischem Wasser lassen sich organische Substanzen aus Böden extrahieren. Diese Art der Bodensanierung ist vor allem dann von Interesse, wenn die Böden aufgrund des hohen Gehaltes an polyzyklischen Aromaten und höheren Paraffinen nicht biologisch gereinigt werden können [11, 12]. Bei der Extraktion kommt es z.T. zu einem erwünschten teilweise pyrolytischen Abbau der Kohlenwasserstoffe, der die biologische Abbaubarkeit des Extraktes verbessert.

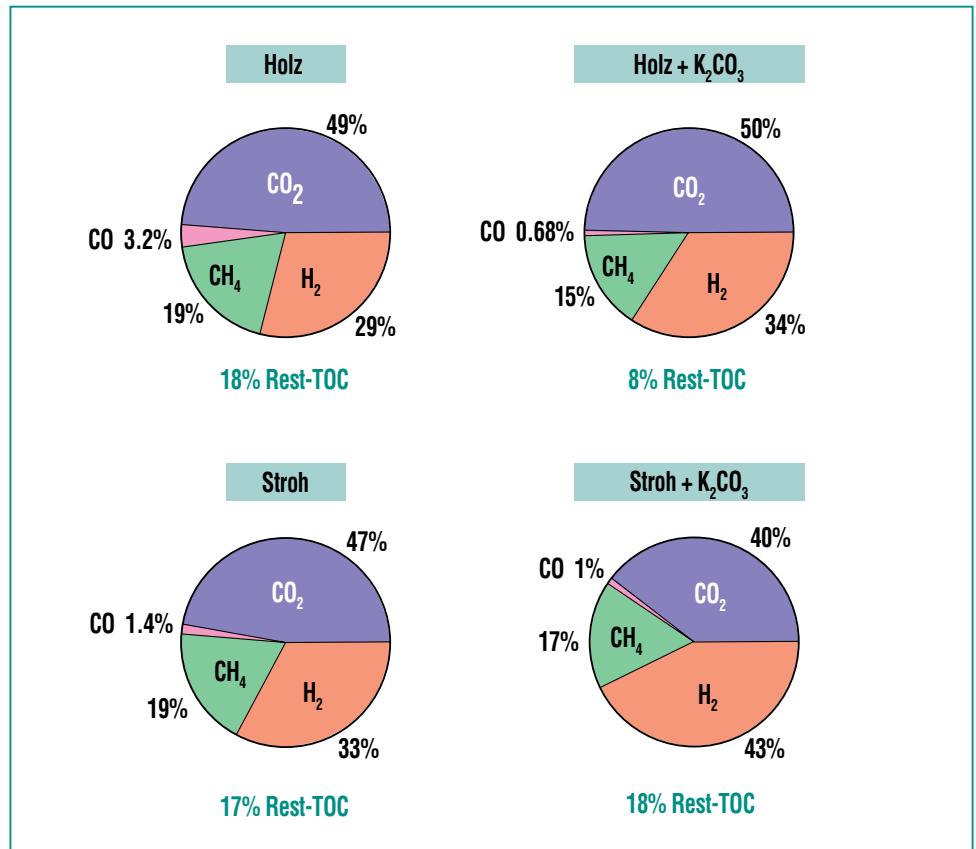


Abb. 6: Gaszusammensetzung bei der Umsetzung von Holz und Stroh mit und ohne Kaliumcarbonat-Zusatz (450°C, 2 h Reaktionszeit, 10 Gew.% Biomasse, Taumelautoklav).

Überkritisches Wasser wurde auch zur Extraktion von Kohle eingesetzt, wobei die Kohle z.T. aufgespalten wird. Die verbleibende Kohle hat gute Adsorptionseigenschaften als Aktivkohle und der Extrakt, der sich nach dem Abkühlen leicht abtrennen lässt, kann ebenfalls z.B. als flüssiger Brennstoff verwendet werden [13]. Besonders vorteilhaft bei der Verwendung von nah- oder überkritischem Wasser zur Kohleveredelung ist, dass Heteroatome wie Stickstoff oder Schwefel aus der Kohle „heraushydrolysiert“ werden, wodurch qualitativ hochwertige Kohle entsteht [14].

### Recycling von Kunststoffen

Bei Behandlung von Kunststoffen mit polaren Bindungen z.B. Polyurethan [15], werden die Polymerketten an diesen Bindungen von nah- oder überkritischem Wasser gespalten. Die so gebildeten Monomere lassen sich wieder für neue Reaktionen verwenden. Bei Kunststoffen mit unpolaren Bindungen z.B. Polyethylen [16] erfolgt ein pyrolytischer Abbau unter Bildung verschiedener Spaltprodukte, die aber ebenfalls als chemische Grundstoffe einer Weiterverwendung zugeführt werden können.

### Synthesen mit Wasser als Säure-Base-Katalysator

Wasser besitzt im nahkritischen Bereich sowie unter überkritischen Bedingungen und hohen Drücken eine hohe Dichte sowie ein Ionenprodukt, das um einige Größenordnungen höher ist als bei Wasser unter Normalbedingungen. Die höhere Konzentration von  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und  $\text{OH}^-$ -Ionen bedeutet, dass unter diesen Bedingungen Reak-

tionen, die unter Normalbedingungen den Zusatz von Säuren oder Basen als Katalysator benötigen, auch ohne diese Zusätze mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen. Beispielhaft werden einige Reaktionen die im nah- bzw. überkritischen Bereich ohne Zusätze allein durch die höhere Selbstdissoziation des Wassers ablaufen, vorgestellt.

Solche von Säuren oder Basen katalysierte Reaktionen sind

wichtige Zwischenschritte bei der Herstellung von chemischen Produkten, wie Kunststoffen, Medikamenten etc. Der Zusatz von sauren oder basischen Katalysatoren bedeutet einen erheblichen Mehraufwand bei der Reinigung des Abwassers, der durch die Anwendung eines Verfahrens bei hohen Drücken statt mit Katalysatorzusatz vermieden werden könnte.

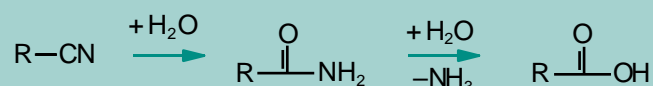
### Hydrolysen

Von besonderem technischen Interesse sind die Hydrolyse von Nitrilen, Estern und Ethern.

R und R' stehen hierbei für verschiedene Alkyl- und Arylreste.

Eine Vielzahl derartiger Hydrolysen sind wichtige Teilschritte bei technischen Verfahren und werden normalerweise unter Zusatz von Säuren durchgeführt. Solche Hydrolysen können nah- oder überkritisch bei höheren Dichten auch ohne Zusatz von Säuren bis zum vollständigem Umsatz durchgeführt werden [17]. Bei einem mengenmäßig bedeutendem Verfahren wie der Hydrolyse von Nitrilen zur Herstellung von Polyamid-Kunststoffen würde das eine erhebliche Einsparung von Säurezusatz bedeuten.

#### Hydrolyse von Nitrilen:



#### Hydrolyse von Estern:



#### Hydrolyse von Ethern:

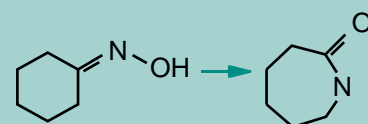


### Umlagerungen

Eine Reihe von Umlagerungen sind sauer katalysiert und wurden in den meisten Fällen erfolgreich in nah-kritischen oder überhitzten Wasser durchgeführt [18]. An dieser Stelle sei stellvertretend die Beckmann-Umlagerung genannt, die im nah- und überkritischen Bereich durchgeführt wurde und

bei den geeignetsten Versuchsbedingungen 100% Selektivität bei quasi vollständigem Umsatz ohne Säurezusatz zeigt [19]. Die Beckmann-Umlagerung ist ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Perlon (Nylon 6), der normalerweise unter Zusatz von Schwefelsäure durchgeführt wird.

#### Beckmann-Umlagerung:



## Eliminierungen

Die meisten Eliminierungsreaktionen, die in nah- und überkritischen Wasser untersucht wurden, sind Wasserabspaltungen aus Alkoholen unter Bildung von Doppelbindungen.

Im Falle der Bildung von tert.-Buten aus tert.-Butanol ist die Reaktion ohne Säurezusatz vollständig und ohne Nebenreaktionen möglich. Bei den anderen untersuchten Wasserabspaltungen aus Ethanol, Glycerin, Zucker und andere Verbindungen mit OH-Gruppen [20, 21] erhöhte der Zusatz von Säuren und sauren Salzen die Ausbeute an dem gewünschten Eliminierungsprodukt



erheblich, da sonst in gewissem Maß Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen gespalten werden. Diese Reaktionen wurden untersucht, um Nebenprodukte, die bei Reaktionen in Wasser z.B. bei biochemischen Reaktionen entstehen, nutzbar zu machen. Die Abtrennung eines Alkohols von Wasser

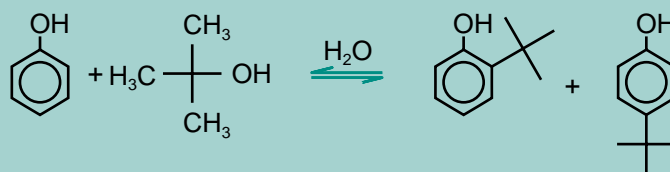
ist sehr kostenaufwendig, wird aber z.B. Ethanol als Produkt einer Vergärung in Ethen umgewandelt, ist es unter Normalbedingungen praktisch in Wasser unlöslich und kann so leicht gewonnen werden.

## Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen

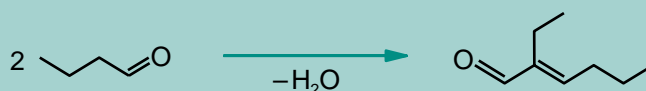
Ein Beispiel für eine normalerweise durch Säure katalysierte C-C-Verknüpfung ist die Friedel-Crafts-Alkylierung. Die Reaktion von Phenol oder p-Kresol mit tert-Butylalkohol oder Isopropanol [22] gelingt auch ohne Säurezusatz mit nur geringer Bildung von Nebenprodukten im nahkritischen Wasser.

Eine ebenfalls technisch wichtige, durch Laugen katalysierte Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen ist die Aldol-Kondensation. Die Reaktion von n-Butyraldehyd zu 2-Ethyl-2-hexenal gelingt bei 100% Umsatz mit 85% Selektivität im nahkritischen Wasser [23].

### Friedel-Crafts-Alkylierung:



### Aldol-Kondensation:



### Synthesen mit Wasser als Hochtemperatur-Lösungsmittel

Aufgrund des sehr guten Lösevermögens von überkritischem Wasser und nahkritischem Wasserdampf für organische Substanzen kann es sich als Reaktionsmedium unter Bedingungen eignen, bei denen organische Lösungsmittel aufgrund hoher Temperaturen zersetzt werden oder in anderer Weise reagieren.

#### Partielle, Oxidationen

Die partielle Oxidation von Methan zu Methanol wurde sowohl ohne Katalysatorzusatz als auch unter Verwendung von heterogenen Katalysatoren intensiv untersucht. Die Ausbeuten an Methanol waren mit maximal etwa 2% des umgesetzten Methans allerdings unbefriedigend gering [z.B. 24].

#### Hydrierungen

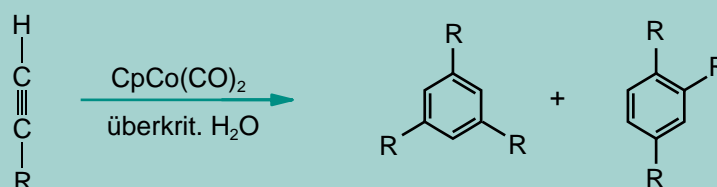
Untersucht wurden beispielsweise die Hydrierung von Alkenen und Alkinen zu Alkanen mit Natriumformiat als Wasserstoffdonor und Palladium [25] als Katalysator und die Reduktion von Nitroaromaten zu den entsprechenden Aminoverbindungen mit Zink [26]. Vorteile gegenüber herkömmlichen technischen Verfahren ergeben sich nicht.

#### Metallorganische Reaktionen

Reaktionen, bei denen metallorganische Komplexe als Katalysatoren fungieren, haben in der chemischen Industrie aufgrund der hohen Selektivität dieser Reaktion eine steigende Bedeutung. Aber auch Massenprodukte wie Niederdruck-Polyethylen werden mit Hilfe von metallorganischen Katalysatoren hergestellt. Bisher wurden im Forschungszentrum Karlsruhe in überkritischem Wasser die Zyklisierung von Alkinen zu Aromaten [27, 28] und die Hydroformylierung

[27, 29] von Alkenen zu Aldehyden untersucht, wobei verschiedene Kobaltkomplexe als Katalysatoren dienen. Die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium hat bei diesen Reaktionen den Vorteil, daß sich die Produkte nach der Reaktion leicht durch Temperaturabsenkung abtrennen lassen und keine kostenaufwendigen Trennverfahren z.B. Destillationen notwendig sind, wie bei der Verwendung organischer Lösungsmittel.

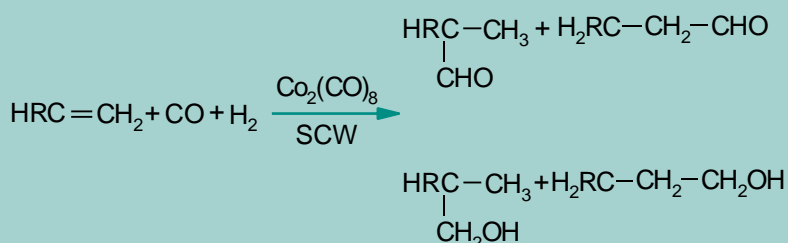
#### Zyklisierung von Alkinen zu Aromaten:



Bei der Hydroformylierung ist Wasser nicht nur Lösungsmittel, sondern auch Reaktand: Diese Reaktion verläuft auch dann erfolgreich, wenn nur Kohlenmonoxid und kein elementarer Was-

serstoff zugesetzt wird, da Kohlenmonoxid mit dem Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid reagiert, und so der nötige Wasserstoff gebildet wird [27, 29].

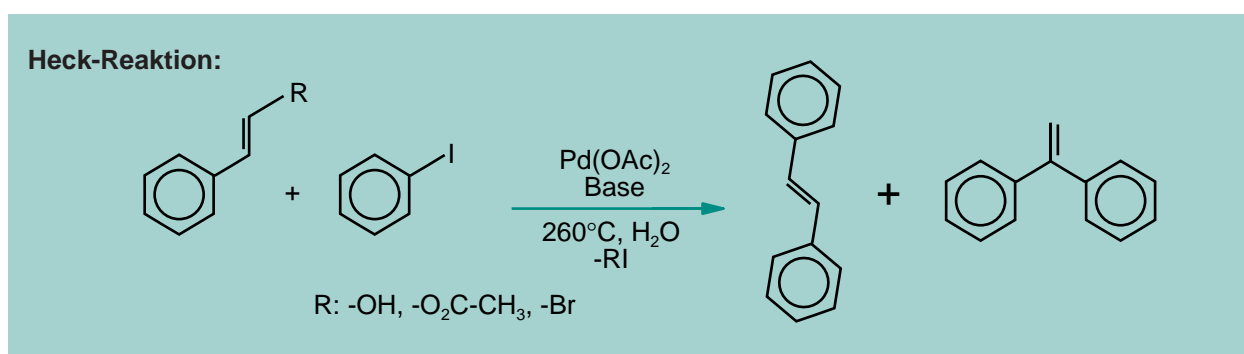
#### Hydroformylierung von Alkenen zu Aldehyden:



Eine weitere interessante Reaktion, die normalerweise in organischen Lösungsmitteln abläuft, aber auch in nah- und überkritischem Wasser ist die sogenannte

Heck-Reaktion [30, 31]. Hierbei wird mit Hilfe eines Palladium-Katalysators und unter Zusatz einer Base eine neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung geknüpft. Alke-

ne, die als Ausgangsverbindungen für die Heck-Reaktion dienen, können in nah- und überkritischem Wasser auch in situ aus Halogenverbindungen gebildet werden



## Zusammenfassung

Nah- und überkritisches Wasser hat besondere Eigenschaften, die es zu einem attraktiven Reaktionsmedium für die Entwicklung neuer umweltfreundlicher Verfahren macht. Besonders hervorzuheben sind die erhöhte Löslichkeit von organischen Substanzen und Gasen, sowie die Fähigkeit, aufgrund der erhöhten Selbstdissoziation bei hoher Dichte als Säure-Base-Katalysator zu dienen und bei einigen Reaktionen als Reaktand an der Reaktion teilzunehmen. Eine dieser Anwendungen ist die Totaloxidation von Schadstoffen mit Luft in überkritischem Wasser (SCWO), deren technische Machbarkeit bei hervorragenden Umsätzen für eine Vielzahl von industriellen Abwässern im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums Karlsruhe demonstriert wurde. Ein weiteres Verfahren, bei dem die Eigenschaften von überkritischem Wasser besondere Vorteile bieten, ist die Vergasung von nasser Biomasse, d.h.

Abfällen z.B. aus der Lebensmittelindustrie und Landwirtschaft, aber auch von Klärschlamm und Kohle. Hier liegen die Vorteile im Vergleich zu klassischen Vergasungsverfahren bei der niedrigeren Reaktionstemperatur, der Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid statt Synthesegas, dem geringen Aufwand bei der Abgasreinigung und der Vermeidung der kostenintensiven Trocknung. Nach erfolgversprechenden Laboruntersuchungen soll nun im Forschungszentrum Karlsruhe die technische Machbarkeit mit Hilfe einer Pilotanlage unter Beweis gestellt werden. Aufgrund seines guten Lösungsvermögens kann nah- und überkritisches Wasser auch als Extraktionsmittel für Kohle und kontaminierte Böden dienen. Das relativ hohe Ionenprodukt bei höheren Dichten macht bei technisch wichtigen Reaktionen wie Hydrolysen, Umlagerungen, dem Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen und Kondensationen den Zusatz von Säuren und Basen als Katalysator in vielen Fällen

unnötig und kann so zu einer Einsparung von derartiger Zusätze und den damit verbundenen Entsorgungsschwierigkeiten beitragen. Aufgrund der hohen Löslichkeit von organischen Substanzen und der großen thermischen Stabilität von Wasser kann es als Ersatz für organische Lösungsmittel bei hohen Temperaturen dienen. Neben partiellen Oxidationen und Hydrierungen wurden sogar Reaktionen wie Zyklisierungen, Hydroformylierungen, und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungen, für die metallorganischen Komplexe als Katalysatoren notwendig sind, durchgeführt.

## Danksagung

Ich danke allen Kollegen und Kolleginnen im Institut für Technische Chemie des Forschungszentrums, die mit Ihrer Arbeit zu den hier vorgestellten Ergebnissen beigetragen haben.

## Literatur

- [1] E.U. Franck, H. Weingärtner, in: *IUPAC- Chemical Thermodynamics*; T.M.Letcher (Hrsg.), Blackwell Science Ltd., Oxford (1999) 105
- [2] H. Schmieder, J. Abeln, *Chem. Eng. Technol.* 11 (1999) 903
- [3] J. Abeln, M. Kluth, G. Petrich, H. Schmieder, *Proceedings of the ICSTR-3, Bordeaux, France, July 19-23 (1999)*
- [4] J. Yu, P.E. Savage, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3191
- [5] H. Schmieder, E. Henrich, E. Dinjus, *Wissenschaftliche Berichte FZKA 6556*
- [6] L.J. Sealock jr., D.C. Elliott, E.G. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 558
- [7] T. Minowa, T. Ogi, S.-Y. Yokoyama, *Chemistry Letters (1995)* 285
- [8] H. Schmieder, J. Abeln, N. Boukis, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, E. Sadri, M. Schacht *J. Supercrit. Fluids* 17 (2000) 145
- [9] X. Xu, Y. Matsumura, J. Stenberg, M.J. Antal jr., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2522
- [10] F. Goudriaan, D.G.R. Peferoen, *Chem. Eng. Science* 45 (1990) 2729
- [11] K. Nowak, G. Brunner, *Chem.-Ing.-Tech.* 64 (1992) 188
- [12] B.S. Kocher, F.O. Azzam, T.J. Cutright, S. Lee; *Energy Sources* 17 (1995) 213
- [13] J.R. Kershaw, *J. Supercrit. Fluids* 2 (1989) 35
- [14] T.J. Houser, Y. Zhou, C.-C. Tsao, X. Liu, in: *Supercritical Fluid Engineering Science, ACS Symp. Ser. 514 (1993)* 327
- [15] K. Kodama, K. Murayama, T. Kumaki, F. Kasuya, Y. Nagase, M. Nakata, S. Nishida, *Patent EP 1006143 (1999)*
- [16] M. Watanabe, H. Hirakoso, S.Sawamoto, T. Adschiri, K. Arai; *J. Supercrit. Fluids* 13 (2000) 247
- [17] P. E. Savage, *Chem. Rev.* 99 (1999) 603
- [18] J. An, I. Bagnell, T. Cablewski, C. R. Strauss, R. W. Trainor, *J. Org. Chem.* 62 (1997) 2505
- [19] Y. Ikushima, K.Hatakeda, O. Sato, T. Yokoyama, M. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 2910
- [20] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M.J. Antal jr., *Fuel* 66 (1987) 1364
- [21] B.M. Kabyemela, T. Adschiri, R.M. Malluan, K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 2888
- [22] K. Chandler, F. Deng, A.K. Dillow, C.L. Liotta, C. A. Eckert, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5175
- [23] R. Gläser, J. S. Brown, S. A. Nolen, C. L. Liotta, C. A. Eckert. *Proc. 6th Meeting "Supercritical Fluids, Chemistry and Materials", 10-13 April 1999, Nottingham UK*
- [24] S.N.V.K. Aki, M.A. Abraham, *J. Supercrit. Fluids* 7 (1994) 259
- [25] J.M. Jennings, T.A. Bryson, J.M. Gibson, *Green Chemistry* 2 (2000) 87
- [26] C. Boix, J. Martínez de la Fuente, M. Poliakoff, *New J. Chem.* 23 (1999) 641
- [27] H. Borwieck, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6302 (1999), Doktorarbeit Universität Heidelberg 1999*
- [28] H. Borwieck, O. Walter, E. Dinjus, J. Ribizant, *J. Organometallic Chem.* 570 (1998) 121
- [29] E. Dinjus, W. Riffel, H. Borwieck, *Patent DE-PS 19853371 (24.7.2000)*
- [30] P. Readon, S. Metts, C. Crittendon, P. Daugherty, E.J. Parsons, *Organometallics* 14 (1995) 3810
- [31] J. Diminnie, S. Metts, E.J. Parsons, *Organometallics* 14 (1995) 4023



# SUWOX – ein Verfahren zur Zersetzung organischer Schadstoffe in überkritischem Wasser

S. Baur, V. Casal, H. Schmidt, IKET; A. Krämer, Wehrle-Werk AG Emmendingen

## Einleitung

Die uns so vertrauten Eigenschaften von Wasser bei Umgebungsbedingungen, z. B. die gute Löslichkeit von Salz und die schlechte von Öl, kehren sich in überkritischem Wasser um. Unpolare Stoffe, wie Öle und Gase werden dort sehr gut löslich, die Ionenlöslichkeit dagegen ist stark eingeschränkt. Diese Änderung der Eigenschaften kann man sich zu Nutze machen, um den vollständigen Abbau von Umweltschadstoffen gefahrlos durchzuführen.

Die Idee zur Zersetzung von umweltschädlichen Schadstoffen in überkritischem Wasser ist seit der Patentschrift von M. Modell aus dem Jahre 1982 bekannt [1]. Das Verfahren wird als überkritische Wasseroxidation (Supercritical Water Oxidation = SCWO) bezeichnet. An dem SCWO-Prozess

sind drei Medien beteiligt: Wasser, Schadstoff und Sauerstoff. Dabei übt das Wasser zwei Funktionen aus, es dient als Lösungsmittel und als Reaktionsmedium. Die Voraussetzungen hierzu sind in den grundlegend geänderten physikalischen Eigenschaften des überkritischen Wassers begründet [2]. Abb. 1 zeigt das schematisierte Zustandsdiagramm von Wasser. Das Ende der Koexistenzlinie Wasser/Wasserdampf wird im kritischen Punkt bei  $p = 221$  bar und  $T = 374$  °C erreicht. Oberhalb dieses Punktes liegt Wasser als eine homogene fluide Phase vor. Die Änderung der hier wesentlichen physikalischen Eigenschaften beim Übergang in dieses Gebiet zeigt Abb. 2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten Druck von  $p = 400$  bar. Man sieht eine starke Abnahme der Viskosität, eine moderate Abnahme der Dichte sowie eine signifikante Ab-

nahme der Dielektrizitätskonstante (DK) [3]. Die geringen Werte der DK und als Folge davon die starke Verminderung der Wasserstoffbrückenbindungen verursachen zusammen mit der Abnahme der Teilchendichte die hohe

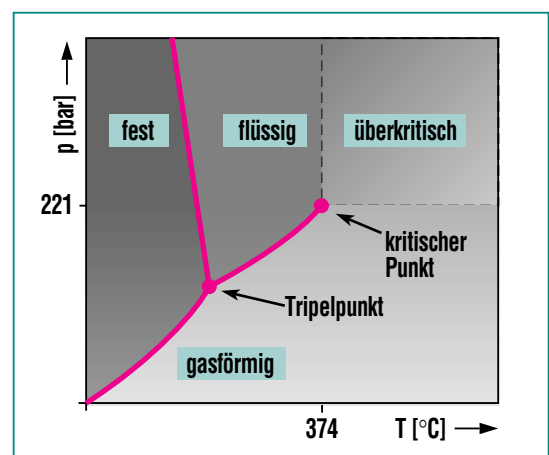


Abb. 1: Die Lage des überkritischen Gebietes im Zustandsdiagramm von Wasser in schematischer Darstellung.

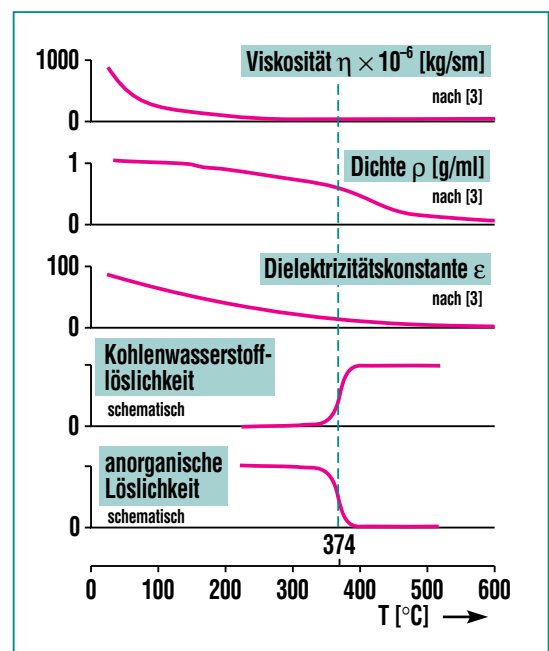


Abb. 2: Die Änderung wichtiger Eigenschaften von Wasser beim Übergang in das überkritische Gebiet bei einem konstanten Druck von 400 bar.

<b>AOX:</b>	adsorbierbare organische Halogenverbindungen
<b>CSB:</b>	chemischer Sauerstoffbedarf
<b>DK:</b>	Dielektrizitätskonstante
<b>DOC:</b>	dissolved organic carbon
<b>KP:</b>	kritischer Punkt
<b>n. b.:</b>	nicht bestimmt
<b>NWG:</b>	Nachweisgrenze
<b>SCWO-Prozess:</b>	<u>S</u> upercritical <u>W</u> ater <u>O</u> xidation process
<b>SUWOX-Verfahren:</b>	<u>S</u> uperkritisches <u>W</u> asser- <u>O</u> xidations-Verfahren
<b>TEQ:</b>	Toxizitätsäquivalent nach NATO
<b>TP:</b>	Tripelpunkt
<b>WfR:</b>	Wiederfindungsrate

Tab. 1: Liste der verwendeten Abkürzungen.

Löslichkeit für unpolare Stoffe, wie organische Verbindungen und Gase ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ). Im Druck- und Temperaturbereich des technischen Prozesses bei  $p \geq 250$  bar und  $T \geq 400$  °C liegen somit die reagierenden Medien Schadstoff und Sauerstoff gelöst in überkritischem Wasser, also innerhalb einer fluiden Phase, vor. Die stofftransporthemmenden Grenzflächen mehrphasiger Systeme fehlen. Als Folge davon sind die Reaktionsgeschwindigkeiten sehr hoch, und es werden hohe Konversionsraten innerhalb eines kleinen Volumens eines völlig geschlossenen Systems erzielt [4]. Viele Kohlenwasserstoffe enthalten jedoch Heteroatome, wie z. B. Chlor, Schwefel oder Phosphor, die im SCWO-Prozess zu Säuren reagieren. Diese Säuren bilden zusammen mit dem in überkritischem Wasser gelösten Sauerstoff ein hochkorrosives System, dem heute bekannte Druckbehälterwerkstoffe nicht standhalten [5]. Eine mögliche Neutralisation der Säuren im Prozess führt zur Bildung von Salzen. Diese Salze zusammen mit den Salzen, die in der Regel in den industriellen und kommunalen Schadstoffströmen gelöst enthalten sind, fallen aus dem überkritischen Wasser aus und führen zu Ablagerungen und im Extremfall zum Verstopfen der Anlagen [6].

Um das Potenzial des SCWO-Prozesses in der technischen Anwendung zu nutzen, sind also die Probleme der Korrosion und der Verstopfung durch Salz zuverlässig zu lösen. Die Verfolgung der beiden Entwicklungsziele führt bezüglich der Korrosion zu einem Doppelwand-Reaktorkonzept und

bezüglich der Ausfällung von Salzen zur Steigerung der Fluidichte sowie zu geeigneten verfahrenstechnischen Maßnahmen.

### Reaktorentwicklung

Die Suche nach einem korrosionsfesten Material, das dem zuvor beschriebenen hochkorrosiven System Stand hält, führte zu Oxidkeramiken. Nach eingehendem Studium der Einsatzgebiete der Keramiken in Abhängigkeit der Säurekonzentration fiel die Entscheidung auf eine 99,7 %ige  $Al_2O_3$ -Keramik mit sehr guter thermischer und chemischer Beständigkeit. Diesen Vorteilen stehen die gravierenden Nachteile der geringen mechanischen Belastbarkeit entgegen. Diese kön-

nen überwunden werden, wenn eine Trennung der Funktionsbereiche des Reaktors in einen druck- und temperaturoufnehmenden Teil und einen die chemische Reaktion einschließenden Teil vorgenommen wird [7]. Die Umsetzung dieses Prinzips führt zu einem Aufbau des Reaktors, wie ihn Abb. 3 schematisch zeigt.

In einer konzentrischen Anordnung werden Druck und Temperatur durch einen äußeren Behälter aufgenommen. Der Behälterwerkstoff besteht aus einem handelsüblichen warmfesten Edelstahl. Der Einschluss der SCWO-Reaktion erfolgt in einem inneren korrosionsfesten, undurchlässigen Reaktionsrohr. Der Ringspalt zwischen der Innenwand des

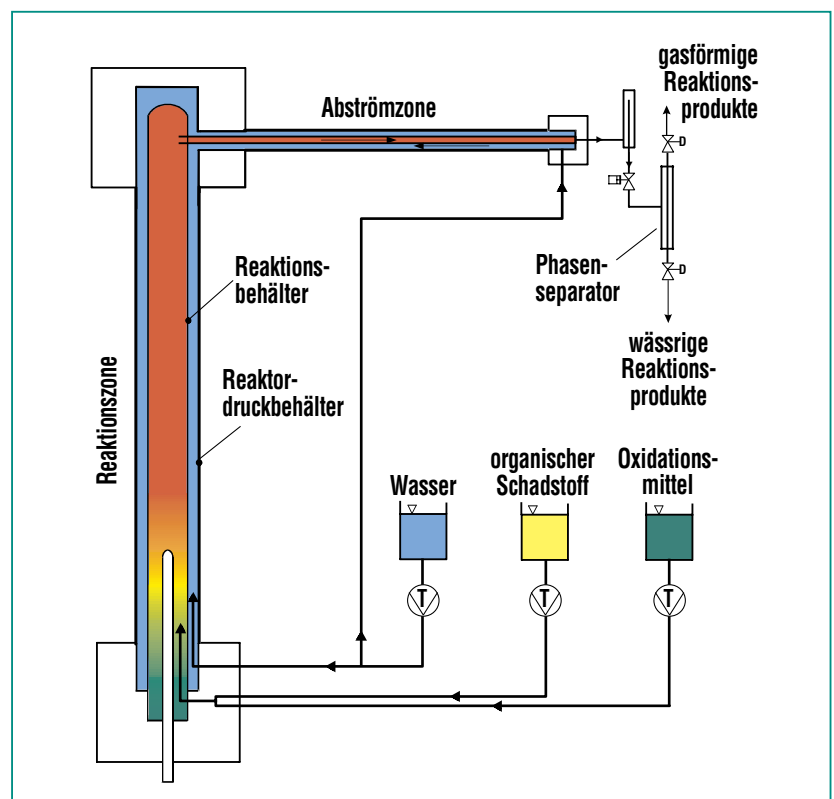


Abb. 3: Das SUWOX-Anlagenschema, basierend auf einem konzentrischen Doppelrohrkonzept.

Druckbehälters und der Außenwand des Reaktionsbehälters ist mit Wasser durchströmt und stellt die Verbindung bezüglich Druck und Temperatur zwischen Innen- und Außenbehälter her.

Die beiden Eingangsströme Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom werden auf Systemdruck gepumpt und gemischt. Sie bilden den zentralen vertikalen Reaktionsstrom im Inneren des Reaktionsbehälters, der im unteren Teil durch einen elektrischen Widerstandsheizter auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Der Temperaturverlauf in der anschließenden Reaktionszone kann durch elektrische Widerstandsheizter, die auf dem äußeren Druckrohr aufgebracht sind, eingestellt werden. Die Schadstoffzersetzung findet also innerhalb einer temperaturgeregelten, vertikalen Reaktionszone unter korrosionsfestem Einschluss statt [8].

In einer horizontalen Abströmstrecke wird dem Reaktionsstrom in einer ebenfalls oxidkeramischen Zentralrohranordnung durch einen zweiten konzentrischen Ringstrom Wärme entzogen.

Die beiden inerten Ringströme treffen im Kopf des vertikalen Reaktorteils zusammen und treten durch einen schmalen Ringspalt in das Reaktor-Innenrohr ein. Sie mischen sich dort mit dem zentralen Reaktionsstrom und verlassen gemeinsam mit diesem den Reaktor durch das horizontale Abströmröhr. Mit dieser Anordnung ist sichergestellt, dass die korrosionsbeständigen Reaktorteile keinen mechanischen Belastungen ausgesetzt sind, und die Wandungen des metallischen

Druckbehälters nicht in Kontakt mit Reaktionsprodukten kommen und somit vor Korrosionsangriff geschützt sind.

Ein weiterer Vorteil dieses Konstruktionsprinzips besteht darin, dass leicht andere Reaktorwerkstoffe einsetzbar sind. In Abhängigkeit von der Schadstoffzusammensetzung in technischen Abwässern können nämlich im Reaktor neben sauren Betriebsbedingungen auch basische oder neutrale Betriebszustände auftreten, zu deren Beherrschung dann geeignete metallische Werkstoffe oder auch metallisch/keramische

Werkstoffkombinationen eingesetzt werden können.

### Verfahrensentwicklung

Zur Lösung des zweiten Problemkreises im SCWO-Prozess werden neben der Steigerung des Systemdruckes geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen ergriffen, um das Ausfallen von Salzen unter überkritischen Bedingungen zu verhindern. Die kritische Kurve für das System  $H_2O-NaCl$  in Abhängigkeit von Temperatur und Salzgehalt zeigt Abb. 4, schematisiert nach [9]. In diesem Diagramm treten entlang

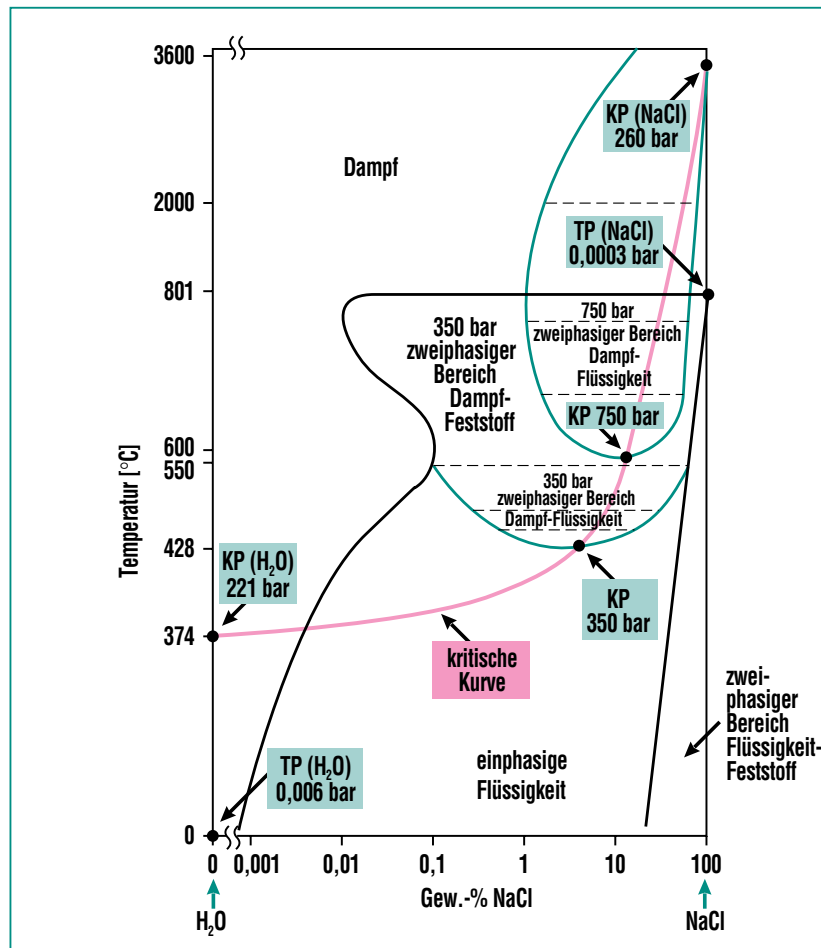


Abb. 4: Das Stoffsystem  $H_2O-NaCl$  in Abhängigkeit von Temperatur und Salzgehalt, schematisiert nach [9].

der kritischen Linie in Abhängigkeit von dem Druck parabelförmige isobare Grenzkurven auf. Unterhalb dieser Grenzkurven befinden sich Gebiete homogener Salzlöslichkeit, oberhalb treten Zweiphasengebiete auf, in denen es zum Ausfallen von Salz kommt. Das bedeutet, dass bei einer gegebenen Temperatur durch Druckerhöhung, d. h. Steigerung der Dichte, das Ausfallen des Salzes verhindert werden kann [10].

Diesen Sachverhalt zeigt Tab. 2 in Versuchen mit Modellsubstanzen. In Spalte 1 der Tabelle werden bei  $p = 400$  bar und  $T = 420$  °C NaCl-Konzentrationen von 10 Gew.-% in Lösung gehalten. In einer Salzlösung mit zwei Komponenten (0,2 Gew.-% NaCl, 0,2 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ist eine Steigerung des Systemdruckes auf  $p = 480$  bar, d. h. eine Dichtesteigerung von  $\rho_{400} = 0,42$  g/cm<sup>3</sup> auf  $\rho_{480} = 0,50$  g/cm<sup>3</sup> notwendig, um beide Salze in Lösung zu halten (Spalte 2 und 3).

In den Spalten 4 bis 7 sind Ergebnisse mit Salzen mehrwertiger Kationen wie  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  angegeben. Die Versuche zeigen, dass bei einem Druck von 250 bar in einem engen Temperaturbereich zwischen 200 und 260 °C die Salze mehrwertiger Kationen zuverlässig abgeschieden und gleichzeitig Salze wie NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  in Lösung gehalten werden. Der Verfahrensansatz besteht also darin, bei gesteigerter Fluidichte die Hauptkomponenten der Salze

Salz-Versuch		1	2	3	4	5	6	7
enthaltene Ionen		Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Mg <sup>2+</sup> , Cl <sup>-</sup>	Al <sup>3+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Betriebsbedingungen	p [bar]	400	400	481	252	250	255	252
	T [°C]	420	421	422	21 - 383	21 - 383	23 - 382	22 - 383
Bedingungen in Fällungszone	p [bar]	keine Ausfällungen	400	keine Ausfällungen	252	250	keine Ausfällungen	252
	T [°C]		421		205	255		230
	ρ [g/ml]		0,42		0,88	0,8		0,85
	DK [ ]		7,1		34,9	27,4		31,0
Ionenkonzentration Eintritt [mg/l]	Na <sup>+</sup>	43100	1420	1400	2020	—	—	—
	Ca <sup>2+</sup>	—	—	—	391	—	—	—
	Mg <sup>2+</sup>	—	—	—	—	22200	470	—
	Al <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	310
	Cl <sup>-</sup>	66400	1200	1180	2170	—	1370	—
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	1340	1320	2170	87800	—	1740
Ionenkonzentration Austritt [mg/l]	Na <sup>+</sup>	42900	1150	1430	2010	—	—	—
	Ca <sup>2+</sup>	—	—	—	2	—	—	—
	Mg <sup>2+</sup>	—	—	—	—	18,2	473	—
	Al <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	0,65
	Cl <sup>-</sup>	66200	1220	1210	2150	—	1360	—
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	757	1330	1170	71,8	—	866
Wiederfindungsrate Ionen [%]	Na <sup>+</sup>	99,5	80,8	102	99,5	—	—	—
	Ca <sup>2+</sup>	—	—	—	0,51	—	—	—
	Mg <sup>2+</sup>	—	—	—	—	0,08	101	—
	Al <sup>3+</sup>	—	—	—	—	—	—	0,21
	Cl <sup>-</sup>	99,7	101	103	99,0	—	99,4	—
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	—	56,4	101	53,8	0,08	—	49,9
Zusammensetzung der Niederschläge		keine Ausfällungen	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	keine Ausfällungen	CaSO <sub>4</sub>	MgSO <sub>4</sub>	keine Ausfällungen	AlO(OH), daneben Nickel- und Eisensulfide

Tab. 2: Ergebnisse zur Salzlöslichkeit in überkritischem Wasser.

(z. B. NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) beim Durchlaufen des SUWOX-Prozesses in Lösung zu halten und die schwerlöslichen Salze (z. B. CaSO<sub>4</sub>), die im Prozess ausfallen würden, vor dem Prozess abzuscheiden.

### Ergebnisse mit realen Abwässern

Nach erfolgreichen Tests mit Modellschubstanzen (z. B. Dichlormethan, Toluol) besteht das Ziel der Untersuchungen darin, die SCWO-Zersetzung von realen Schadstoffen in der SUWOX-Anlage nachzuweisen. Die Auswahl der untersuchten und noch zu untersuchenden Abwässer orientiert sich an ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten, die sich aus den bisher eingeschlagenen Entsorgungswegen ergeben, und am Interesse der Verursacher an dem SUWOX-Verfahren als möglichen neuen Entsorgungsweg.

Diese Abwässer sind gekennzeichnet durch die Beladung mit organischen Schadstoffen und anorganischen Salzen. Die Durchführung der Experimente ist darauf gerichtet, die Betriebsvariablen Druck, Temperatur, Verweilzeit und Sauerstoffangebot so einzustellen, dass zum einen der möglichst vollständige Abbau der organischen Inhaltsstoffe erzielt wird, und zum anderen die Salzfracht in Lösung gehalten wird.

#### Sickerwasser, Hausmülldeponie

Mit dem Sickerwasser einer Hausmülldeponie wurde der Einstieg in die Behandlung realer Abwässer im SUWOX-Prozess ge-

macht. Für dieses Wasser gibt es gut etablierte Entsorgungsverfahren. Es ist weniger gekennzeichnet durch hohe oder besonders problematische Schadstoffbelastung – der DOC-Wert liegt zwischen 360 – 660 mg/l – als vielmehr durch die Anwesenheit von Salzen im g/l-Bereich, was es als reales Testmedium für unseren Prozess interessant macht.

Mit den anfänglich eingestellten Betriebswerten von 480 bar und 425 °C bei einer O<sub>2</sub>-Stöchiometrie von 2,7 und Verweilzeiten von 4,8 min konnten nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt werden. Weder der angestrebte vollständige Stoffabbau noch das Durchschleusen der Salze wurden realisiert. Es werden Stoffabbaugrade von 92,9 % erreicht und neben dem Hauptoxidationsprodukt CO<sub>2</sub> werden in geringem Maße die Teiloxidationsprodukte CO, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub> in der Gasphase gemessen. Die Wiederfindungsrate an Sulfat im Prozesswasser beträgt 57 %, und es werden Salzablagerungen im Reaktor gefunden.

In weiteren Versuchen führte die Steigerung des Systemdrucks auf 500 bar bei konstant gehaltener Reaktionstemperatur von 425 °C zu wesentlich besseren Versuchsergebnissen. Es wird eine Stoffzersetzung von 99,32 % erreicht, wobei in der Gasphase ausschließlich CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> analysiert werden und Teiloxidationsprodukte nicht nachgewiesen werden können. Die gemessenen TEQ-Werte und die Summenwerte an Dioxinen und Furanen sind sehr gering.

Die Hauptbestandteile an Salzen (Chlorid-, Sulfat-, Nitrat-, Natrium- und Kalium-Ionen) werden vollständig in Lösung gehalten. Dagegen werden geringe Mengen an eingetragenen Calcium- und Magnesium-Ionen als dünne, lokale Ablagerungen in der Aufheizstrecke im Reaktor wiedergefunden und als CaSO<sub>4</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> sowie zu einem geringen Teil als Ca-, Mg-, Si-Mischoxide analysiert. Diese Ergebnisse führten zu der Erkenntnis, dass Salze mehrwertiger Kationen nicht zuverlässig durch den Prozess geschleust werden können, sondern, wie im Abschnitt zuvor diskutiert, vor dem Eintritt in überkritische Reaktionsbedingungen abgetrennt werden sollten.

#### Sickerwasser, Sondermülldeponie

Das Sickerwasser der Sondermülldeponie ist gekennzeichnet durch die hohe Konzentration gelöster Salze von etwa 120 g/l, der DOC-Wert beträgt 6 g/l, der CSB-Wert beträgt 15 g/l. Die vergleichende Betrachtung des Summenparameters DOC mit den speziell nachgewiesenen Schadstoffspezies zeigt, dass etwa 5 % der gelösten organischen Verbindungen aus besonders umweltgefährdenden Schadstoffgruppen bestehen (aromatische Kohlenwasserstoffe, leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, Chlorbenzole, Chlorphenole, polychlorierte Biphenyle und Chloraniline). Der TEQ-Wert an Dioxinen und Furanen beträgt 2 ng/l.

Die Betriebsvariablen (siehe Tab. 3, oben) wurden mit einem Druck von p = 500 bar und einer Reaktionstemperatur von T = 426 °C so

gewählt, dass das im Schadstoffstrom gelöste Salz möglichst vollständig in dem überkritischen Prozess in Lösung gehalten wird. Die Maßnahme einer 10fachen Verdünnung und die Bereitstellung eines sehr hohen Sauerstoffangebots (18fache O<sub>2</sub>-Stöchiometrie bezogen auf den

CSB-Wert) erfolgte, um auf Anrieb möglichst vollständige Stoffzersetzung, besonders im Hinblick auf die hohen Dioxin-Eintrittswerte, zu erzielen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 angegeben. Im Abgasstrom wird neben einer beträchtlichen Menge von Restsauerstoff

und Spuren von Stickstoff ausschließlich CO<sub>2</sub> analysiert. Somit wird der angestrebte Stoffumsatz zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erzielt. Bezogen auf den DOC-Wert wird ein Abbaugrad > 99,2 % erreicht. Die Dioxine und Furane werden bis in die Nähe des Anlagenblindwertes abgebaut und unterschreiten den von der Überwachungsbehörde festgelegten Direkteinleitungs-grenzwert. Das Verhalten der anorganischen Komponenten ist ebenfalls in dieser Tabelle gezeigt. Neben dem Gehalt an Ionen des eintretenden Schadstoffstromes sind die Wiederfindungs-raten der Ionen des wässrigen Auslaufs nach dem SUWOX-Prozess angegeben. Der Gesamt-ionengehalt am Eintritt beträgt 19,82 g/l, während im Auslauf 91 % davon wiedergefunden werden. Man sieht, dass mehr als 40 % der schwerlöslichen Komponenten Calcium und Silizium den Prozess durchlaufen. Ein fehlender Rest wird als ausgefallenes CaSO<sub>4</sub> in der Aufheizzone des Reaktors durch Röntgenstruktur-analyse nachgewiesen [11]. Mit diesen Ergebnissen hat das Ver-fahren seinen ersten Test mit einem schwierigen Schadstoff be-standen.

### Fotochemikalien

Fotochemikalien sind Gemische aus Entwicklungs- und Fixierbädern, die bei den unterschiedlichen fotografischen Prozessen anfallen. Nach der Abscheidung des Wertstoffes Silber enthalten diese Abwässer eine Vielzahl organischer Komponenten, u. a. Benzochinon und Hydrochinon, für deren Zersetzung der SCWO-

Ausgangsbedingungen			
Feed	DOC [mg/l]		503
	CSB [g/l]		1,5
	pH-Wert		6,7
	Salzgehalt, Summe [g/l]		19,8
Versuchsbedingungen			
Betriebsparameter	Einbauten		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Druck [bar]		500
	Temperatur [°C]		426
	O <sub>2</sub> -Stöchiometrie (CSB-Basis)		18
Eigenschaften des Fluids	Dichte [g/ml]		0,49
	Dielektrizitätskonstante		9,1
Ergebnisse			
Organik	Abbaugrad (DOC-Basis) [%]		> 99,2
	Dioxine/Furane: TEQ [pg/l]		26
Anorganik	Anionen	Gehalte im Feed [mg/l]	WfR [%]
	Chlorid	11500	88
	Sulfat	317	55
	Kationen	Gehalte im Feed [mg/l]	WfR [%]
	Natrium	5350	98
	Kalium	2520	95
	Silicium	6,3	42
	Calcium	95	42
	Magnesium	35	94
Abgase	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	nachgewiesen < NWG	
physikal. Parameter	pH-Wert		6,3
Ausfällungen	Aufheizzone		CaSO <sub>4</sub>

Tab. 3: Ergebnisse zum Abbau der Schadstoffe in dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie.

Prozess im Vergleich zur Verbrennung sehr geeignet ist.

In der SUWOX-Anlage wurden zwei Fotochemikalien aus unterschiedlichen Stellen des Aufarbeitungsprozesses eines Entsorgers experimentell untersucht. Die Ergebnismittelwerte der Versuche sind in Tab. 4 zusammengestellt. Das aufkonzentrierte Endprodukt der Fotochemikalie ist als Feed 1 bezeichnet. Es wurde in einer 1:10-Verdünnung dem SUWOX-Prozess unterworfen. Feed 2 steht für die Mischphase aus Entwicklungs- und Fixierbädern nach dem Entsilberungsschritt des industriellen Aufarbeitungsverfahrens.

Durch die Verdünnung des Feed 1 liegen die Eingangswerte niedriger als bei Feed 2. Die Versuche unterscheiden sich in den Betriebsbedingungen bei denen die SCWO-Reaktion durchgeführt wurde. Als wesentliches Ergebnis sieht man, dass die Steigerung von Druck und Temperatur im Reaktionsprozess zu einer Verbesserung des Schadstoffabbaus führt.

Der Versuch, die Bildung von Niederschlägen im Reaktor zu verhindern, verlief unbefriedigend. Bei einem Betriebsdruck von 250 bar wurden zwar Salze im Vorabscheider gezielt abgeschieden, es kam jedoch zu Ablagerungen von Pyrolyseprodukten, die vermieden werden müssen.

### Technische Konservierungsstoffe

Für die Herstellung von Konservierungsstoffen, z. B. zur Langzeit-Konservierung von Dispersionsfarben, werden Biozide mit

hochtoxischer Wirkung auf Mikroorganismen eingesetzt. Bei deren Produktion entstehen Abwässer, die absolut ungeeignet für die Einleitung in biologische Kläranlagen sind und bei der zur Zeit angewendeten Praxis der thermischen Verbrennung hohe Entsorgungskosten verursachen.

Zwei unterschiedliche Abwässer aus der Biozidproduktion wurden in der SUWOX-Anlage experimentell untersucht. Die Ausgangsbedingungen, angegeben in Form von Summenparametern der Einsatzlösungen, die Betriebsparameter und die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Der Versuch 1 wurde wie in allen vorangegangenen Versuchen mit Inneneinbauten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramik durchgeführt. Der stark basische Charakter der Feedlösung mit pH 12,4 lässt einen Angriff der Oxidkeramik erwarten. Auf der anderen Seite ist wegen der Anwesenheit von Heteroatomen mit einer Verschiebung des pH-Wertes in den sauren Bereich während der überkritischen Reaktion zu rechnen. Dieser Versuch ist als ein orientierendes Experiment bezüglich erwartetem Materialabtrag und möglicher Materialablagerung unter pH-Wert-Verschiebung anzusehen.

Ausgangsbedingungen			
		Feed 1	Feed 2
<b>Feed</b>	DOC [g/l]	6,27	16,1
	CSB [g/l]	30,7	126
	pH-Wert	8,0	7,9
	Salzgehalt, Summe [g/l]	ca. 25	ca. 110
Versuchsbedingungen			
<b>Betriebsparameter</b>	Einbauten	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Druck [bar]	500	700
	Temperatur [°C]	423	484
	O <sub>2</sub> -Stöchiometrie (CSB-Basis)	5	2,5
<b>Eigenschaften des Fluids</b>	Dichte [g/ml]	0,50	0,44
	Dielektrizitätskonstante	9,4	7,1
Ergebnisse			
<b>Organik</b>	Abbaugrad (DOC-Basis) [%]	99,68	99,94
	Dioxine/Furane: TEQ [pg/l]	47	44
<b>Anorganik</b>	Abgase: O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	n. b.	nachgewiesen
	CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	n. b.	< NWG
<b>physikal. Parameter</b>	pH-Wert	1,3	1,0
<b>Ausfällungen</b>	Aufheizzone	Al-Verbindungen	Al-Verbindungen

Tab. 4: Ergebnisse zum Abbau der Schadstoffe in Fotochemikalien.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit den eingestellten Betriebsparametern ein Abbaugrad sämtlicher organischer Bestandteile von 99,98 % erreicht wird. Der Biozidgehalt ist bis unter die Nachweisgrenze abgebaut. Wie erwartet verschiebt sich während der Schadstoffzersetzung der pH-Wert vom stark basischen in das saure Gebiet. Es kommt zur Abscheidung von Aluminiumoxid-

hydroxid und Aluminiumoxid, die durch den erwarteten Korrosionsangriff des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-keramischen Reaktionsrohres verursacht wird.

Zur Bestätigung der positiven Ergebnisse hinsichtlich der Schadstoffzersetzung wurde ein zweiter Versuch mit einem höher schadstoffbeladenen Produktionsabwasser durchgeführt (siehe letzte Spalte in Tab. 5). Um die Schwie-

rigkeiten mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu umgehen, wurden die Inneneinbauten aus dem Edelstahl 1.4571 ausgeführt. Dabei wurde Korrosion in den sauren Reaktionsbereichen billigend in Kauf genommen. Die Betriebsbedingungen wurden in der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit gegenüber Versuch 1 gesteigert. Diese Maßnahme brachte eine weitere Verbesserung der Stoffabbau-Ergebnisse.

Diese Versuche werden zur Zeit mit verstärktem Blick auf die industrielle Anwendung weitergeführt.

### Diskussion und Ausblick

Der BMBF-geförderten Industriekooperation liegt u.a. eine Marktstudie zu Grunde. Darin werden eine Darstellung und Bewertung vorhandener Nassoxidiationsverfahren vorgenommen sowie das Marktpotenzial und die wirtschaftlichen Erfolgsaussichten ausgelotet. Der sinnvolle Einsatz des SCWO-Prozesses wird in der Behandlung toxischer sowie entsorgungstechnisch problematischer Schadstoffe gesehen, für die in Sondermüllverbrennungsanlagen Kosten im oberen Preissegment zu entrichten sind.

Dort befindet sich die technische und wirtschaftliche Nische, die mit dem SUWOX-Verfahren ausgefüllt werden kann. Der Erschließung dieses Marktes dienen die hier besprochenen Arbeiten. Die Machbarkeit und die Leistungsfähigkeit des Verfahrens sollen dabei an Hand ausgewählter problemorientierter Abwässer nachgewiesen werden. Hierzu zählen die besprochenen Wässer

Ausgangsbedingungen			
		Versuch 1	Versuch 2
<b>Feed</b>	DOC [g/l]	12,8	30,0
	CSB [g/l]	62,7	97,1
	AOX [mg/l]	390	1430
	Biozid-Gehalt [%]	0,26	1,08
	pH-Wert	12,4	12,3
	Salzgehalt, Summe [g/l]	ca. 150	ca. 250
Versuchsbedingungen			
<b>Betriebsparameter</b>	Einbauten	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.4571
	Druck [bar]	700	700
	Temperatur [°C]	440	475
	O <sub>2</sub> -Stöchiometrie (CSB-Basis)	2,5	2,5
<b>Eigenschaften des Fluids</b>	Dichte [g/ml]	0,55	0,47
	Dielektrizitätskonstante	10,5	7,7
Ergebnisse			
<b>Organik</b>	Abbaugrad (DOC-Basis) [%]	99,98	99,98
	Biozid (Restgehalt)	< NWG	< NWG
	AOX (Restgehalt) [mg/l]	7,5	0,2
	Dioxine/Furane: TEQ [pg/l]	162	78
<b>Anorganik</b>	Abgase: O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> CO, CH <sub>4</sub> , H <sub>2</sub>	nachgewiesen < NWG	nachgewiesen < NWG
<b>physikal. Parameter</b>	pH-Wert	5,4...8,0	2,7
<b>Ausfällungen</b>	Aufheizzone	Al-Verbindungen	Fe-Verbindungen
	Abströmrohr	Al-Verbindungen	keine Ausfällungen

Tab. 5: Ergebnisse zum Abbau der Schadstoffe in Abwässern aus der Produktion von Konservierungsstoffen.



aus der Fotochemikalienentsorgung sowie der Biozid-Herstellung; die Untersuchungen werden mit Abwässern aus der Wasserlackproduktion, der Kunstharzproduktion sowie mit Pharmaabwasser weitergeführt.

Die bisherigen Versuche zeigen, dass der Abbau der unterschiedlichen Schadstoffe in überkritischem Wasser sehr gut bewerkstelligt werden kann. Bei entsprechender Einstellung der Betriebsgrößen werden die Schadstoffe bis unter die Nachweisgrenze abgebaut. Es wird also die praktisch vollständige Zersetzung in die umweltverträglichen anorganischen Produkte  $H_2O$ ,  $CO_2$ , Mineralsäuren, Salze und Oxide erreicht.

Mit der Einführung hoher Betriebsdrücke in den SCWO-Prozess werden Fluidichten von  $0,5 \text{ g/cm}^3$  verwirklicht. Dies führt zu einer beträchtlichen Steigerung der Salzlöslichkeit. So können beispielsweise die in dem Biozid-Abwasser in beträchtlichen Mengen enthaltenen und sich in der Zersetzungsreaktion bildenden Salze in Lösung gehalten werden.

Für bestimmte Schadstoffströme stellt die gesteigerte Fluidichte eine Lösung des Problems dar, für andere, wie beispielsweise die untersuchte Fotochemikalie, jedoch nicht. Dort befinden sich in der Salzfracht auch geringe Mengen schwerlöslicher Salze, die während des Prozesses ausfallen und zum Verstopfen der Anlage führen können. Mit der zuvor diskutierten Salzvorscheidung können diese Salze vor dem Prozess abgeschieden werden. Im

Falle der Fotochemikalienuntersuchung bedeutet dies jedoch nicht die Problemlösung, da mit dem Salz gleichzeitig Pyrolyseprodukte gebildet und abgeschieden werden. In dieser Situation müssen, abhängig von der Abwasserzusammensetzung, geeignete Maßnahmen getroffen werden, um eine jeweils angepasste Betriebsweise zu schaffen.

Für die Lösung des Korrosionsproblems stellt der Einsatz einer dichten  $Al_2O_3$ -Oxidkeramik für pH-neutrale und saure Abwässer eine funktionsfähige und praxisgerechte Konzeption dar. Für stark basische Schadstoffströme ist jedoch die Keramik aus  $Al_2O_3$  ungeeignet. Des Weiteren kann der Korrosionsangriff im Reaktor unterschiedlich sein. So kann es, wie im Biozid-Abwasser, zu einer pH-Wert-Verschiebung aus dem basischen in den sauren Bereich kommen. Zur Beherrschung derartiger Zustände bieten sich zwei Lösungswege an. Zum einen die pH-Wert-Einstellung: Am Beispiel der Biozid-Zersetzung bedeutet dies das Zudosieren von Lauge in den Prozess, um diesen pH-neutral zu halten. Der zweite Weg liegt in dem Einsatz von unterschiedlichen Reaktionsbehälterwerkstoffen, um den unterschiedlichen Materialanforderungen gerecht zu werden. Für die Biozid-Zersetzung bedeutet dies eine Werkstoffkombination aus einem laugenbeständigen Material in der Aufheizstrecke des Reaktors sowie einem säurebeständigen Werkstoff in der nachfolgenden Reaktionsstrecke.

An der Realisierung der beiden Lösungswege wird zur Zeit im

Hinblick auf deren technische Anwendung gearbeitet.

Auf Grund der bisherigen Ergebnisse sowie der sich weiter entwickelnden Industriekontakte ist davon auszugehen, dass diese neue Technologie Anwendungsfelder in der Entsorgung schwieriger Schadstoffströme finden kann. Der eingeschlagene Weg, die Leistungsfähigkeit des Verfahrens an realen Problemstoffen zu demonstrieren, zeigt sich als richtig. Die Untersuchungen werden mit Abwässern aus der Wasserlack- und der Kunstharzproduktion sowie mit Pharmaabwasser fortgesetzt.

Bei der Fotochemikalien- und der Biozid-Entsorgung ist die Interessenlage der Industrie auf die praktische Anwendung gerichtet. Dies bedeutet weiterführende, speziell auf die technische Realisierung und den wirtschaftlichen Betrieb ausgerichtete Untersuchungen. Bezüglich der Biozid-Entsorgung werden diese Arbeiten zur Zeit intensiv angegangen. Dabei wird von einer einseitig offenen Anordnung ausgegangen, wie sie Abb. 5 schematisch zeigt. Die Einleitung der Eingangsströme und die Ausleitung des Prozessstromes erfolgt dabei am Reaktorfuß bei Raumtemperatur. In dieser Anordnung wird die Wärme des ausströmenden Prozessstromes an den eintretenden Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom abgegeben. Das heiße, nach oben strömende Reaktionsmedium wird im geschlossenen Kopf des Reaktors nach unten umgelenkt.

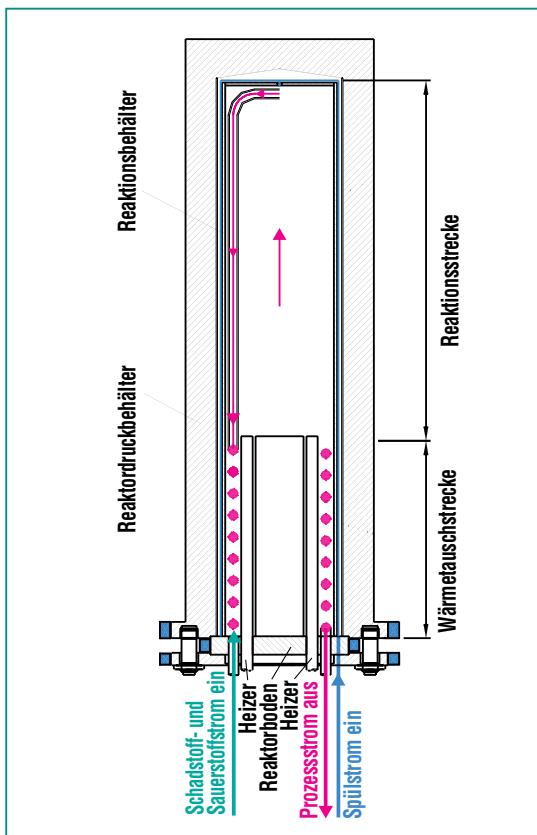


Abb. 5: Der Entwurf eines SUWOX-Anlagenschemas für den technischen Einsatz.

Der SCWO-Prozess ist durch seine hohe Raum-Zeit-Ausbeute gekennzeichnet, die zu einer kompakten Bauweise führt. Dies ermöglicht die direkte, verfahrenstechnische Integration in Produktionsverfahren mit dem Ziel, die Schadstoffe bei ihrer Entstehung sofort zu zersetzen, so dass sie gar nicht erst den Prozess verlassen. Hier könnte ein weiteres zukünftiges Anwendungsfeld für den SCWO-Prozess liegen.

### Danksagung

Die auf einen Zeitraum von drei Jahren angelegte BMBF-geförderte Industriekooperation befindet sich in der zweiten Hälfte des ersten Förderjahres. Die bestehenden Aussichten, das Vorhaben zum Erfolg zu führen, sind nur mit einer engagierten Mannschaft in einer stetigen, förderlichen Zusammenarbeit zwischen FZK und den Industriepartnern zu verwirklichen.

Den Herren Roth und Thomauske gebührt besonderer Dank für die Betreuung der Versuchsanlage, das Modifizieren von Anlagenteilen, die Vorbereitung und Durchführung des Versuchsbetriebes und der Messwerterfassung.

Herrn Dr. Jay und Herrn Dr. Stahl vom ITC-CPV mit ihren Mitarbeitern ist für die Durchführung der organischen und anorganischen Analytik der wässrigen Phasen und die Diskussion der Analysenwerte zu danken. Ebenso großen Dank schulden wir Frau Dr. Bernotat-Wulf, ITC-WGT für die Analysen der Feststoffausfällungen und deren Kommentierung.

Nicht zuletzt ist dem Bundesministerium für Bildung und Forschung zu danken, das als Zuwendungsgeber die Voraussetzung für dieses Kooperationsvorhaben geschaffen hat.

### Literatur

- [1] M. Modell, *Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water*, U.S. Patent No. 4,338,199, July 6, 1982
- [2] E.U. Franck, *Fluids at High Pressures and Temperatures*, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 19 (1987) 225-242
- [3] NIST/ASME Steam Properties, Version 2.1 (1997), Electronic Release
- [4] J.W. Tester, H.R. Holgate, F.J. Armellini, P.A. Webley, W.R. Killilea, G.T. Hong, H.E. Barner, *Supercritical Water Oxidation Technology: A Review of Process Development and Fundamental Research*, ACS Symposium Series Paper, Atlanta, Georgia, Oct. 1-3, 1991
- [5] R.M. Latanision, R.W. Shaw, *Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems, Workshop, Summary*, The Energy Laboratory, MIT, May 6-7, 1993
- [6] F.J. Armellini, G.T. Hong, J.W. Tester, *Precipitation of sodium chloride and sodium sulfate in water from sub- to supercritical conditions: 150 °C, 100 to 300 bar*, J. Supercritical Fluids, Vol. 7 (1994) 147-158
- [7] J. Brans, V. Casal, M. Gegenheimer, H. Schmidt, *Verfahren zum Schutz innerer Behälterwandungen bei der überkritischen Wasseroxidation*, Patentanmeldung P4443078.7, 3. Dez. 1994
- [8] V. Casal, H. Schmidt, *SUWOX – A Facility for the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons*, Supercritical Fluids, Vol. 13 (1998) 269-276
- [9] J.L. Bischoff, K.S. Pitzer, *Liquid-vapor relations for the system NaCl-H<sub>2</sub>O: Summary of the p-T-x surface from 300 to 500 °C*, American J. Science, Vol. 289 (1989) 217-248
- [10] V. Casal, H. Schmidt, *Verfahren zur Behandlung eines Salze enthaltenden wässrigen Abfallstromes*, Patent-Nr.: 19910211, 5. Sept. 2000
- [11] H. Schmidt, S. Baur, V. Casal, *The SCWO-Destruction of Organic Compounds in the Presence of Salt in Leachates from Dump Sites in the SUWOX-Facility*, Proc. of the GVC-Meeting: High Pressure Chemical Engineering, Forschungszentrum Karlsruhe, March 3-5, 1999, 99-102

# Werkstoffkorrosion in überkritischen wässrigen Lösungen

N. Boukis, M. Schacht, E. Dinjus, ITC

## Einführung

Der Wunsch nach umweltverträglichen chemischen Prozessen hat in den letzten Jahren die Forschung auf dem Gebiet des überkritischen Wassers belebt. Durch Einstellung von Drücken und Temperaturen oberhalb des kritischen Punkts des Wassers ( $T_c = 374 \text{ °C}$ ,  $p_c = 22,1 \text{ MPa}$ ) werden die Löslichkeit von anderen Stoffen, die Dichte und viele andere physikalischen Parameter in einem sehr großen Bereich variiert. Dieser Sachverhalt erlaubt es, völlig neue, umweltverträglichere, sicherere und effizientere Prozesse zu realisieren.

Seit 1991 werden im ITC-CPV neue Arbeiten auf dem Gebiet der Oxidation in überkritischem Wasser (abgekürzt SCWO für Super Critical Water Oxidation) durchgeführt. Mit dem SCWO-Prozess ist es möglich, organisch belastete wässrige Abfallströme effizient zu reinigen. Ein weiterer hochinteressanter Prozess, der in überkritischem Wasser abläuft, ist die Vergasung (Gasification) organischer Substanzen (SCWG) zu brennbaren Gasen. Durch den SCWG Prozess gelingt es, organisch belastete Abwässer, Pflanzen und sonstige organische Verbindungen effizient zu  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$  zu konvertieren.

Die Werkstoffproblematik für den SCWO Prozess ist nicht einfach. Die extremen Prozessbedingungen wie hohe Temperaturen (bis über  $600 \text{ °C}$ ), hohe Drücke (bis  $30 \text{ MPa}$ , gelegentlich sogar bis  $70 \text{ MPa}$ ), hohe Sauerstoffkonzentrationen in Anwesenheit von korrosiven Ionen wie Chlorid, Fluorid, Sulfat und Phosphat und

sehr niedrigen oder sehr hohen pH-Werten stellten zu Beginn des Projektes eine fast unüberwindbare Hürde für den SCWO-Prozess dar. Um Lösungen für das Korrosionsproblem des SCWO-Prozesses zu finden, wurden im Jahr 1993 am ITC-CPV und am IMF III [1] Arbeiten auf dem Gebiet der Werkstoffkorrosion während des SCWO-Prozesses aufgenommen.

Im Gegensatz zu der üblichen Praxis, SCWO-Korrosionsuntersuchungen während der Oxidation von realen Abfällen bzw. von Modellschubstanzen durchzuführen, wurden im ITC-CPV bereits in der Feed-Lösung die anorganischen Substanzen eingesetzt, die sich erst nach der erfolgreichen Oxidation der Abfälle bilden. Dies sind meistens Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Mit alkalischen Feed-Lösungen bilden sich die entsprechenden Natrium- oder Kalziumsalze. Durch den Verzicht auf die Oxidation von organischen Substanzen lassen sich die Korrosionsphänomene eindeutig den Bestandteilen des korrosiven Mediums zuordnen.

Eine weitere Besonderheit der Korrosionsversuche im ITC-CPV ist der Einsatz von rohrförmigen Proben bei der Untersuchung von Edelstählen und Ni-Basis-Legierungen. Titan wird in Form von dünnen Reaktorinnenauskleidungen (Linern) untersucht. Dabei wird jeder Abschnitt des Rohres einer bestimmten Temperatur (zwischen Raumtemperatur und  $600 \text{ °C}$ ) und dem Systemdruck ausgesetzt. Somit werden die Proben unter Zugspannung exponiert, was auch die Untersu-

chung von Spannungsrissskorrosion ermöglicht. Experimente mit keramischen Proben werden in einem speziell entwickelten Reaktorsystem durchgeführt [2]. Diese für den SCWO-Prozess erstmals angewandten Versuchstechniken haben eine Fülle von Daten geliefert, mit denen erst die Klärung der Korrosionsmechanismen gelungen ist.

## Orientierende Versuche

Die ersten Versuche wurden mit sauerstoffhaltigem ( $0,5$  bis  $5 \text{ mol/kg O}_2$ ) Wasser und Reaktoren aus den Werkstoffen Inconel 625 und Edelstahl AISI 316 durchgeführt. Nach 150-stündiger Exposition ( $24 \text{ MPa}$ ,  $20 < T < 450 \text{ °C}$ ) wurden nur Anlaufnarben an der Innenoberfläche von Inconel 625 sowie ein leichter lokaler Angriff des Edelstahls AISI 316 [3] beobachtet. Spätere Versuche haben auch nach 800 Stunden Expositionszeit eine nur geringe lokale Korrosion von Inconel 625 im Bereich bis  $500 \text{ °C}$  gezeigt [19].

Chlorhaltige Verbindungen sind oft in Sonderabfällen vorhanden. Die bei deren Oxidation entstehende Salzsäure bzw. Chloride verursachen an vielen Werkstoffen starke Korrosion. Somit wurden Lösungen, die Sauerstoff ( $0,5 \text{ mol/kg}$ ) und  $\text{HCl}$  ( $0,05 \text{ mol/kg}$ ) enthielten, als nächste untersucht ( $24 \text{ MPa}$ ,  $20 < T < 450 \text{ °C}$ ). Schon nach etwa 10 Stunden zeigte der Reaktor aus dem Edelstahl AISI 316 eine durch Spannungsrissskorrosion bedingte Leckage. Dadurch wurde der aus der Literatur bekannte Befund, dass Edelstähle

für die SCWO Behandlung chloridhaltiger Edukte nicht geeignet sind, eindrucksvoll bestätigt. Unter den gleichen Versuchsbedingungen besaßen Reaktoren aus Inconel 625 eine höhere Korrosionsbeständigkeit. Nach 150 Stunden Expositionszeit wurde keine Leckage beobachtet. Die genaue metallographische Analyse der Proben zeigte allerdings an einer Stelle ebenfalls Spannungsrissskorrosion.

Schon bei der Planung des Korrosionsforschungsprogramms war es eines der Ziele, keramische Werkstoffe unter SCWO-relevanten Bedingungen zu unter-

suchen. Dazu wurden in ersten Tests verschiedene keramische Proben 150 Stunden lang einer Lösung von 0,05 mol/l HCl und 0,5 mol/l Sauerstoff bei 470°C und 25 MPa ausgesetzt. Zur Untersuchung kamen oxidkeramische Werkstoffe mit den Hauptbestandteilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZrO}_2$  sowie Nichtoxidkeramiken aus SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiB}_2$ , BN,  $\text{B}_4\text{C}$  und AlN. Die beste Korrosionsbeständigkeit gegenüber der sauren, stark oxidierend wirkenden Lösung zeigten die Oxidkeramiken (Abb. 1).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (> 99,7 Gew%),  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ -Mischkeramiken (90 Gew%/10 Gew%), MgO-teilstabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (Mg-PSZ, PSZ für Partially

Stabilized Zirconia) sowie  $\text{CeO}_2$  tetragonal stabilisiertes  $\text{ZrO}_2$  (Ce-TZP, TZP für Tetragonal Zirconia Polycrystals) zeigten einen Massenverlust von unter  $0,1 \text{ mg/cm}^2$  Oberfläche und können somit als korrosionsresistent bezeichnet werden.

$\text{Y}_2\text{O}_3$  stabilisierte  $\text{ZrO}_2$ -Keramiken wie auch die Nichtoxidkeramiken aus  $\text{TiB}_2$ , BN und  $\text{B}_4\text{C}$  zerfielen unter diesen Bedingungen zu einem Pulver. Keramiken auf der Basis von SiC und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sind ebenfalls nicht als Reaktorwerkstoff unter diesen Bedingungen geeignet, da sie sehr hohe Masseverluste erlitten. AlN wurde unter Bildung einer nichtschützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht angegriffen und kommt so ebenfalls nicht als Reaktorwerkstoff in Frage [4].

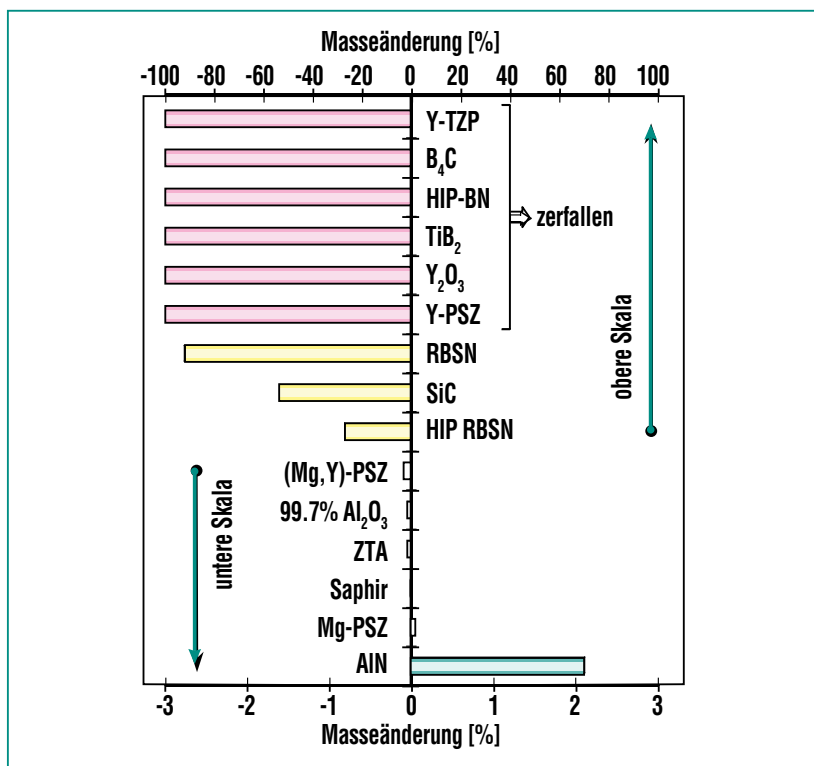


Abb. 1: Masseänderung verschiedenster Keramiken nach 150 h Exposition in 0,05 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg  $\text{O}_2$  bei 470°C und 25 MPa. HIP: Heißisostatisch gepresst; RBSN: Reaktionsgebundenes Siliziumnitrid; ZTA: Zirkondioxid verstärktes Aluminiumoxid; PSZ: Teilstabilisiertes Zirkondioxid; TZP: Tetragonaler Zirkondioxid Polykristall.

### Versuchsprogramm

Nach den orientierenden Versuchen stand fest, dass die Werkstoffkorrosion bei der Oxidation halogenhaltiger organischer Verbindungen ein Problem für die sichere Durchführbarkeit des SCWO-Prozesses darstellt. Die weitere Forschung konzentrierte sich dementsprechend auf die Untersuchung der im allgemeinen korrosionsresistenten Ni-Basis-Legierungen, Sondermetalle und keramischen Werkstoffe in sauren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , HF,  $\text{HNO}_3$  bis 1 mol/l), sauerstoffhaltigen (bis 5 mol/l  $\text{O}_2$ ) wässrigen Lösungen bei Drücken von 24 – 40 MPa und Temperaturen im Bereich von 20 – 600°C. Tab. 1 zeigt die im ITC-CPV getesteten Werkstoffe.

Versuche mit Salzen wurden ausschließlich bei Temperaturen un-

Werkstoff	Korrosive Lösung	Ref.
<b>Ni-Basis-Legierungen</b>		
Inconel-625, 2.4856	O <sub>2</sub> , HCl, HBr, HF, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	3, 5, 6, 8, 9, 14, 15, 16, 17, 19
Hastelloy C-22, 2.4602	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Hastelloy C-276, 2.4819	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3
Inconel-718, 2.4668	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Inconel-686, 2.4606	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
Nicrofer 5923hMo, 2.4605	O <sub>2</sub> , HCl	3
Nicrofer 6025hT, 2.4633	O <sub>2</sub> , HCl	3
Haynes-214, N 07214	O <sub>2</sub> , HCl	3
Nicrofer 3033 Nb, 1.4591	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	noch nicht publiziert
<b>Edelstähle</b>		
AISI 316; 1.4401	O <sub>2</sub> , HCl	3
Avesta 254; 1.4547 und 654; 1.4652	O <sub>2</sub> , HCl	noch nicht publiziert
<b>Sondermetalle</b>		
Titan 99,7 (Gr. 2)	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	7, 17, 20
Titan 0,2 Pd (Gr. 7), Beschichtetes Ti	O <sub>2</sub> , HCl	7, 20
Platin, Gold	O <sub>2</sub> , HCl	noch nicht publiziert
Chrom, Zirkonium, Molybdän, Niob	O <sub>2</sub> , HCl	10, 19
Tantal	O <sub>2</sub> , HCl	11, 20
<b>Keramische Werkstoffe</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , verschiedene Modifikationen	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	2, 4, 12, 18
ZrO <sub>2</sub> , verschiedene Modifikationen	O <sub>2</sub> , HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , NaCl, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , NaHSO <sub>4</sub>	4, 13, 18
SiC, BN, B <sub>4</sub> C, TiB <sub>2</sub> , AlN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> , HCl	4, 18

**Tab. 1: Liste der im ITC-CPV untersuchten Werkstoffe.**

ter 350 °C (p > 24 MPa) im flüssigen Zustand des Wassers durchgeführt, da Salze im Gegensatz zu den korrespondierenden Säuren in überkritischem Wasser kaum löslich sind, ausfallen und die Reaktoren verstopfen.

Um einen zusätzlichen Kompressor für Sauerstoff oder Luft zu vermeiden, wurde Wasserstoffperoxid als Sauerstofflieferant eingesetzt. Nach der Kompression der korrosiven Lösung wurde das Wasserstoffperoxid durch

einen Platinkatalysator zu Wasser und Sauerstoff zersetzt, bevor die Lösung die zu untersuchende Probe erreichte. Der Durchfluss musste angesichts der langen Versuchszeiten von 50 bis zu 1000 Stunden und dem

Wunsch, den Proben stets frische Lösung zuzuführen, mit ca. 60 g/h niedrig gehalten werden. Die für diese Versuche verwendeten Anlagen wurden so weit vereinfacht und automatisiert, dass ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb möglich ist. Die Anlagen wurden im ITC-CPV geplant und gebaut. Durch die dadurch erzielte Kostenreduktion war es möglich, insgesamt vier Anlagen zu bauen und parallel zu betreiben, was eine große Anzahl von Versuchen ermöglicht hat.

Die Zielsetzung dieser Korrosionsuntersuchungen war die Erarbeitung einer Wissensbasis für die Planung von geeigneten Reaktoren für Reaktionen in überkritischen wässrigen Lösungen. Dazu wurden in drei Doktorarbeiten [18, 19, 20] die Hauptreaktionen aufgeklärt und die Korrosionsdaten gemessen, um geeignete Korrosionsschutzmaßnahmen vorzuschlagen.

## Ergebnisse

### Ni-Basis-Legierungen

Ni-Basis-Legierungen sind wesentlich teurer als Edelstähle, weisen aber im Allgemeinen ein viel besseres Korrosionsverhalten und eine erheblich bessere Hochtemperatur-Festigkeit auf. Da diese Werkstoffe für SCWO-Anwendungen am weitesten angewandt werden, haben wir der Untersuchung dieser Werkstoffe, vor allem des Werkstoffs Inconel 625, besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

In HCl-sauren, sauerstoffhaltigen Lösungen wurde bei diesem Werkstoff bis zu einer Temperatur von ca. 150 °C ausschließlich eine geringe interkristalline Korrosion beobachtet. Zwischen ca. 150 °C und ca. 300 °C trat Lochfraß-Korrosion auf, die maximal gemessene Eindringtiefe war

1,3 mm nach nur 125 Stunden. Die Löcher waren vollständig mit Korrosionsprodukten gefüllt. Diese zeigten eine auffällige Anreicherung von Chrom und Sauerstoff. Oberhalb von ca. 300 °C bis zu einer Dichte von ca. 200 kg/m<sup>3</sup> wurde Flächenangriff die bestimmende Korrosionsart (Abb. 2). Genaue Messungen der Temperatur und der restlichen Reaktorwanddicke in jedem Reaktorabschnitt haben ergeben, dass bei einer Erhöhung des Drucks bei sonst gleichen Bedingungen die obere Temperaturgrenze der Flächenkorrosion von ca. 380 °C bei 24 MPa auf ca. 440 °C bei 38 MPa verschoben wird. Viel vernünftiger scheint es hier, die Dichte als Maß für diese Grenze zu nehmen. Erst wenn die Dichte kleiner als 200 kg/m<sup>3</sup> wird, hört die Flächenkorrosion auf. Für das Einsetzen der Lochkorrosion dagegen scheint die Temperatur (etwa

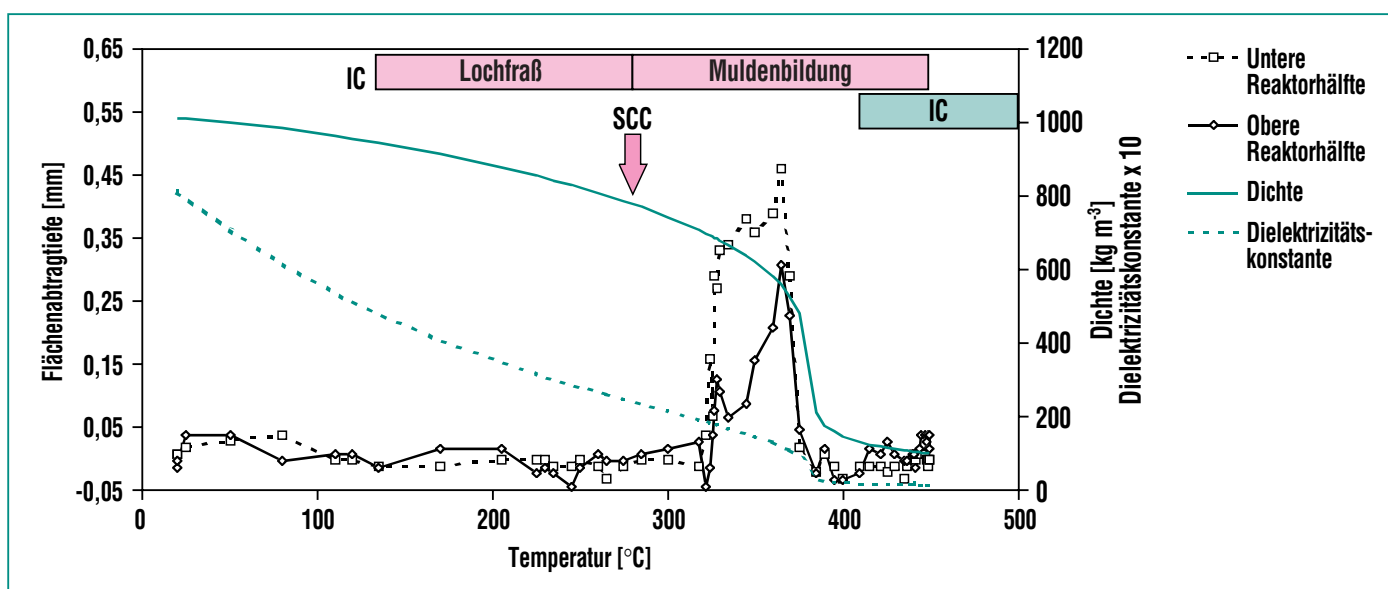
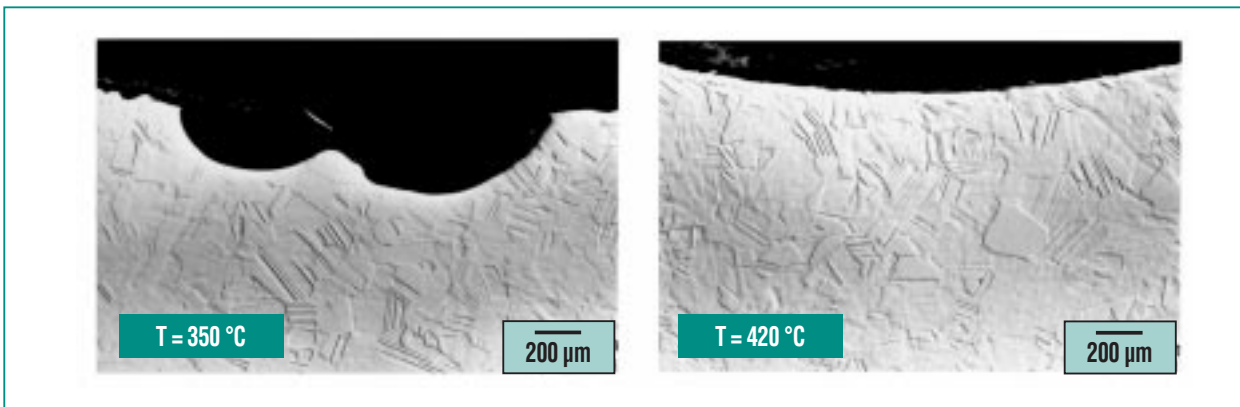


Abb. 2: Überblick über die bei Inconel 625 in HCl-sauren, sauerstoffhaltigen Lösungen auftretenden Korrosionsformen als Funktion der Temperatur bei 24 MPa (0,05 mol/kg HCl, 150 h). IC: Interkristalline Korrosion; SCC: Spannungsrissskorrosion. Daten aus [19].



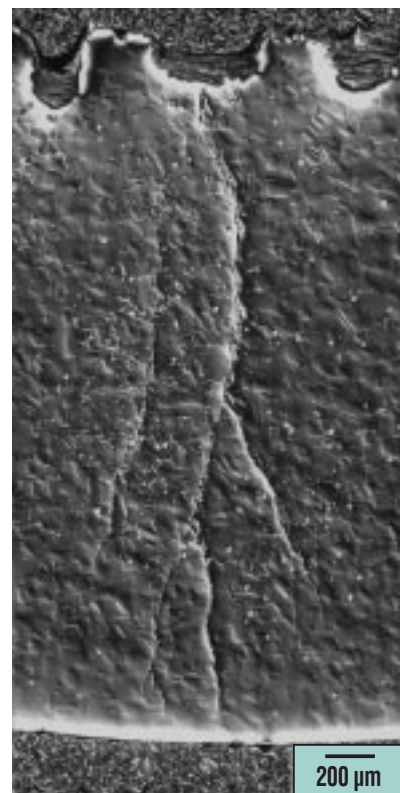
**Abb. 3: Querschliffe zweier Proben aus der Legierung Nicrofer 5923hMo, links bei 350 °C Lochfraß, rechts bei 420 °C kein Angriff (0,05 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub>, 34 MPa, 200 h).**

300 °C) die bestimmende Rolle zu spielen [19]. Bei Dichten unterhalb von ca. 200 kg/m<sup>3</sup> wird kein Flächenabtrag mehr gemessen. Lediglich geringer Lochfraß und interkristalline Korrosion wurden bei diesen Temperaturen beobachtet. Die starke Abnahme der Korrosionsgeschwindigkeit von Ni-Basis-Legierungen bei Dichten unter ca. 200 kg/m<sup>3</sup> verdeutlichen die Aufnahmen der Abb. 3, in der metallographische Querschliffe einer Probe der Legierung Nicrofer 5923hMo bei zwei verschiedenen Temperaturen zu sehen sind. Der Unterschied zwischen der bei 350 °C (links) und 420 °C (rechts) ausgelagerten Probe ist deutlich [3]. Neuere Langzeituntersuchungen [17] bestätigen die gute Korrosionsbeständigkeit auch von Inconel 625 bei geringen Dichten.

Die häufigste Ursache für eine Leckage des Rohrreaktors ist Spannungsrisskorrosion, die im Temperaturbereich um 280 °C auftreten kann. Auch die Ni-Basis-Legierung Hastelloy C-22 zeigte Spannungsrisskorrosion. In Abb. 4 ist zu sehen, dass die Risse meistens von den Böden

der Korrosionslöcher ausgehen. Chemische und mechanische Faktoren begünstigen dort den Start derartiger Risse.

Die bis jetzt gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass alle untersuchten Ni-Basis-Legierungen ein ähnliches Korrosionsverhalten aufweisen. Es liegt nahe, dass diese Legierungen unter den gewählten Versuchsbedingungen (saure, chlorid- und sauerstoffhaltige wässrige Lösungen unter SCWO-Bedingungen) dem gleichen Korrosionsmechanismus folgen (Abb. 5). Bei niedrigen Temperaturen bis etwa 300 °C schützt ein Film aus Cr- und Ni-Oxiden die Oberfläche vor der sauren Lösung. Bei höheren Temperaturen reicht die Oxidationskraft der Lösung aus, um Cr (III) zu Cr (VI) zu oxidieren. NiO wird aufgelöst. Die Legierung ist somit ungeschützt und in der Lösung nicht beständig. Bei noch höheren Temperaturen bzw. niedrigerer Dichte der Lösung werden die Ni-Salze und das NiO unlöslich und NiO schützt die Legierung vor Oxidation. Chrom dagegen verlässt als Dichromsäure die überkritische Zone des Reaktors.



**Abb. 4: Spannungsrisskorrosion beim Werkstoff Hastelloy C 22 (280 °C, 79 h, 0,1 mol/kg HCl und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub>; 38 MPa).**

Der Korrosionsmechanismus in schwefel- und sauerstoffhaltigen Lösungen ist ähnlich [19]. Wichtig ist, dass schwefelsaure Lösun-

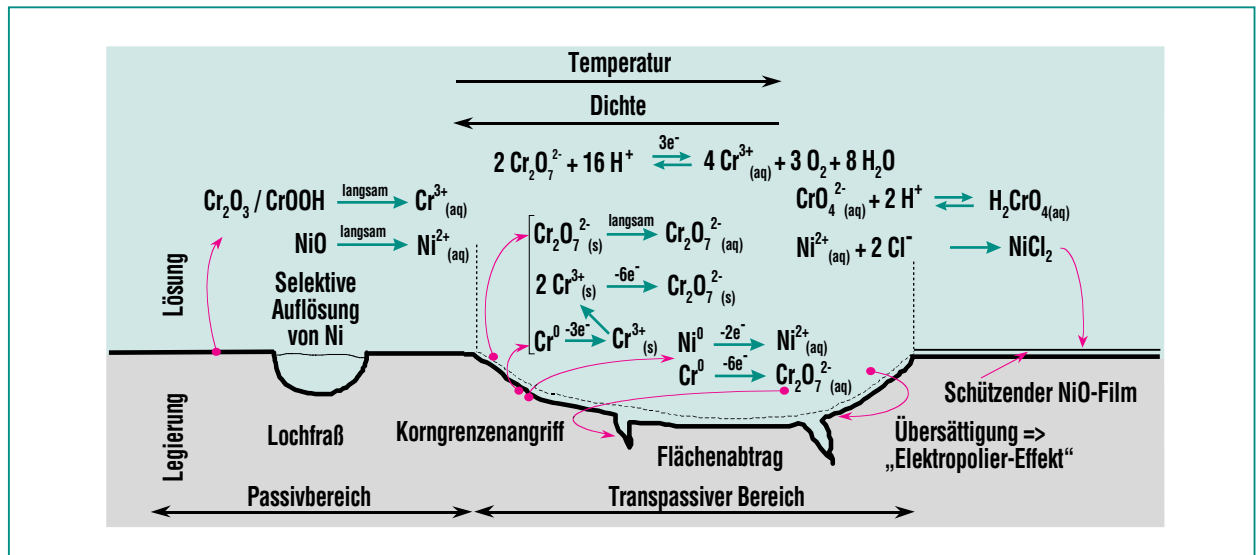


Abb. 5: Korrosionsmechanismus von Ni-Basis-Legierungen in sauerstoffhaltigen HCl-Lösungen bei hohem Druck und Temperaturen von 150°C bis 500°C.

gen bei Ni-Basis-Legierungen keine Spannungsrissskorrosion verursachen. Es wurde auch kein typischer Lochfraß beobachtet, lediglich relativ flache Mulden. Nur Flächenkorrosion und interkristalliner Angriff wurden gemessen. Die absoluten Korrosionsraten in Schwefelsäure sind etwa halb so hoch wie im Fall von Salzsäurelösungen.

In Phosphorsäure dagegen ist die Korrosionsmorphologie an-

ders. Die stärkste Korrosion kommt bei überkritischen Temperaturen, etwa 450 °C vor. Hier ist der Korrosionsmechanismus noch nicht endgültig geklärt. Verdünnte phosphorsaure Lösungen verursachen keine messbare Korrosion. Wird aber die Phosphorsäurekonzentration um den Faktor 3 auf 0,15 mol/kg erhöht, beginnt eine lochfraßähnliche lokale Korrosion, die schnell

ler als alle bis jetzt gemessenen Korrosionsphänomene ist.

In alkalischen und neutralen Lösungen sind die Korrosionsphänomene wesentlich schwächer ausgeprägt als in sauren Lösungen (Abb. 6). Erwartungsgemäß nimmt die Korrosionsgeschwindigkeit in wässrigen Lösungen (Temperaturen bis etwa 350 °C) bei höheren pH-Werten stark ab. Erwähnenswert ist nur die Lochfraßkorrosion in NaCl-haltigen

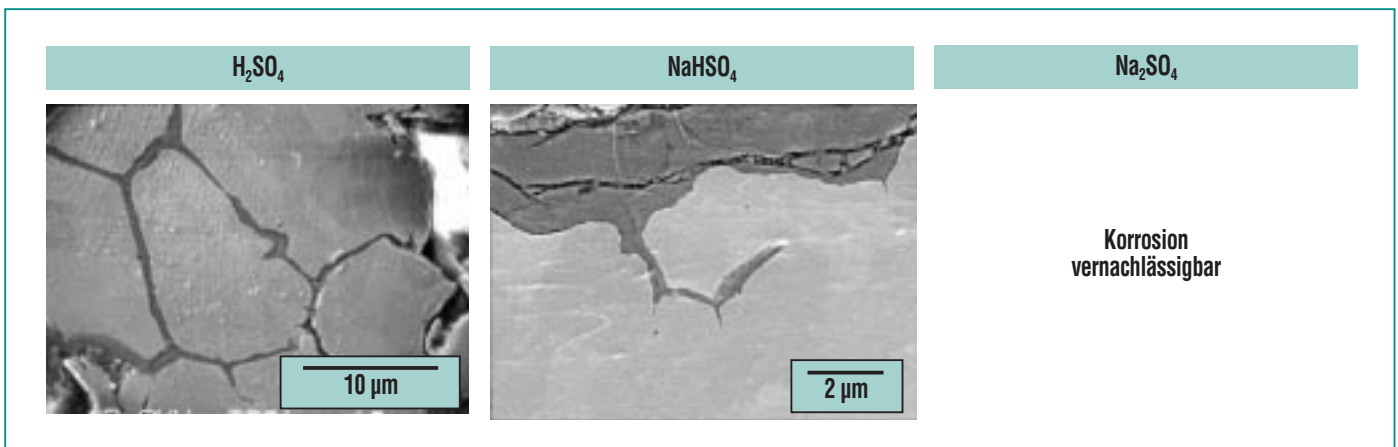


Abb. 6: Korrosion von Inconel 625 in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHSO<sub>4</sub> und Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (280°C, 100 h, 24 MPa, Daten aus [19]).



Lösungen mit ähnlich hohen Werten wie in HCl-Lösungen. Bei Temperaturen über 350 °C wurden nur wenige Versuche durchgeführt, da Salze und Laugen – im Gegensatz zu den meisten Säuren – in überkritischem Wasser praktisch nicht löslich sind. Wenn es bei diesen Temperaturen zur Phasentrennung und Bildung von dichten Salzsolen kommt – die Gefahr besteht bei KOH- und NaOH-Lösungen – dann ist die Werkstoffkorrosion in Anwesenheit von Sauerstoff sehr schnell. Da dieser Korrosionsprozess bei hohen Temperaturen (z.B. 600°C) stattfindet, ist die Korrosionsgeschwindigkeit für die Durchführung des SCWO-Prozesses mit Inconel 625 als Reaktorwerkstoff zu hoch. Eine eingehende Untersuchung dieses Problems wurde jedoch bis jetzt noch nicht durchgeführt.

Bei der Vergasung von Methanol in überkritischem Wasser erleidet Inconel 625 (600°C, 25 MPa, ca. 1000 h, 5 Gew% CH<sub>3</sub>OH) einen erheblichen Duktilitätsverlust (Sprödigkeit) des Werkstoffes bei Temperaturen oberhalb von 550°C. Dieser liegt jedoch im Bereich der bekannten rein thermischen (unerwünschten) Eigenschaften des Werkstoffes. Anzeichen von Spannungsrisskorrosion wurden nicht gefunden. Weitere Versuche sollen klären, ob das Produktgas H<sub>2</sub> die Werkstoffsprödigkeit verstärkt. Auch die Korrosion in Anwesenheit von Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel soll experimentell untersucht werden.

### Sondermetalle

Wenn Ni-Basis-Legierungen nicht die erwünschte Korrosionsbeständigkeit zeigen, werden in der Technik oft Sondermetalle wie Titan, Tantal, reines Nickel oder Edelmetalle wie Gold und Platin eingesetzt. All diese Materialien haben unter bestimmten Umständen sehr gute Korrosionseigenschaften, sind aber zugleich teuer und haben schlechte Festigkeiten bei hohen Drücken und Temperaturen. Somit werden diese Metalle meistens als dünne Innenauskleidung von Reaktoren eingesetzt. Für Hochdruckanwendungen wie SCWO wird dann eine Kombination aus einem druckstabilen Reaktor aus Edelstahl oder einer Ni-Basis-Legierung mit einem gut angepassten Liner aus diesen Metallen gefertigt.

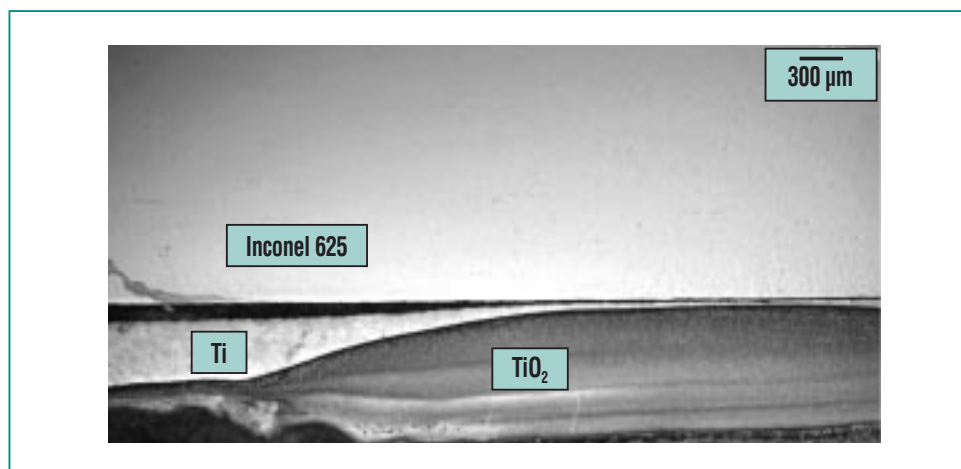
Vor allem Titan hat sich als korrosionsbeständig in HCl-haltigen Lösungen auch für den Temperaturbereich um 350 °C herausgestellt. In schwefelsauren oder konzentrierteren phosphorsauren

Lösungen hingegen wird auch Titan trotz des sehr hohen Sauerstoffpartialdruckes angegriffen [17]. Abb.7 zeigt ein fast vollständig oxidiertes Stück Ti-Liner im Kühlerbereich.

### Keramische Werkstoffe

Nachdem in den orientierenden Versuchen [4] vor allem die oxidkeramischen Werkstoffe auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und ZrO<sub>2</sub>-Basis durch ihre Korrosionsresistenz aufgefallen waren, wurden fünf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Keramiken und drei ZrO<sub>2</sub>-Keramiken für die weiteren Arbeiten ausgewählt. Durch die Variation der Temperatur, des pH-Werts und der korrosiven Spezies (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) wurde der Einfluss der physikalischen und chemischen Eigenschaften der wässrigen Lösung auf die Korrosionsbeständigkeit dieser Oxidkeramiken untersucht [18]. Bei allen Versuchen wurde der Druck konstant auf 27 MPa gehalten.

Dabei handelte es sich um ein mit 10 Masse% ZrO<sub>2</sub> verstärktes Aluminiumoxid der Friatec AG (Zirco-



**Abb. 7: Korrosiver Angriff von 0,02 mol/kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,5 mol/kg O<sub>2</sub> auf den Kühlerbereich eines titanausgekleideten Inconel 625-Reaktors nach 1073 h bei 24 MPa.**

nia Toughened Alumina, ZTA), zwei hochreine, feinkörnige Aluminiumoxid-Keramiken (> 99,99 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und zwei handelsübliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe (Degussit Al23, Friatec AG und Dynalox A100, Dynamic Ceramic Ltd., beide 99,5 – 99,7 Masse%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), die MgO als Sinterhilfsstoff und Verunreinigungen von  $\text{SiO}_2$ , CaO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  enthielten. Diese Verunreinigungen besitzen nur eine geringe Löslichkeit in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und wandern beim Sinterprozess an die Korngrenzen und reichern sich dort an oder bilden eine Korngrenzphase aus.

Die drei  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe können wie folgt charakterisiert werden:

Der Werkstoff FZM der Friatec AG ist ein auf maximale Festigkeit ausgelegter Mg-PSZ. Die Keramik besteht aus einer Matrix von kubischen Körnern, in der 22 Vol.% tetragonales  $\text{ZrO}_2$  und 9 Vol.% monoklines  $\text{ZrO}_2$  in der kubischen Matrix generiert wurden. Die kubische und tetragonale Phase des Werkstoffs sind bei Raumtemperatur nur metastabil, d.h. sie bleiben nur erhalten, wenn die Keramik nach dem Sintern schnell abgekühlt wird. Bei sehr langsamem Abkühlen wandelt sich MgO-haltiges kubisches  $\text{ZrO}_2$  bei ca. 1400°C in tetragonales  $\text{ZrO}_2$  um, welches sich bei ca. 1000°C in MgO und monoklines  $\text{ZrO}_2$  zersetzt. Da sich 0,25 Masse% des Glasbildners  $\text{SiO}_2$  (neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) als Verunreinigung in diesem Material befinden, bilden sich beim Sintern an den Korngrenzen des Materials noch zwei silikatreiche Phasen. Weiterhin wurde ein im Hinblick auf Festigkeit und Ge-

halt an tetragonaler Phase (33 Vol.%) optimierter (Mg,Y)-PSZ verwendet. Da die Ausgangspulver wenig verunreinigt sind, enthalten die Korngrenzen dieses Werkstoffs keine amorphe Phase. Der hier verwendete Ce-TZP ist ein Werkstoff, der aus 100% tetragonalen Kristalliten aufgebaut ist. Aufgrund des hochreinen Pulvers konnte weder eine andere Phase noch ein amorpher Film an den Korngrenzen gefunden werden.

Soll eine Keramik als Reaktorwerkstoff in einem Hochtemperatur- und Hochdruckprozess wie dem SCWO-Verfahren eingesetzt werden, so muss sie eine genügend hohe Resistenz gegen interkristalline Korrosion und Materialabtrag durch Auflösung aufweisen. Findet ein Materialabtrag statt, so verringert sich die Wandstärke, und die Belastbarkeit des Materials geht stark zurück. Bis zu einer Abtragsrate von 0,2  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  gilt ein Werkstoff als vollkommen beständig, bis 2,4  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  als praktisch beständig und bis 24  $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{d}$  als wenig beständig. Interkristalline Korrosion schädigt das Gefüge des Werkstoffs. Die mechanischen Eigenschaften wie z.B. die Bruchfestigkeit verringern sich dementsprechend und das Material bricht bei Unterschreitung der für die Anwendung nötigen Festigkeitswerte. Eine Bewertung der Beständigkeit gegen interkristalline Korrosion existiert nicht. Es ist aber zu erwarten, dass schon ein relativ geringer interkristalliner Angriff die Festigkeit einer Keramik reduziert.

In HCl können beide hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken bis zu einer

Temperatur von 290°C als praktisch beständig angesehen werden. Zwischen 340°C und 500°C ist die Abtragsrate weiterhin sehr gering, jedoch ist die interkristalline Korrosion zu stark für den Einsatz als Reaktorwerkstoff. Die handelsüblichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe unterliegen höheren Abtragsraten und einer noch stärkeren interkristallinen Korrosion, da diese einen höheren Verunreinigungsgrad und somit weniger korrosionsresistente Korngrenzen besitzen als hochreine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffe. Ein Einsatz dieser Werkstoffe für SCWO-Reaktoren ist nicht zu empfehlen. ZTA ist aufgrund der im Vergleich zu den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Werkstoffen ohne  $\text{ZrO}_2$ -Verstärkung höheren Festigkeit besonders interessant. Das Korrosionsverhalten ist bei 240°C und 290°C mit dem der hochreinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken vergleichbar. Die Verwendung des Werkstoffes ist jedoch aufgrund der zwischen 340°C und 390°C auftretenden starken interkristallinen Korrosion nur bedingt möglich. Die Korrosionsresistenz der  $\text{ZrO}_2$ -Werkstoffe FZM und (Mg,Y)-PSZ ist gering, da MgO von der verdünnten HCl-Lösung aufgelöst wird. Die Folge des MgO-Verlusts ist die Umwandlung der instabilen kubischen und tetragonalen Hochtemperaturphasen in die stabile monokline Phase. Dies ist mit Volumenvergrößerung, Rissbildung und einem Festigkeitsverlust bis hin zur Zerstörung des Gefüges der betroffenen Keramik verbunden (Abb. 8). Lediglich Ce-TZP eignet sich bis zu einer Temperatur von 420°C gut als Werkstoff für SCWO-Reaktoren. Ab 440°C ist der Einsatz von Ce-TZP auf-

grund starker interkristalliner Korrosion nicht zu empfehlen.

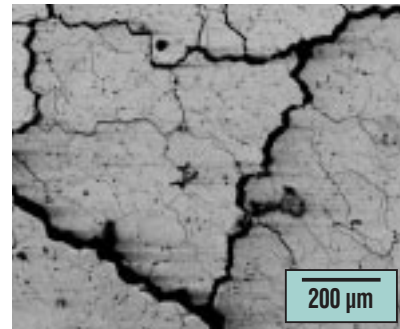
In  $H_2SO_4$  sind alle untersuchten  $Al_2O_3$ - und  $ZrO_2$ -Werkstoffe wenig beständig. Keine der untersuchten Oxidkeramiken kommt als Werkstoff für die Behandlung schwefelsaurer Lösungen in Frage.

In  $H_3PO_4$  bilden alle  $Al_2O_3$ -Werkstoffe nach kurzer Auslagerungsdauer eine schützende  $AlPO_4$ -Schicht aus. Daher werden nur ein geringer Masseverlust und eine geringe interkristalline Korrosion beobachtet. Die  $MgO$ -haltigen  $ZrO_2$ -Keramiken sind bis  $290^\circ C$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen,  $(Mg,Y)$ -PSZ zeigt sogar Spannungsrisskorrosion.  $Ce$ -TZP dagegen ist bei diesen Temperaturen sehr korrosionsresistent. Alle drei  $ZrO_2$ -Werkstoffe zeigen zwischen  $340^\circ C$  und  $500^\circ C$  aufgrund der Bildung einer  $ZrP_2O_7$ -Schicht eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit und können daher wie die  $Al_2O_3$ -Werkstoffe als Reaktormaterial eingesetzt werden.

In wässriger  $NaOH$  ist die Löslichkeit von  $Al_2O_3$  sehr hoch. Dementsprechend ist die bei den  $Al_2O_3$ -Keramiken gemessene Abtragsrate viel zu hoch für den Einsatz als Konstruktionsmaterial eines SCWO-Reaktors (s. Abb. 9). Nur ZTA ist bis zu einer Temperatur von  $390^\circ C$  praktisch beständig. Beide  $MgO$ -haltigen  $ZrO_2$ -Keramiken sind bei  $290^\circ C$  und  $340^\circ C$  wenig stabil gegen Phasenumwandlungen, bei  $(Mg,Y)$ -PSZ tritt – wie in  $HCl$  und  $H_3PO_4$  – Spannungsrisskorrosion auf.  $Ce$ -TZP dagegen ist zwischen  $290^\circ C$  und  $390^\circ C$  in  $NaOH$  sehr beständig.

### Lösungen des Korrosionsproblems

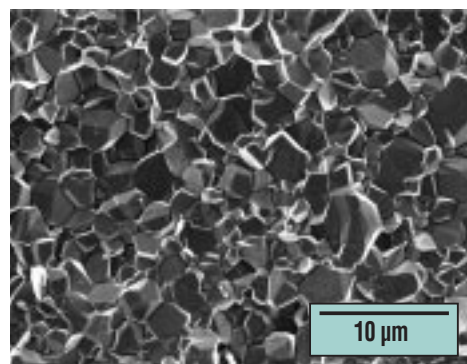
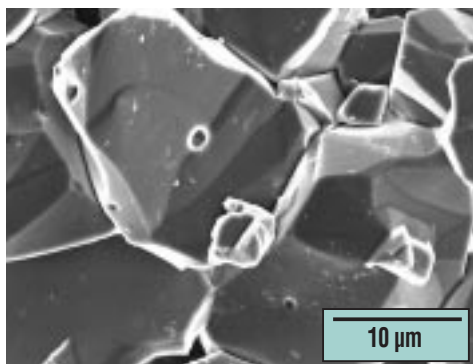
Die Korrosion in einer SCWO-Anlage ist nicht einheitlich. Stärker betroffen sind die Bereiche des Vorwärmers und des Kühlers. Für den überwiegenden Teil der Anlage kann das Korrosionsproblem einfach beherrscht werden. Zu den möglichen Lösungen des Korrosionsproblems zählen Modifikationen bei der Prozessführung, zu denen auch der



**Abb. 8:** Rissbildung an der Oberfläche von  $Mg$ -PSZ. ( $0,1 \text{ mol/kg HCl}$ ,  $27 \text{ MPa}$ ,  $420^\circ C$ ,  $200 \text{ h}$ ).

SCWO-Reaktor des ITC-CPV mit einer permeablen, von reinem Wasser durchströmten Innenwand („Schwitzwandreaktor“) zählt [22], und die pH-Einstellung nach der Reaktionszone und vor dem Kühler. Bei letzterem wird eine genaue Menge Lauge dem heißen Fluid zugeführt mit dem Zweck, das Fluid auf unterkritische Temperaturen abzukühlen und gleichzeitig zu neutralisieren [6].

Eleganter ist jedoch der Einsatz von Werkstoffkombinationen zur Minimierung der Korrosion ohne dabei die Prozessführung ändern



**Abb. 9:** Oberfläche von Degussit  $Al_{23}$  (links) und einem hochreinen  $Al_2O_3$  (rechts) nach Exposition in  $0,1 \text{ mol/kg NaOH}$ ,  $27 \text{ MPa}$ ,  $390^\circ C$ ,  $50 \text{ h}$ .

zu müssen. Wie bereits erwähnt, kann der Hochtemperaturteil des Reaktionssystems aus einer Ni-Basis-Legierung bestehen. Der Kühler und eventuell der Vorwärmer sollen mit Linern geschützt werden. Mehrere Langzeitversuche ( $t > 1000$  h) zur Demonstration der Korrosionsbeständigkeit

von Reaktoren aus Inconel 625 mit einem Liner aus reinem Titan zeigten, dass diese Werkstoffkombination für HCl- und verdünnte  $H_3PO_4$ -haltige Lösungen gut geeignet ist [17]. Es wurde kein Reaktor-Versagen beobachtet und die Metall-Konzentrationen im Effluent waren durchweg

sehr gering. Für  $H_2SO_4$ - und  $O_2$ -haltige Lösungen scheint Platin ein geeigneter Werkstoff zu sein. Dies muss aber experimentell noch verifiziert werden. Eine Neutralisation des Produktstroms nach der heißen Reaktionszone [6] scheint hier jedoch die bessere Lösung zu sein.

## Literatur

- [1] S. Fodi, A. Ruck, J. Konys, J. Hausselt  
*Korrosionsuntersuchungen an metallischen Werkstoffen für Anlagen zur überkritischen Schadstoffzersetzung Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe* 31 (1999), 29-36.
- [2] N. Boukis, M. Schacht  
*Vorrichtung zur Durchführung von chemischen Reaktionen Patent Nr. 44 43 452 Deutsches Patent- und Markenamt* 19.12.1996.
- [3] N. Boukis, G. Franz, C. Friedrich, W. Habicht, K. Ebert  
*Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen HTD-Vol. 335 Proceedings of the ASME Heat Transfer Division (International Mechanical Engineering Congress and Exposition, USA) Volume 4 (1996), 159-167.*
- [4] N. Boukis, N. Claussen, K. Ebert, R. Janssen, M. Schacht  
*J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (1997), 71-76.
- [5] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 54 (1998), 824-834.
- [6] P. Kritzer, N. Boukis  
*Verfahren zur Durchführung von chemischen Reaktionen in überkritischen wässrigen Systemen. Patent 19747696, Deutsches Patent- und Markenamt* 28.4.1999.
- [7] N. Boukis, C. Friedrich, E. Dinjus  
*Titanium as reactor material for SCWO applications. First experimental results NACE, Corrosion '98, Paper Nr. 98417, USA, 1998.*
- [8] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 54 (1998), 689-699.
- [9] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Mater. Corr.* 49 (1998), 831-839.
- [10] P. Kritzer, N. Boukis, G. Franz, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci. Lett.* 18 (1999), 25-27.
- [11] C. Friedrich, P. Kritzer, G. Franz, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci.* 34 (1999), 3137-3141.
- [12] M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci.* 35 (2000), 6251-6258.
- [13] M. Schacht, N. Boukis, E. Dinjus, K. Ebert, R. Janssen, F. Meschke, N. Claussen  
*J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998), 2373-2376.
- [14] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*J. Mat. Sci. Lett.* 18, (1999) 771-773
- [15] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus  
*Corrosion* 56 (2000), 265-272.
- [16] N. Boukis, H. Schmieder, J. Abeln, E. Dinjus, A. Kruse, M. Kluth, G. Petrich, M. Schacht, E. Sadri  
*Gasification of High Moisture Waste Biomass in Supercritical Water ISSF 2000; April 8-12, Atlanta, USA*
- [17] N. Boukis, G. Franz, W. Habicht, E. Dinjus  
*Corrosion resistant materials for SCWO-applications. Experimental results from long-time experiments. NACE, Corrosion 2001, USA, Paper No. 01353.*
- [18] M. Schacht  
*Das Korrosionsverhalten von Werkstoffen auf Aluminiumoxid- und Zirkondioxid-Basis in wässrigen Lösungen unter hydrothermalen Bedingungen Wissenschaftliche Berichte FZKA 6112, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998.*
- [19] P. Kritzer  
*Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen. Einfluß der Parameter Temperatur, Druck, pH-Wert und Anwesenheit von Sauerstoff sowie der Anionen Chlorid, Sulfat, Nitrat und Phosphat auf das Korrosionsverhalten Wissenschaftliche Berichte FZKA 6168, Forschungszentrum Karlsruhe, 1998.*
- [20] C. Friedrich  
*Das Korrosionsverhalten von Titan und Titanlegierungen während der Oxidation in überkritischem Wasser Wissenschaftliche Berichte FZKA 6297, Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.*
- [21] P. Kritzer, M. Schacht, E. Dinjus  
*Mater. Corr.* 50 (1999), 505-516.
- [22] H. Schmieder, J. Abeln  
*Chem. Eng. Technol.* 22 (1999), 903-908.