



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6297

Das Korrosionsverhalten von Titan und Titanlegierungen während der Oxidation in überkritischem Wasser

C. Friedrich

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

April 1999

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6297

Das Korrosionsverhalten von Titan und Titanlegierungen
während der Oxidation in überkritischem Wasser

Claus Friedrich

Institut für Technische Chemie
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Dissertation an der Universität Heidelberg
Fakultät für Chemie

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1999

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Titan, Titanlegierungen und Tantal auf ihre Korrosionsbeständigkeit in chlorid-, sulfat-, phosphathaltigem Hochdruckwasser bei verschiedenen pH-Werten unter oxidierenden Bedingungen im Temperaturbereich von 20 bis 600 °C untersucht.

Die Korrosionsraten von Titan in sauren Chloridlösungen sowie in allen Salzlösungen lagen bei maximal 3.3 mm/a. Unterhalb einer Temperatur von 350 bis 400 °C waren die Korrosionsraten vernachlässigbar gering.

In schwefel- und phosphorsauren Lösungen trat starke Flächenkorrosion bis zu 67.4 mm/a auf. Lokale Korrosion wurde nicht gefunden. Polierte Oberflächen zeigten kleineren Materialabtrag als unpolierte. Grade 7 zeigte eine bessere Beständigkeit als die anderen Legierungen (Grades 2, 12 und β -C); im Effluent wurde der Legierungsbestandteil Palladium nicht gefunden.

Durch anodische Funkenabscheidung verdickte Oxidschichten auf Titan bringen keine wesentliche Verbesserung der Korrosionsresistenz.

Tantal wird von einem amorphen Oxidfilm bedeckt, der sich oberhalb 400 °C in eine orthorhombische Modifikation umwandelt und das Metall bei hohen Temperaturen nicht mehr schützt.

Daraus folgt, dass die hochschmelzenden Metalle Tantal und besonders Titan als Reaktorwerkstoffe für die überkritische Wasseroxidation unter den untersuchten Bedingungen vor allem im nahekritischen Temperaturbereich, z. B. im cool-down-Wärmetauscher, geeignet sind, der als problematisch für die meisten anderen Werkstoffe erachtet wird.

Die hier verwendete Linertechnik - dünnwandiges Titan in einem Druckmantel aus Stahl - hat sich gut bewährt und kann als kostensparende Korrosionsschutzmassnahme für SCWO-Rohr- und Tankreaktoren empfohlen werden.

Corrosion Behaviour of Titanium and Titanium Alloys During Oxidation in Supercritical Water

Abstract

The corrosion resistance of titanium, titanium alloys and tantalum in chloride, sulfate and phosphate containing high-pressure water was investigated under oxidizing conditions at different pH values in the temperature range from 20 to 600 °C.

The corrosion rates of titanium in acidic chloride solutions and in all salt solutions were max. 3.3 mm/a. Below a temperature of 350 to 400 °C the corrosion rates were negligibly low.

In sulfuric and phosphoric acid solutions strong general corrosion up to 67.4 mm/a occurred. Local corrosion was not observed. Polished surfaces showed lower corrosion rates than nonpolished ones. Grade 7 showed a better corrosion than the other grades (2, 12 and β -C), the alloying element palladium was not found in the effluent.

Thickening of the surface oxide layers by anodic spark deposition resulted in no significant improvement of the corrosion resistance.

Tantalum is covered by an amorphous oxide film, that transforms into an orthorhombic modification above 400 °C, which cannot protect the base metal at higher temperatures.

The refractory metals tantalum and especially titanium are suitable as reactor materials for the supercritical water oxidation, especially in the near-critical temperature region, that is considered problematic for most of the other materials.

The lining of steel pressure vessels by thin-walled titanium liners was applied successfully and can be recommended for reducing the costs of SCWO-tube and tank reactors.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Überkritisches Wasser	1
1.2 Oxidation in überkritischem Wasser	3
1.2.1 Grundlagen	3
1.2.2 Vor- und Nachteile der überkritischen Wasseroxidation	4
1.2.3. Reaktortypen	4
1.2.3.1 Tankreaktor	4
1.2.3.2 Rohrreaktor	5
1.2.3.3 Filmgekühlter koaxialer Hydrotermalbrenner	5
1.2.3.4 Schwitzwandreaktor	6
1.2.3.5 Dichter Doppelrohrreaktor mit oder ohne Druckausgleich	6
1.2.4 Werkstoffproblem bei der überkritischen Wasseroxidation	7
1.3 Titan	8
1.4 Nassoxidation	10
1.5 Einsatz von Titan bei der Nassoxidation	10
1.6 Einsatz von Titan und Tantal bei der überkritischen Wasseroxidation	13
2 Ziel dieser Arbeit	16
3 Experimenteller Teil	17
3.1 Anlagen	17
3.1.1 Anlage für Versuche mit Linern	17
3.1.1.1 Reaktor	18
3.1.1.2 Peripherie	19
3.1.1.3 Temperaturprofil und -eichung	21
3.1.2. Anlage für Versuche mit Coupons	22
3.2 Versuchsdurchführung	23
3.2.1 Versuchsdurchführung mit Linern	23
3.2.2 Versuchsdurchführung mit Coupons	26
3.2.3 Versuchsdurchführung mit beschichteten Linern und Coupons	27
3.3 Analytik	31
3.3.1 Mechanische Probenaufbereitung	31
3.3.2 Metallographie und Lichtmikroskopie	31

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalytik (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD)	32
3.3.4 Analytik gelöster Korrosionsprodukte	33
4 Ergebnisse und Diskussion	34
4.1 Titan	34
4.1.1 Experimente in salzsauren Lösungen	34
4.1.1.1 Experimente mit Linern	34
4.1.1.2 Experimente mit Coupons	37
4.1.2 Experimente in schwefelsauren Lösungen	39
4.1.2.1 Experimente mit Linern	39
4.1.2.2 Experimente mit Coupons	43
4.1.3 Experimente in phosphorsauren Lösungen	45
4.1.3.1 Experimente mit Linern	45
4.1.3.2 Experimente mit Coupons	46
4.1.4 Experimente mit Sintertitan	48
4.1.5 Experimente in Salzlösungen	48
4.2 Beschichtetes Titan	51
4.2.1 Experimente in salz- und schwefelsauren Lösungen	51
4.2.2 Experimente in phosphorsauren Lösungen	51
4.2.3 Diskussion	54
4.3 Tantal	55
4.3.1 Experimente in salzsauren Lösungen	55
4.3.2 Experimente in schwefelsauren Lösungen	57
4.3.3 Experimente in phosphorsauren Lösungen	57
4.3.4 Diskussion	58
4.4 Verbrennung einer Modellsubstanz	60
5. Zusammenfassung	63
6. Literatur	65

1 Einleitung

1.1 Überkritisches Wasser

Jenseits seiner kritischen Parameter $T_k = 373.98 \text{ °C}$, $p_k = 22.05 \text{ MPa}$, und $\rho_k = 322 \text{ kg/m}^3$ ändern sich die physikalischen Eigenschaften von Wasser drastisch. So nehmen z.B. seine Dichte, Dielektrizitätskonstante, Viskosität und Ionenprodukt von Werten von 997 kg/m^3 , 78, 0.0011 Nsm^{-2} und $10^{-14} \text{ mol}^2\text{kg}^{-2}$ bei Raumtemperatur und Normaldruck auf 85 kg/m^3 , 1.4, 0.033 Nsm^{-2} und $10^{-22.7} \text{ mol}^2\text{kg}^{-2}$ bei 500 °C und 24 MPa ab [haa84]. Die Phasengrenze Flüssigkeit/Gas verschwindet; dies wurde erstmals 1822 von Cagniard de la Tour beobachtet, er bestimmte die kritische Temperatur mit Hilfe zugeschmolzener Gewehrläufe als Autoklav und Gewehrkugeln als 'Klapperindikator' zu $T_k = 419 \text{ °C}$ [cag22].

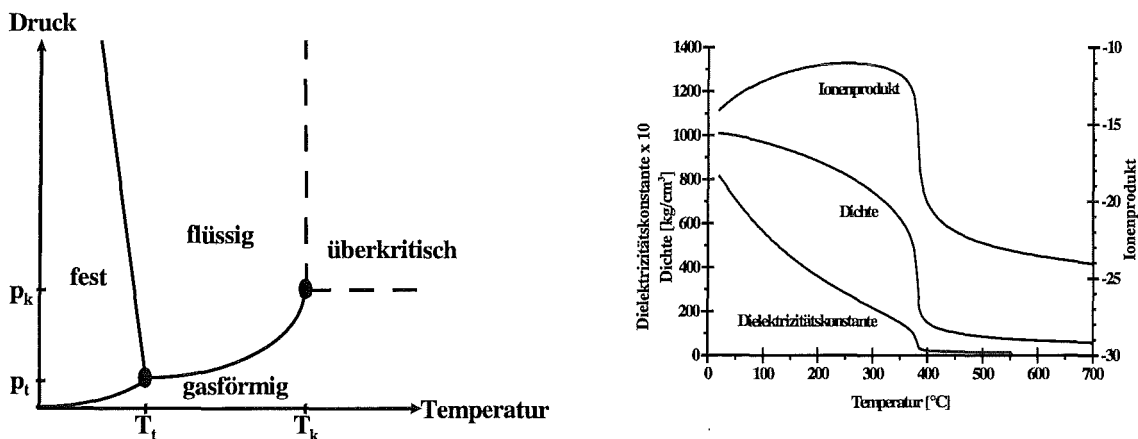


Abb. 1. Phasendiagramm von Wasser (links) und physikalische Eigenschaften von Wasser bei 24 MPa als Funktion der Temperatur (rechts).

Im Gegensatz zum flüssigen Zustand ist überkritisches Wasser mit unpolaren Gasen und unpolaren organischen Substanzen vollständig mischbar. Die Löslichkeit von Salzen ist zumindest bei niedrigen Dichten gering. Säuren und Basen dissoziieren in überkritischem Wasser kaum noch [arm93, arm94, bis89, cop53, cui95, del92, ho96, jap85, jas52, mar75, mar76, lie83, oel88, tes97].

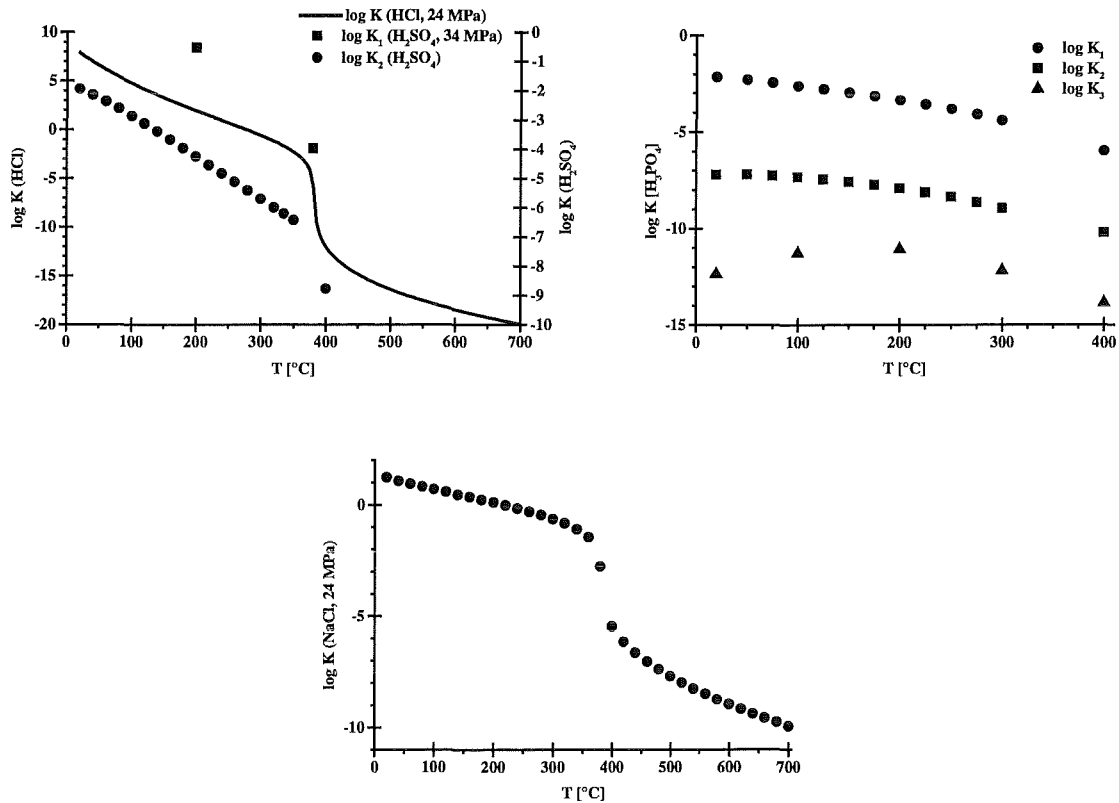


Abb. 2. Dissoziationskonstanten von HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ und NaCl in Wasser als Funktion der Temperatur, entweder bei Sättigungs- oder beim angegebenen Druck [cob82, fra84, ho94, ho96, mar66, ryz87, xia96].

Überkritisches Wasser kann aufgrund dieser Eigenschaften sowohl als Extraktionsmittel z.B. für kontaminierte Böden, wie auch als Lösungsmittel für Oxidations- und Synthesereaktionen dienen [bru94, cap95, fuk95, hir92, hir93, kru94, mat89, moo94, now92, obe94, tes93, sav95, sav98, sch94, sch97a, sha91].

1.2 Oxidation in überkritischem Wasser (Supercritical water oxidation, SCWO)

1.2.1 Grundlagen

Seit 1911 ist die zweiphasige Oxidation von Schadstoffen in heissem Hochdruckwasser (wet air oxidation, WAO) bekannt, sie wurde um 1950 zur Marktreife entwickelt, und wird heute z. B. als sog. Loprox-Verfahren zum Abbau toxischer Stoffe vor deren biologischer Klärung verwendet [ber95, hol91, hol95, köp95, str11, zim50]. Die erste halbtechnische Anwendung von überkritischem Wasser war die Hydrolyse von Anilin [pat45].

Im Jahre 1982 entwickelte Modell basierend auf der Doktorarbeit von Amin am Massachusetts Institute of Technology ein Verfahren, das sich der Eigenschaften überkritischen Wassers zur Zersetzung von flüssigem Sondermüll, Klärschlamm, militärischem Abfall und zur Abtrennung von Spaltstoffen aus hochradioaktivem Abfall sowie dessen Volumenverringern bedient: Der vorgewärmte, komprimierte Reststoff wird mit einem Oxidationsmittel vermischt und reagiert in einer Phase und mit hohen Raum-Zeit-Ausbeuten zu Kohlendioxid, Stickstoff, wenig N_2O , Wasser und Mineralsäuren bzw. unlöslichen und damit leicht abtrennbaren Salzen. Diese Effluente sind umweltneutral und teils kommerziell weiterverwertbar. Da die Umsetzung bei niedrigeren Temperaturen als die klassische Müllverbrennung verläuft (600 statt 1300 °C) und Prozesswärme wiedergewonnen werden kann, ist auch der Energiebedarf vergleichsweise gering. Überkritische Wasseroxidation soll auch zur Wasseraufbereitung auf Langzeitraumflügen eingesetzt werden [abe97, ami75, bar92, büh95, din97, dow94, dow95, jou97, glo93, glo95, got97, har93, hat97, hig91, hig92, hon87, kra97, mod79, mod80, mod82, mod85, mod93, pet96a, ric93, rob92, rod92, sch97a, suz97, tak89, tes91, tho91a, var92]. In den USA wird SCWO vor allem im militärischen Bereich angewandt, in Europa liegt das Hauptaugenmerk auf der Verbrennung von Sonderabfällen aus der chemischen und pharmazeutischen Industrie, die durch eine biologische Kläranlage gar nicht oder durch Sondermüllverbrennung nur sehr teuer entsorgt werden können.

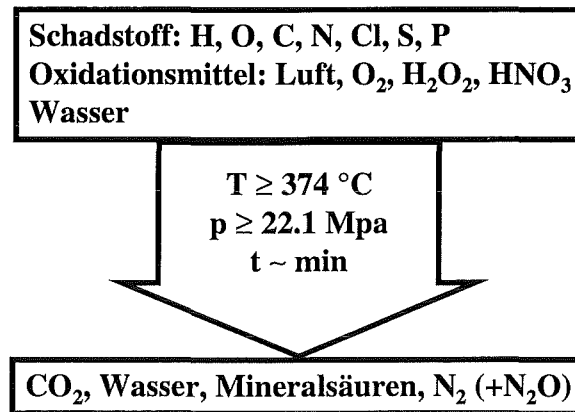


Abb. 3. Vereinfachtes Schema der Oxidation in überkritischem Wasser.

1.2.2 Vor- und Nachteile der überkritischen Wasseroxidation

Überkritische Wasseroxidation kann verschiedenartigsten Problemmüll schnell, sauber und ungefährlich in umweltneutrale Substanzen umwandeln. Nachteile dieser Technik sind zum einen das bis heute nicht zufriedenstellend gelöste Werkstoffproblem und zum anderen die sogenannte Verstopferproblematik, d. h., die Tendenz gelöster oder entstehender Salze, im überkritischen Reaktorteil auszufallen [arm91, arm94, lod92]. Auch die Kosten der SCWO-Technologie von 33-105 \$/t, nach deutschen Kostenschätzungen bis zu 1 TDM/t sprechen bisher noch - wie bei den meisten Verfahren im Prototypenstadium - gegen einen breiten Einsatz.

1.2.3 Reaktortypen

Um die oben genannten Probleme zu lösen, werden weltweit verschiedene Ansätze verfolgt. Eine mögliche Lösung besteht in der Wahl eines geeigneten Reaktortyps. Die bisher verwandten Reaktortypen sind im Folgenden kurz aufgelistet:

1.2.3.1 Tankreaktor

Im von MODAR Inc., Natick, MA, USA entwickelten Tankreaktor werden wässrige Schadstoffmischung und Oxidationsmittel oben eingespritzt, im oberen Teil des Tanks reagiert die Mischung auch ab. Gasförmige Produkte werden am Kopf, flüssige und gelöste feste unten im unterkritischen Reaktorteil abgezogen. Das Verstopferproblem wird hier durch das Austragen der Salze als unterkritische Lösung umgangen [cha92]. Falls doch Niederschläge an den

Wänden auftreten sollten, wurde u. a. eine im Tank rotierende Schaufel vorgeschlagen, die diese abkratzen soll [hua92].

1.2.3.2 Rohrreaktor

Hier werden zwei Ansätze verfolgt: Einspeisung von vorgewärmtem Schadstoff und Oxidans gemeinsam am Reaktorkopf oder sukzessives Einspeisen des Oxidans über die Reaktorlänge verteilt [abe96, ble97, glo94, mcb96]. Der Reaktionsdruck kann auch teils hydrostatisch in einem Bohrloch erzeugt werden [bir95, bur86, deb93, law71, tit86, tit88, smi86]. Das Salzproblem soll entweder durch hohe Fliessgeschwindigkeiten, durch Reinigungsmolche (Durchschliessen mobiler Flaschenbürsten) oder durch Umschalten zwischen zwei Reaktoren und unterkritisches Spülen gelöst werden [bon96, mod93, mod95]. Alternativ ist auch eine 'mobile Wand' als Kristallisationskeim denkbar. Dabei sollen inerte, katalytisch aktive oder reaktive Suspensionen von Feststoffen mit grosser Oberfläche zusammen mit dem Feedstrom durch den Reaktor gepumpt werden, an denen sich ausfallende Salze bevorzugt abscheiden [whi96]. Korrosion wird hier vor allem im Wärmetauscher hinter dem eigentlichen Reaktor erwartet. Vor dem Reaktor können die Stoffströme getrennt und so korrosive Belastung im unterkritischen Bereich vermieden werden. Hinter dem Reaktor liegen allerdings heisse, unterkritische Elektrolytlösungen vor, die sich bisher als schwer beherrschbar erwiesen haben [bou95, bou96, bou97, bou98, kri97, kri98]. Diese Zone oder auch der ganze Reaktor kann mit einer korrosionsfesten Beschichtung oder mit einem dünnen Liner aus korrosionsresistentem Material geschützt werden [bat92, bla96, bou98, bue98, das97, foy96, fri98, gar95, gar96, har93, hum98, lit71, nau95, pet96b, spr95]. Der letzte Weg wurde in dieser Arbeit verfolgt.

1.2.3.3 Filmgekühlter koaxialer Hydrothermalbrenner

Der an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich entwickelte FCHB (Filmcooled Coaxial Hydrothermal Burner) spritzt - konzentrisch von innen nach aussen - Schadstoff, Oxidationsmittel und Kühlwasser in eine Brennkammer, in der Temperaturen bis zu 2000 °C erreicht werden. Der äussere, unterkritische Kühlwasserstrom soll die Reaktorwand vor Korrosion und Salzablagerungen schützen [lar95, lar96, lar97]. Experimente mit korrosiven Stoffen oder salzhaltigen Abwässern wurden bisher nicht durchgeführt.

1.2.3.4 Schwitzwandreaktor

Die Oxidation wird hier in einem durchlässigen Innenrohr (porös oder mit kleinen Löchern versehen) geführt, das in einen drucktragenden Mantel eingebettet ist. Durch den Ringspalt und das Innenrohr wird Wasser oder Oxidans in die Reaktionszone eingespeist. Das Innenrohr 'schwitzt' also einen Wasserfilm aus, der Korrosion und Salzablagerungen an der Reaktorwand verhindern soll [ahl95, ahl96, gol96, har96, mue95, mcg94, mcg95, mcg96, you97].

1.2.3.5 Dichter Doppelrohrreaktor mit oder ohne Druckausgleich

Bei diesem Reaktortyp wird die mechanische und thermische Last von einem äusseren Metallgehäuse getragen, die chemische von einem weitgehend korrosionsresistenten, aber nicht als Druckbehälterwandung geeigneten keramischen Innenrohr, welches drucklos schwimmend gelagert ist. Im Ringspalt wird nichtkorrosives reines Wasser gepumpt und am Reaktorausgang mit dem korrosiven Reaktionsgemisch vermischt, oder der Ringspalt ist mit einem Wärmeüberträger oder Wasser gefüllt, abgedichtet und über einen Drucküberträger mit dem Reaktionsgemisch gekoppelt. Ersteres bedingt einen hohen Quenchwasserstrom, letzteres eine auf niedrigen Temperaturen gehaltenen Dichtstelle zwischen Keramik und Metallmantel [bat92, bla96, bou96, bra94, cas97, fas92, fas95, sch97b]. Letztere Variante wurde in dieser Arbeit für die Untersuchung von Titanlegierungen und Tantal gewählt, weil nur so die nicht als Rohr verfügbaren Materialien ausgelagert werden konnten. Diese Anordnung bietet den Vorteil, dass sie wegen der guten Korrosionsresistenz des Keramikrohrs Einflüsse des Autoklavenmaterials - Kontaktkorrosion oder Ausfällen von korrodiertem Autoklavematerial auf den Proben - auf die Prüflinge minimiert. Für eine grosstechnische Anwendung ist sie allerdings ungeeignet, da wegen der zu geringen Sinterofengrösse der Keramikhersteller keine ausreichend gross dimensionierten Reaktoren hergestellt werden können.

Von all diesen Reaktortypen wird bisher nur der mit nichtkorrosiven Edukten betriebene Rohrreaktor kommerziell angewandt, wobei nur Feedströme behandelt werden können, die weder Salze noch korrosive Bestandteile enthalten [fri96, hum98, mcb95, lyo98]. Eco Waste Technologies in Austin, TX, USA entsorgt seit wenigen Jahren mit einem Rohrreaktor ein Gemisch aus Fettalkoholen, Aminen und Glykolen.

1.2.4 Werkstoffproblem bei der überkritischen Wasseroxidation

Für Hochdruckanwendungen mit korrosiven Medien werden häufig austenitische Edelstähle und Nickelbasislegierungen wie SS316 (1.4401), Inconel oder Hastelloy eingesetzt [bes97, coc97, din96, gas87, har93, hat97, hou96, kem95, koo97, kra97, lua97, mcb95, mod78, oet76, ruc98, tes97, wag98, zor91]. Diese besitzen die nötige mechanische Festigkeit, um als Druckbehälter zu dienen. Screeningtests im Rahmen einer Diplomarbeit haben ergeben, dass es ihnen aber an der Korrosionsbeständigkeit in heissem Hochdruckwasser (HHDW) und besonders in halogenidhaltigen oxidierenden Fluiden, wie sie typischerweise bei SCWO auftreten, mangelt [fri95]. Daher wurde unter anderem versucht, neue Werkstoffe zu entwickeln [fod97, fod98], metallische Werkstoffe zu beschichten [fri98, gar95, gar96] oder mechanische und chemische Belastung konstruktiv zu trennen, was zur Entwicklung komplizierterer Reaktortypen führte (vgl. 1.2.3).

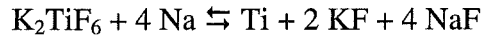
Keramische Werkstoffe, insbesondere hochreine Aluminium und Zirkonoxide wurden bisher nur auf ihre Korrosionsfestigkeit geprüft, sie schnitten dabei meist besser ab als metallische Werkstoffe [bou97, hon92, mor93, sch97b]. Druckbehälter können aus ihnen nicht gefertigt werden, da sie den auftretenden Zugspannungen nicht gewachsen sind. Ausserdem begrenzen die verfügbaren Ofengrößen der Keramikhersteller die Anlagengröße auf ein ökonomisch unsinniges Mass.

Auch Edelmetalle wie Gold oder Platin sind in nahekritischem Wasser unbeständig. Sie lösen sich in oxidierenden Medien in Anwesenheit von Komplexbildnern wie Chlorid als Aurate oder Platinate - wie bei der Cyanidlaugerei - auf [fri95].

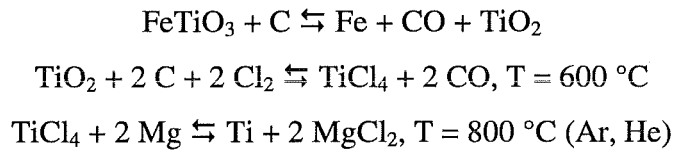
Bis heute ist kein Werkstoff bekannt, aus dem alle wesentlichen Bauteile einer SCWO-Anlage bestehen könnten und der allen denkbaren korrosiven Feedlösungen gewachsen ist.

1.3 Titan

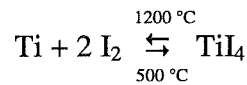
Titan kommt in der Natur vor allem als Ilmenit FeTiO_3 und Rutil TiO_2 vor. Rutil ist heute das wichtigste weiße Farbpigment (Alpinaweiss[®]). Berzelius stellte das Metall erstmals 1825 nach



dar. Kommerziell wird Titan nach dem Krollverfahren im 100000 t/a - Maßstab vor allem aus australischem Erz dargestellt:



Die weitere Reinigung erfolgt durch Lichtbogenschmelzen im Vakuum oder durch Umsetzung mit Iod zum Tetraiodid und dessen thermische Zersetzung nach van Arkel und de Boer:



Titan wandelt bei 882 °C von der α -Phase (hex) in die β -Phase (krz) um (Abb. 4) und schmilzt bei 1677 °C.

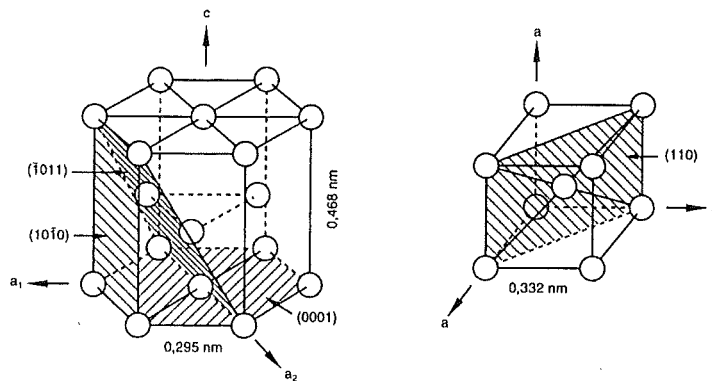


Abb. 4. Gitterstrukturen der alpha- und beta-Phase

Seine Dichte beträgt 4.51 g/cm^3 , sein Wärmeausdehnungskoeffizient $8.64 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei RT [pet96c, sib96, wib85]. Titanlegierungen wurden erstmals Ende der 40er Jahre in den USA entwickelt. Die Hälfte des Titans wird zu Grade 5 (Ti-6Al-4V, 3.7165) verarbeitet. Grade 5 ist eine mechanisch und thermisch belastbare β -Legierung, die wegen ihrer grossen Härte bei

geringer Dichte im Flugzeug- und Turbinenbau eingesetzt wird. Ausserdem werden aus Grade 5 Unterseeboote, off-shore-Pipelines, Hüftgelenke, Hörgeräte- und Herzschrittmachergehäuse, Fahrradrahmen, Golfschläger, Bobs und Fechtklingen hergestellt. Ein Drittel des Titans wird seiner guten Korrosionsbeständigkeit wegen als cp-Titan (commercial purity) in der chemischen Verfahrenstechnik für Reaktoren, Tanks, Rohrleitungen und Wärmetauscher eingesetzt. Eine Übersicht über die verschiedenen Titanlegierungen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1. Titanlegierungen und ihre Zusammensetzung in Gew.-% nach [ast87, met80]

Name	Werkstoffnr.	Ti	Ni	Mo	Al	V	Cr	Zr	C	N	O	H	Fe	Rest
Grade 1	3.7025	bal.							0.1	0.03	0.18	0.015	0.2	
Grade 2	3.7035	bal.			0.03				0.01	0.01	0.15	0.015	0.07	0.01 Si
Grade 3	3.7055	bal.							0.1	0.05	0.35	0.015	0.3	
Grade 4	3.7065	bal.							0.06	0.05	0.35	0.013	0.3	
Grade 5	3.7165	bal.			6	4			0.1	0.05	0.2	0.015	0.3	
Grade 7	3.7235	bal.							0.01	0.01	0.14	0.001	0.04	0.16 Pd
Grade 9	-	bal.			3	2.5								
Grade 11	3.7255	bal.							0.1	0.03	0.18	0.01	0.2	0.2 Pd
Grade 12	3.7105	bal.	0.8	0.3					0.08	0.03	0.25	0.02	0.3	
β-C	-	bal.		4	3	8	6	4	0.05	0.03	0.14		0.03	

bal. = Rest

Grade 2 - Rein- oder cp-Titan - ist die im Chemieapparatebau am weitesten verbreitete Legierung [pro86]. Sie zeigt eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber Wasser, oxidierenden Medien und geothermalen Lösungen [sch87, syr80]. Die Grades 1, 3 und 4 unterscheiden sich nur wenig in den Gehalten an Verunreinigungen (C, N, O, H, Fe) von Grade 2. Grade 7 ist für bestimmte Anwendungen besser geeignet als Grade 2, besonders in salz-, schwefel- und phosphorsaurigen Lösungen [met80]. Grade 7 ist in sauren Hochtemperaturlösungen besser gegen Spaltkorrosion beständig als Grade 2 und Grade 12 und gleicht in ihren mechanischen Eigenschaften Grade 2 [mat94]. Dies beruht auf zulegiertem Palladium, welches mit dem Basismetall Ti_2Pd bildet. Ti_2Pd löst sich zwar auf, es fällt jedoch auf der Oberfläche sofort Palladiummetall aus, welches das Elektrodenpotential in den passiven Bereich verschiebt [pea98, tom72, tom73, van94, wal76]. Grade 11 gleicht bis auf den Gehalt an Verunreinigungen dem Grade 7. Grade 12 ist korrosionsbeständiger und zäher als die unlegierten Grades [met80,

syr80]. Ihr Preis liegt unter dem von Grade 7. Grade 12 wird vor allem für Hochtemperaturanwendungen mit oxidierenden Säuren und heissen Salzlösungen empfohlen [mat94]. β -C (Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr) wird in der off-shore-Ölförderung aufgrund ihrer mechanischen und Korrosionsbeständigkeit eingesetzt [ter96]. Sie ist in heissen Salzlösungen wegen ihres höheren Molybdängehalts spaltkorrosionsbeständiger als die Grades 2, 5 und 12: Bis zu 300 °C trat in 4-molarer Kochsalzlösung bei pH 3 keine Spaltkorrosion auf [sch87].

Aufgrund dieser Daten wurden die Grades 2, 7, 12 und β -C für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt. Kriterien waren dabei vor allem ihre mutmassliche Eignung als Reaktorwerkstoff für SCWO, aber auch ihr Preis und ihre kommerzielle Verfügbarkeit.

Zu den mechanischen Eigenschaften sei hier nur angemerkt, dass Titan als Druckbehälterwerkstoff nicht für alle Drücke geeignet ist, daher wird es oft - auch des Preises wegen - als Linermaterial verwendet. In Abb. 5 ist der Verlauf von Zugfestigkeit und Streckgrenze von Titan als Funktion der Temperatur dargestellt.

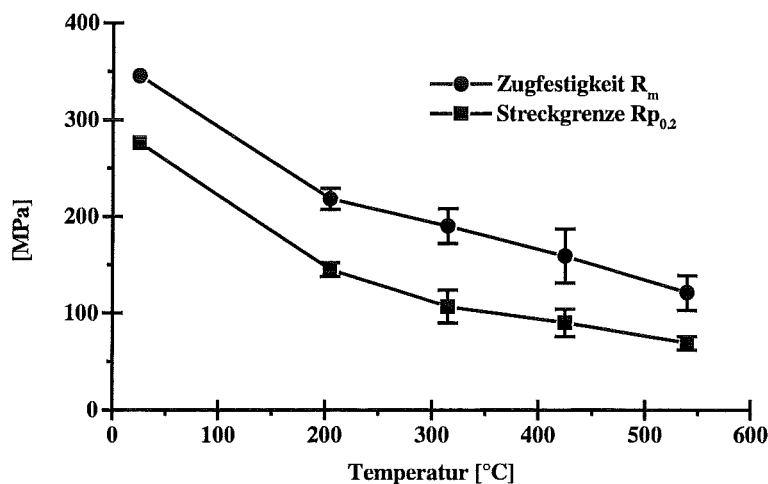
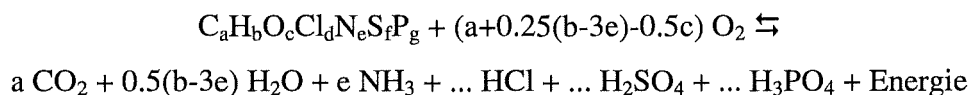


Abb. 5. Mechanische Eigenschaften von Titan Grade 2 als Funktion der Temperatur nach [met80].

1.4 Nassoxidation

Nassoxidation (Wet air oxidation, WAO) wurde ursprünglich zur Hygienisierung von Klärschlämmen entwickelt, die erste Veröffentlichung darüber ist ein schwedisches Patent von Strehlenert [hom93, str11]. Darauf aufbauend wurden seit den 50er Jahren Verfahren zur Aufarbeitung von Schlämmen aus der Zellstoffherstellung, zur Aktivkohleregenerierung und zur Abwasserreinigung entwickelt [per80]. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet [bir95]:



Alle diese Verfahren arbeiten bei 125 bis 330 °C und 0.5 bis 25 MPa, also im Zweiphasengebiet; der Druck dient dazu, das Wasser flüssig zu halten. Mit Luft oder Sauerstoff lassen sich bei Verweilzeiten im Stundenbereich Abbauraten von 60 bis 95% erreichen. Heute werden verstärkt die katalytische Nassoxidation mit Kupfer- oder Eisensalzlösungen und auch die Verwendung anderer Oxidationsmittel wie z.B. HNO₃ untersucht [bau95, ber95, cop91, hol95, mal97, mis95, per81, sch81a]. Als Reaktormaterial für WAO werden bis zu einem Chloridgehalt von 0.4 g/l und 290 °C austenitische Stähle, bis 1 g/l Chlorid Nickelbasislegierungen und darüber Titan eingesetzt. Auch Emaille oder Tantal wird verwendet.

1.5 Einsatz von Titan bei der Nassoxidation

Die bisherigen Korrosionsuntersuchungen an Titan im Zusammenhang mit WAO sind im folgenden zusammengestellt:

Perkow, Steiner und Vollmüller fanden, dass Grade 7 selbst bei 80 g/l Chlorid und 300 °C nicht korrodiert, selbst wenn zeitweise der zur Passivierung erforderliche Sauerstoffpartialdruck fehlt [per80]. Oettinger und Hoffman fanden bei 200 bis 320°C mit 3000 bis 27000 ppm Chlorid bei pH 1.2 bis 13 keine Korrosion. Die Grades 2, 7 und 12 zeigten weder Lochfrass, noch Spaltkorrosion, ihre Abtragsraten waren < 0.05 mm/a [oet81]. Bei einer vergleichenden Untersuchung der Edelstähle SS 304 und SS 316, der Nickelbasislegierungen Hastelloy C-276 und Inconel 625 sowie Titan bei 177 bis 280 °C, pH 5 bis 8 mit 5000 ppm Chlorid war Titan am beständigsten und zeigte keine Korrosion [oet76]. Bei 250 bis 300 °C und pH 1.8 bis 14 mit 6900 bis 10100 ppm Chlorid erwies sich Grade 12 als dem Grade 2 überlegen. Lokale Korrosionsphänomene oder Wasserstoffversprödung wurden nicht beob-

achtet, die Flächenabtragsrate war < 0.5 mm/a [oet86]. Thomas und Gloyna fanden bei 292 bis 457 °C und pH 6.5 mit 450 ppm Chlorid keine Korrosion [tho91b]. Clark und Beula fanden im pH-Bereich von 2 bis 11 keine Korrosion, warnen aber vor dem Einsatz in fluoridhaltigen Medien [cla92]. Zilberstein und Bettinger halten Titan Grade 2, 12 und β -C für die einzigen Materialien, die bei nahekritischen Bedingungen (250 bis 350 °C, pH 1.5 bis 6) geeignet sind [zil95]; daher wurden speziell diese drei Legierungen in diese Arbeit mit einbezogen. Wichtig ist in allen Fällen, dass eine oxidierende Atmosphäre vorliegt. Nach Schutz ist der Oberflächenoxidfilm von Titan eine effektive Barriere gegen Wasserstoffversprödung. Er passiviert das Metall sehr leicht in oxidierenden Medien unter Ausbildung eines festhaftenden, kohärenten und selbstheilenden TiO_2 -Belags, der über einen weiten Bereich - pH, Temperatur, oxidierend bis reduzierend - selbst in Anwesenheit von Halogeniden stabil ist. Dieser Film impliziert eine erhöhte Beständigkeit gegen alle Formen metallischer Korrosion, wie Flächenabtrag, Spaltkorrosion, Lochfrass, Erosions- und Spannungsrisskorrosion [sch86]. Kreysa und Eckermann schreiben die Korrosionsbeständigkeit des Titans der Passivierung durch einen dünnen, stabilen, festhaftenden und selbstheilenden Oxidfilm zu [kre93]. Bewer, Debrott und Herbst fanden in allen Umgebungen, die die Bildung eines - bis zu 300 nm dicken - TiO_2 -Films zulassen, eine aussergewöhnliche Korrosionsresistenz [bew81]. Van der Lingen und Kotze fanden aufgrund der Anwesenheit eines passiven Oberflächenfilms eine exzellente Korrosionsbeständigkeit gegen oxidierende Lösungen [van94]. Deily beschreibt die sofortige Bildung einer enganliegenden Schutzschicht bei Kontakt mit Luft oder oxidierenden Medien. Diese Schicht ist eine hervorragende Barriere gegen Wasserstoffaufnahme bei Hochdruck- und Hochtemperaturanwendungen, solange Wasser oder Sauerstoff zugegen sind [dei97]. Böhni beschreibt Titan als in oxidierenden Angriffsmitteln beständig und passivierbar [böh67].

Die Sorge, dass Titanreaktoren sich unter WAO- oder SCWO-Bedingungen entzünden könnten, scheint nach eingehendem Literaturstudium unbegründet, solange sichergestellt ist, dass im Reaktor noch Wasser vorhanden ist [hon95]. Littman, Church und Kinderman fanden, dass sich eine frische, oxidfreie Oberfläche bereits bei Raumtemperatur entzündet. Wasserdampf inhibiert allerdings die Entzündung. Die von ihnen angegebenen 'Explosionsgrenzen' liegen ausserhalb der Betriebsbedingungen von WAO oder SCWO [lit61].

Anhand dieser Daten scheint die Verwendung von Titan als Reaktormaterial für SCWO erfolgversprechend.

1.6 Einsatz von Titan und Tantal bei der überkritischen Wasseroxidation

Aufgrund der guten Erfahrungen mit Titan bei WAO wurde seit Anfang der 90er Jahre die Eignung von Titan als Reaktormaterial für SCWO untersucht. Downey, Snow, Hazlebeck und Roberts fanden bei Korrosionsuntersuchungen mit Kampfgashydrolysaten (28 MPa, bis 90 h, 7 % H₂O₂, 0.7 bis 3.5 % Säure, pH ~0) folgende Korrosionsraten:

Tabelle 2. Korrosionsraten von Titan Grade 7 nach [dow95].

T [°C]	HF / H ₃ PO ₄	H ₂ SO ₄ / H ₃ PO ₄	HCl / H ₃ PO ₄
350	mässig	gut	mässig
450	schlecht	schlecht	mässig
550	mässig	mässig	mässig

gut < 0.25 mm/a; mässig 0.25 - 5 mm/a; schlecht > 5 mm/a

Titan zeigte in dieser Studie eine angemessene Korrosionsresistenz und kann für chloridhaltigen Abfall eingesetzt werden. Anzeichen von lokalen Korrosionsphänomenen wurden nicht gefunden. In fluoridhaltigen Medien wird sein Einsatz nicht empfohlen. Hazlebeck, Downey, Elliott und Spritzer fanden bei Tests mit den gleichen Schadstoffen, dass Titan bei allen Temperaturen gegen HCl und H₂SO₄ beständig ist. Als Korrosionsraten werden 1.25 bis 2.5 mm/a angegeben [haz95]. Spritzer, Hazlebeck und Downey fanden bei der überkritischen Oxidation des - nicht näher erläuterten - Raketentreibstoffs CYH in einem titangelinten Reaktor bei pH 7.8 bis 7.9 und 473 bis 577 °C nach lediglich 14 bis 276 min keine Anzeichen von Korrosion weder im Vorwärmer, noch im Reaktor oder im Kühler [spr95]. Hong und Ordway testeten die Grades 2, 12 und β-C bei der SCWO von neutralen und schwach alkalischen wässrigen Mischungen von Perchlorethylen, Natriumhydroxid, Isopropanol, Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumcarbonat bei bis zu 610 °C und 24 MPa. Die Gewichtsänderungen lagen zwischen 0 und +1.1 % [hon95]. Zilberstein, Bettinger, Ordway und Hong testeten Titan Grade 2, 12 und β-C in einer Mischung aus Isopropanol, Wasser, Perchlorethylen und 1.5 bis 4.5 % NaCl bzw. Na₂SO₄ bei 25 bis 615 °C. Bei 580 bis 615 °C traten Massenzunahmen von 0.41 bis 1.05 % in 268 bis 573 h auf. Bei ca. 300 °C zeigte Grade 2 keinerlei Korrosion, Grade 12 eine Gewichtszunahme von 0.05 % in 378 h [zil95]. Glasbrenner, Kraft, Leistikow, Casal, Gegenheimer und Schmidt zählten Titan Grade 7 bei 500 °C und 27 MPa in Wasser mit nur etwa 40 ppm gelöstem Sauerstoff zu den Werkstoffen geringer Korrosionsbeständigkeit

[gla94]. Foy, Waldthausen, Sedillo und Buelow fanden bei SCWO von Trichloressigsäure, Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan bei 250 bis 500 °C und 65 MPa in einem Edelstahlrohrreaktor mit Titanliner eine Korrosionsrate von < 0.38 mm/a [foy96]. Diese Korrosionsrate wurde unter der Annahme errechnet, dass im gesamten Temperaturintervall von 20 bis 500 °C eine temperaturunabhängige, gleichmässige Korrosion auftritt und ist deshalb für eine quantitative Betrachtung völlig ungeeignet. D'Arcy untersuchte Titan Grade 2, 7 und 12 bei 450 und 550 °C, sowie 27.6 und 48.3 MPa in wässrigen Lösungen von HCl und NaCl. Er fand keinen Einfluss von pH oder Konzentration von NaCl oder HCl auf die Korrosionsraten. Alle drei Grades verhielten sich ähnlich [dar96]. Robertson untersuchte Platin, Gold, Silber, Niob, Edelstähle, Nickelbasislegierungen und Titan Grades 2, 6, 7, 9, 12 und 21 bei 350, 450 und 650 °C für 5, 20 und 100 h in stark verdünnten chlorid-, phosphat-, sulfat- und fluoridhaltigen Medien bei 27.6 MPa. Er fand für Grade 2 eine maximale Korrosionsrate von 0.28 mm/a in 0.18 molarer H₃PO₄ bei 450 °C [rob96]. Nahezu alle US-amerikanischen Arbeiten zu SCWO werden im Umfeld des Energie- oder Verteidigungsministeriums angefertigt, so dass leider nicht alle dort gewonnenen Erkenntnisse auch publiziert werden. Wenn dies doch der Fall ist, dann sind die Angaben zu Reaktormaterial und dessen Korrosionsresistenz oft vage. Auch wird dort häufig eher empirisch gearbeitet.

In jedem Fall deuten die bisher durchgeführten Untersuchungen auf eine sehr gute Eignung von Titan als Reaktormaterial hin.

Auch Tantal ist ein in der chemischen Verfahrenstechnik weit verbreitetes Metall. Es wird bevorzugt wegen seiner hohen Korrosionsbeständigkeit eingesetzt [gra95], die von einem bei Raumtemperatur glasartigen Oxidfilm herrührt, der das Metall selbst bei hohen anodischen Potentialen vor weiterer Oxidation schützt [pal78, rev77]. Daher schlug Leistikow die Verwendung von Tantal als SCWO-Reaktormaterial vor. Er beschränkte diese Empfehlung allerdings ohne Begründung auf den Temperaturbereich von 250 bis 300 °C und betonte, dass Ergebnisse eigener Untersuchungen nicht vorliegen, obwohl er ein Jahr zuvor genau solche veröffentlicht hatte und diese auch zitiert [gla94, lei95]. Die Ergebnisse der bisherigen Korrosionsexperimente an Tantal in heissem Hochdruckwasser, in heissen Säuren und in heissen Salzlösungen sind uneinheitlich: Glasbrenner, Kraft, Leistikow, Casal, Gegenheimer und Schmidt lösten Tantal in überkritischem Wasser mit 40 ppm gelöstem Sauerstoff bei 500 °C und 27 MPa auf [gla94]. Hazlebeck, Downey, Elliott und Spritzer korrodierten Tantal in 0.7 bis 3.5 % wässrigen Mischungen aus H₂SO₄/H₃PO₄ mit 7 % H₂O₂ bei 28.5 MPa [haz95]. Sie fanden Gewichtsverluste von < 0.25 mm/a bei 350 °C und 0.25 bis 5 mm/a bei 550 °C.

Vehlow fand Gewichtsverluste von bis zu 4 mm/a in 98% H_2SO_4 und HCl bei 150 bis 270 °C [veh81]. Lupton, Schiffmann, Schreiber und Heitz halten Tantal in 98% H_2SO_4 bei bis zu 210 °C für geeignet [lup81]. Nagies und Heusler fanden in heissen, sauerstofffreien Salzlösungen bei 90 bis 200 °C nur Flächenabtrag [nag98]. Bishop klassifiziert Tantal in luftfreien Lösungen von HCl , H_2SO_4 und H_3PO_4 bei bis zu 250 °C als beinahe perfekt korrosionsbeständig [bis63]. Systematische Untersuchungen zur Korrosionsbeständigkeit unter SCWO-Bedingungen, vor allem solche über weitere Temperaturbereiche, existieren bisher nicht.

2. Ziel dieser Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Eignung von Titan, Titanlegierungen und Tantal als Reaktormaterial für SCWO-Prozesse näher zu untersuchen. Dabei sollte ihr Korrosionsverhalten bei höheren Temperaturen und Drücken in Anwesenheit von wässrigen, sauerstoffhaltigen Medien, die zusätzlich mit anorganischen korrosiven Anionen dotiert waren, untersucht werden. Es sollten sowohl erstmals hochdruck- und hochtemperaturbeständige Rohre mit Titanlinern, als auch Coupons eingesetzt werden. Es wurde angestrebt, die Mechanismen der Korrosion des Titans zu erfassen. Dadurch sollten allgemeingültige Aussagen über die Korrosion des Titans in überkritischen wässrigen Lösungen getroffen werden. Darüber hinaus sollten die Einsatzgrenzen für Titan bei SCWO-Prozessen bestimmt werden, um die sichere Auslegung technischer Anlagen zu ermöglichen.

Dazu sollte mit Hilfe einer ausführlichen Literaturrecherche zu den Themen SCWO, Titan und seine Legierungen, Tantal, Korrosion dieser Metalle, Korrosion in SCWO-Systemen und unter SCWO-Bedingungen, sowie Korrosionsschutzschichten, eine Auswahl der zu untersuchenden Materialien getroffen und die Prüfbedingungen festgelegt werden. Anschliessend sollte nach Auswahl eines geeigneten Reaktorkonzepts ein Korrosionsteststand samt Peripherie aufgebaut und betrieben werden. Mit dafür geeigneten Analysemethoden sollte die Korrosionsfestigkeit der untersuchten Materialien beurteilt werden.

3. Experimenteller Teil

3.1 Anlagen

Zur Durchführung der Korrosionstests wurde eine Anlage entworfen, ausgelegt und gebaut und eine weitere, bereits vorhandene, für Experimente mit Metallcoupons umgebaut.

3.1.1 Anlage für Versuche mit Linern

Der experimentelle Aufbau der Korrosionsteststände für Linerversuche ist Abbildung 6 zu entnehmen.

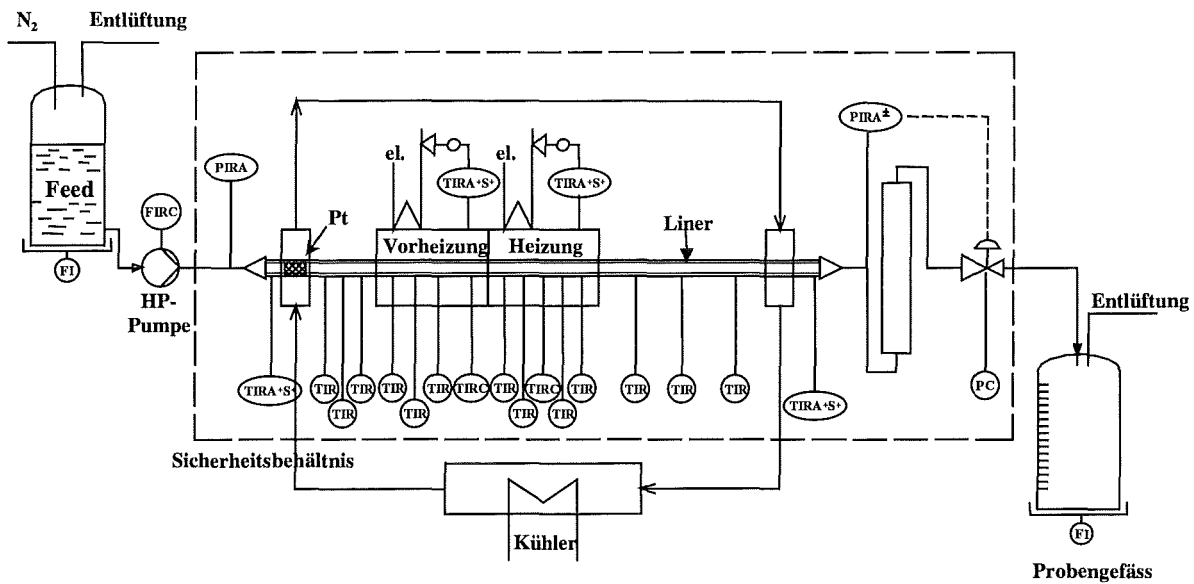


Abb. 6. Experimenteller Aufbau der Korrosionsteststände für Linerversuche

(P = Druck, T = Temperatur, A = Alarm, S = Schalter, F = Durchfluss,

C = Regelung, I = Messwerverfassung, R = Messwertaufzeichnung).

3.1.1.1 Reaktor

In 50 bzw. 100 cm lange Rohre aus Inconel 625 oder Hastelloy C-22 (Krupp-VDM, Aussendurchmesser 14.3 mm, Innendurchmesser 8.4 mm) wurden Titanliner (Grade 2, Goodfellow, Aussendurchmesser 8.4 mm, Innendurchmesser 7.4 mm) eingesteckt und an beiden Enden die ringförmige Naht lasergeschweisst oder verklebt. Alternativ dazu wäre es auch möglich gewesen, die gekühlten Liner in erhitzte Rohre einzustecken, so dass nach Temperatenausgleich eine feste Verbindung entstanden wäre. Diese Variante wurde verworfen, weil sie nur bei kleinen Reaktorlängen sicher durchführbar ist: Jede kleine Unebenheit im Rohr, die ein Steckenbleiben des Liners beim Einschieben bewirkt, macht Liner und Rohr irreversibel unbrauchbar. Das Durchschweißen auf der ganzen Reaktorlänge wurde ebenfalls verworfen, weil das Rohr dadurch seine Druckfestigkeit größtenteils eingebüsst hätte. Sprengplattieren des Liners (Andrücken und teilweises Verschweißen durch die Druckwelle einer im Liner gezündeten schnurförmigen Explosivstoffladung) war wegen des geringen Innendurchmessers nicht möglich. Da Titan weich genug ist, wurde nach Rücksprache mit einem Apparatebauer (SIHI Halberg, Ludwigshafen) das Einstecken vorgezogen, wobei sich der weiche Liner bei der ersten Druckbelastung an das Aussenrohr anpasst. Die Linertechnik hat gegenüber der Konstruktion aus Vollmaterial den Vorteil, dass die Materialkosten niedrig gehalten werden konnten: Volltitanrohre wären der deutlich grösseren Wanddicke wegen sehr teuer geworden. Ferner kann ein korrodierter Liner leicht ausgewechselt werden.

In den Reaktor wurde am Eingang ein Einbau aus Titan Grade 2 gesteckt, der im kalten Teil ein Platinnetz (Heraeus) zur katalytischen Zersetzung des Sauerstoffträgers H_2O_2 trug. Dies wurde der thermischen Zersetzung vorgezogen, um im ganzen Reaktor und bereits bei niedrigen Temperaturen eine gleichmässige Sauerstoffkonzentration zu erreichen [bue92, cro97, tag85]. Im Effluent des Reaktors wurde in einem Blindversuch bei Raumtemperatur iodometrisch kein H_2O_2 mehr gefunden. Am Reaktorausgang wurde ein Stab aus Quarzglas (Durchmesser 7 mm) eingesteckt. Der Einbau am Eingang und der Glasstab am Ausgang dienten zur Stabilisierung des Wärmehaushalts des Reaktors: Ohne diese Einbauten war die Strömungsgeschwindigkeit zu gering. Dadurch wurde zuviel Wärme durch Rückvermischung aus der Ofenzone abtransportiert, so dass die Anlage weder die gewünschte Solltemperatur noch das angestrebte flache Temperaturprofil erreichte. Durch die Querschnittsverengung an den Einbauten wurde an diesen Stellen eine gerichtete Strömung mit relativ hoher Geschwindigkeit erzwungen, so dass Rückvermischung und Wärmeabtransport erfolgreich unterbunden werden konnten.

3.1.1.2 Peripherie

Die Feedlösung wurde unter Stickstoff in einem 10 l Vorratstank aus Polyethylen gelagert, um die frühzeitige Zersetzung des Oxidationsmittels durch katalytische Wirkung der Tankwand oder durch eingetragene Verunreinigungen gering zu halten. Die Feedlösung bestand aus Wasser, Wasserstoffperoxid als Sauerstoffträger und der jeweiligen Mineralsäure- oder Salzlösung. Die Feedlösung wurde mit einer Schlauchklemmpumpe (IKA PA-SF3 digital) auf etwa 0.2 MPa komprimiert, um beim Ansaugen durch die Hochdruckpumpe die Zersetzung des H_2O_2 zu vermeiden. Diese Variante wurde einer Kühlung des gesamten Niederdruckteils oder der Aufgabe eines Inertgasvordrucks auf den Vorratsbehälter des kleineren apparativen Aufwands wegen vorgezogen. Die Feedlösung wurde anschliessend mit einer HPLC-Pumpe mit analytischem Titanpumpenkopf (Bischoff 2200) komprimiert und durch 1/16"-Kapillaren aus Titan (Innendurchmesser 0.5 mm, Valco) zum Reaktor geführt. Titan wurde als Material gewählt, weil einerseits Vorversuche mit Pumpenköpfen aus anderen Materialien (PEEK - Polyetheretherketon $[C_{19}H_{12}O_3]_n$ -, Edelstahl, Nickelbasislegierung) gezeigt hatten, dass deren Korrosionsfestigkeit geringer war und weil aufgelöstes Pumpenkopfmaterial im Reaktor ausgefallen wäre und dort unerwünschte Nebenreaktionen, z.B. galvanische Korrosion ausgelöst hätte.

Bei dem Verbrennungsversuch mit einer Modellsubstanz musste eine Zersetzung des H_2O_2 bereits im Vorratsbehälter vermieden werden. Daher wurden die Feedströme - organisches Material und wässriges H_2O_2 - getrennt mit zwei Pumpen gefördert und erst im Hochdruckteil vermischt. Die Flussrate betrug 1 ml/min, die maximale Fliessgeschwindigkeit im Reaktor somit etwa 5 mm/s. Jeweils vor und hinter dem Reaktor wurde mit einem Druckaufnehmer Burster 8021 und einem Semmeg 9000 (Burster) der Innendruck der Apparatur gemessen, um anhand der Druckdifferenz eventuelle Verstopfer zu detektieren. Die Reaktorenden wurden mit zwei wasserdurchströmten kupfernen Kühlelementen - jeweils zwei Halbschalen - und einem Kryostat (Haake Kryothermat 140) auf 20 °C gehalten. Vorheizung und Heizung bestanden aus je zwei Messinghalbschalen, die mit aussen angebrachten, gewendelten elektrischen Heizpatronen (Türk und Hillinger RP4) mit 315 und 500 W Heizleistung auf 450 bzw. 600 °C aufgeheizt wurden. Durch die Verwendung zweier Heizungen konnte ein relativ flacher Temperaturanstieg über die Reaktorlänge erreicht werden (Abb. 7). Die Messinghalbschalen samt Heizpatronen waren zur thermischen Isolation von einem passend ausgefrästen Keramikblock umgeben. Die Temperatur wurde mit insgesamt 18 Thermoelementen an der Reaktoraussenwand gemessen. Am freien Reaktorrohr waren die Thermoelemente mit

Schlauchschellen befestigt, durch den Keramikblock wurden sie in Aluminiumoxidhüllrohren (Friatec, Degussit Al23) durch kleine Bohrungen durchgeführt. Nach dem Reaktor befand sich ein 15 cm hoher senkrecht stehender Feststoffabscheider, um die einwandfreie Funktion des nachgeschalteten Druckreglers zu gewährleisten. Der Feststoffabscheider schützte den Druckregler vor Ablagerungen korrodierten und evtl. abrasiven Reaktormaterials. Hinter dem Feststoffabscheider wurde ein Druckregler (Tescom 26-1700) mit elektropneumatischer Druckregelung (Tescom ER-2000) angebracht, der die kalte Lösung auf Atmosphärendruck entspannte. Nach Austritt aus dem Druckregler wurde die kalte, drucklose Lösung in einem gewogenen 10 l Ablauftank aus Polyethylen aufgefangen, aus dessen Massenzunahme die Durchflussmenge errechnet wurde. Die Steuerung von Pumpen, Heizungen und Druck, sowie die Aufzeichnung von Temperaturen, Drücken und Durchflussmenge erfolgte mit einem PC und der Prozessleitsoftware Paragon 550 (Intec Controls Corp.) über das Datenerfassungssystem Datascan 7000 (Measurement Systems Inc.). Das Programm zur Anlagensteuerung wurde mit Hilfe von Paragon 550 erstellt: Bei Über- oder Unterschreiten von Temperatur-, Druck- oder Druckdifferenzgrenzwerten und bei Überschreiten der Versuchsdauer schaltete die Anlage rechnergesteuert ab. Zusätzlich wurde die Heizung mit einem weiteren Thermoelement überwacht und bei Übertemperatur unabhängig vom PC abgeschaltet (IMT, Red Lion Controls). Netzausfälle wurden mit einer Batterie Smart-UPS 900 (APC) überbrückt.

3.1.1.3 Temperaturprofil und -eichung

Um die Innentemperatur der Anlage zu bestimmen, musste eine Eichung mit Wasser statt des für die Thermoelemente hochkorrosiven Feeds bei sonst gleichen Bedingungen durchgeführt werden. Dazu wurde durch T-Stücke an den beiden Enden eine Titankapillare ins Reaktorrohr eingespannt und darin ein frei bewegliches Thermoelement verschoben. Die Ergebnisse der Temperatureichungen bei 600 und 360 °C sind in Abb. 7 dargestellt.

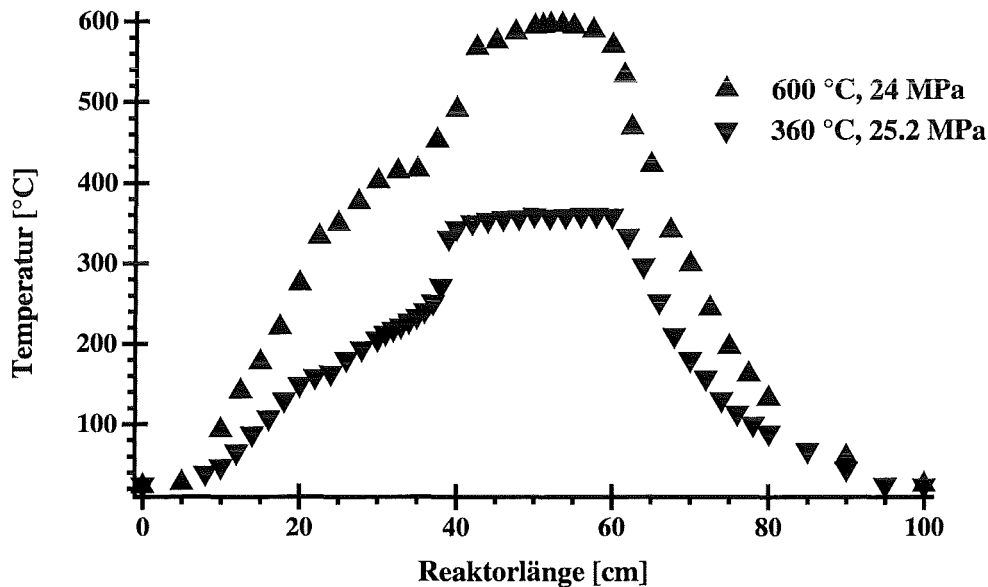


Abb. 7. Temperatureichung:

Innentemperatur über Reaktorlänge bei 600 und 360 °C Maximalaussentemperatur.

Die maximale Differenz zwischen Aussen- und Innentemperatur betrug dabei 2 °C. Unter der Annahme, dass der Wechsel von Wasser zu korrosiver Lösung keine wesentlichen Änderungen des Temperaturverlaufs im Reaktor verursacht, wurden alle Auswertungen auf der Grundlage dieses Temperaturprofils durchgeführt.

3.1.2 Anlage für Versuche mit Coupons

Der experimentelle Aufbau der Korrosionsteststände für die Couponversuche ist Abbildung 8 zu entnehmen.

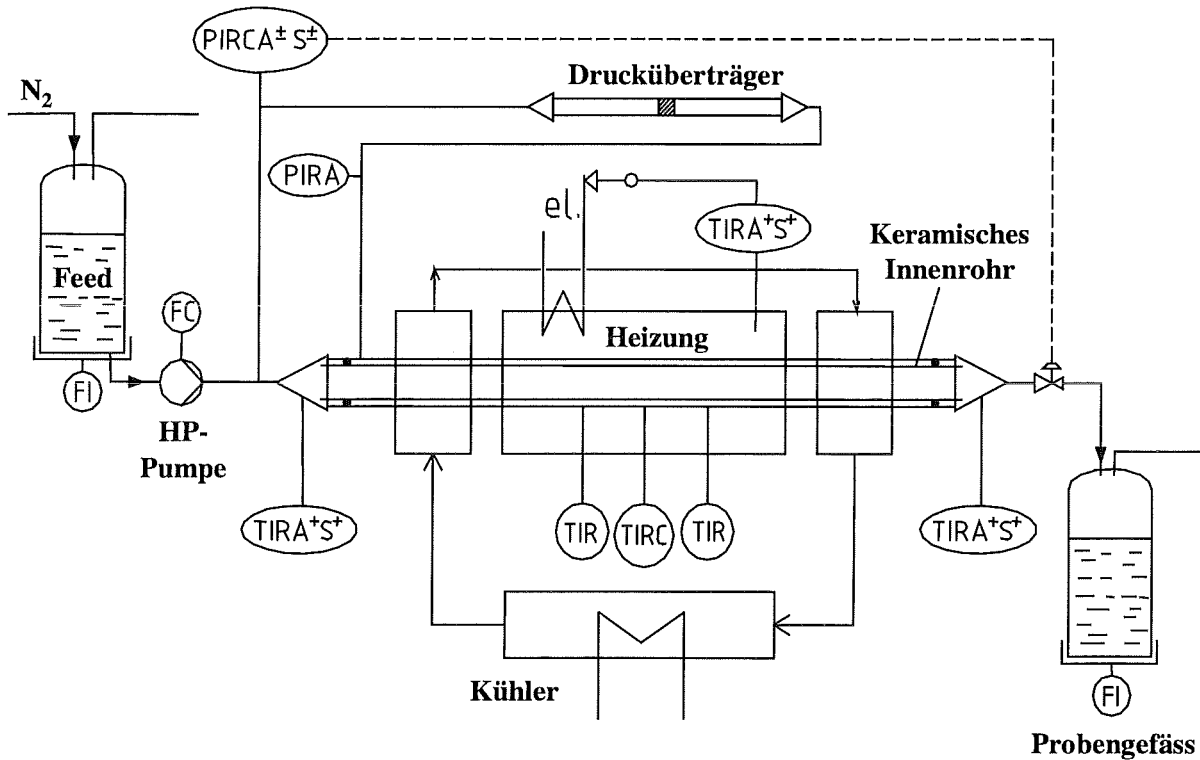


Abb. 8. Experimenteller Aufbau der Korrosionsteststände für Couponversuche

(P = Druck, T = Temperatur, A = Alarm, S = Schalter, F = Durchfluss, C = Regelung, I = Messwerterfassung, R = Messwertaufzeichnung).

Der Reaktor für die Couponexperimente war ein dichter Doppelrohrreaktor nach Boukis und Schacht - aussen ein metallisches Hüllrohr aus Inconel 625 (Krupp-VDM), innen ein Keramikrohr aus Aluminiumoxid (Friatec, Degussit Al23) [bou96]. Der Ringspalt zwischen Metall- und Keramikrohr wurde an beiden Enden mit O-Ringen abgedichtet und mit reinem nichtkorrosivem Wasser gefüllt. Er wurde über einen Drucküberträger, ein wassergefülltes Inconel 625-Rohr mit beweglichen Teflonkolben so mit dem Feedstrom gekoppelt, dass das Keramikrohr drucklos schwimmend gelagert war und nur die chemische Belastung zu tragen hatte. Im Keramikrohr wurden eingangs und ausgangs Keramikstäbe als Probenhalter eingesteckt, um ein Verrutschen der Coupons aus der Ofenzone zu verhindern und um - wie beim Rohrreaktor - den Wärmehaushalt zu stabilisieren. Die Peripherie war mit der der Linerversuche identisch, so dass ohne grössere zeitraubende Umbauten ein Wechsel von einer zur anderen

Reaktorkonfiguration möglich war. Dieser Reaktortyp hat den Vorteil, dass mehrere Coupons unter gleichen Bedingungen ausgelagert werden können, so dass durch Entnahme einzelner Coupons nach Abfahren der Anlage der zeitliche Verlauf der Korrosion an den Coupons verfolgt werden kann. Allerdings ist es nicht möglich, gleichzeitig Coupons in einem weiteren Temperaturbereich auszulagern.

3.2 Versuchsdurchführung

3.2.1 Versuchsdurchführung mit Linern

Die Rohrreaktoren wurden zur Entfernung von Bearbeitungsrückständen aus der Fertigung mit Aceton und Wasser gespült, in die Anlage eingebaut und nach einem Dichtigkeitstest mit Wasser für 30 min mit 4.5 mol/kg O₂ bei Temperaturen bis zu 600 °C durchströmt. Dies diente zum Aufbau eines schützenden TiO₂-Films auf der Innenseite der Rohre, dessen Dicke von verschiedenen Autoren mit mehreren hundert Nanometern beziffert wird [and64, bec77, dav80, elb81, hri97, luc65, mik95, pan87, pek72, sal90, sch81b, vaq97]. Ausserdem wurde durch diese Vorgehensweise der relativ weiche Liner eng an das Hüllrohr angepresst. Anschliessend wurden die Korrosionstests unter den in der folgenden Tabelle 3 aufgeführten Bedingungen durchgeführt.

Tab. 3. Versuchsbedingungen

Nr.	[korrosives Medium] [mol/l]	[O ₂] [mol/l]	p [MPa]	T _{max} [°C]	t [h]	Bemerkung
Ti-1	HCl, 0.1	1.56	23.9 ± 0.4	425 ± 2	200	Liner
Ti-5	HCl, 0.1	1.56	27.1 ± 0.2	600 ± 0.1	105	Liner
Ti-2	H ₂ SO ₄ , 0.1	1.56	23.8 ± 0.9	425 ± 0.2	120	Liner
Ti-8	H ₂ SO ₄ , 0.2	3.13	27.1 ± 1.8	600 ± 0.1	135	Liner
Ti-22	H ₂ SO ₄ , 0.2	3.13	24.8 ± 4.5	600 ± 0.2	65	Liner
Ti-3	H ₃ PO ₄ , 0.1	1.56	24 ± 0.2	425 ± 0.4	200	Liner
Ti-23	H ₃ PO ₄ , 0.1	1.56	23.9 ± 1.2	600 ± 0.3	69	Liner
Ti-13	H ₃ PO ₄ , 0.2	3.13	28.3 ± 1.7	600 ± 0.3	121	Liner
Ti-19	NaCl, 0.1	1.56	24.6 ± 2.8	358.2 ± 0.4	199	Liner
Ti-20	NaHSO ₄ , 0.1	1.56	25 ± 1	358.1 ± 0.4	196	Liner
Ti-21	NaH ₂ PO ₄ , 0.1	1.56	24.7 ± 1.8	358 ± 0.2	172	Liner
Ti-15	HCl, 0.2	3.13	23.2 ± 1.5	360 ± 0.4	98	Coupons
Ti-10	H ₂ SO ₄ , 0.2	3.13	23.8 ± 1.9	360 ± 0.4	87.5	Coupons
Ti-9	H ₃ PO ₄ , 0.2	3.13	25.8 ± 0.4	360 ± 0.4	100	Coupons
Ti-16	HCl, 0.1	1.56	24.2 ± 0.7	425 ± 0.4	200	Coupons
Ti-17	H ₂ SO ₄ , 0.1	1.56	24.5 ± 0.8	425 ± 1.1	134	Coupons
Ti-18	H ₃ PO ₄ , 0.1	1.56	24.6 ± 2.1	425 ± 18.5	117	Coupons
Ti-6	HCl, 0.1	1.56	23.4 ± 1.2	425 ± 0.3	200	Liner, beschichtet mit 5 µm TiO ₂
Ti-7	H ₂ SO ₄ , 0.1	1.56	23.7 ± 0.3	425 ± 0.5	200	Liner, beschichtet mit 3 µm TiO ₂
Ti-12	H ₃ PO ₄ , 0.2	3.13	24.7 ± 0.6	365 ± 0.9	48	Coupons, beschichtet
PTS 1						
Ti-14	H ₃ PO ₄ , 0.2	3.13	25.2	360	97	Coupons, beschichtet
PTS 2						
Ti-11	C ₆ H ₅ Cl	4.69	27.3 ± 0.4	600 ± 3	1	Verbrennung

Die unterschiedlichen Versuchszeiten sind durch das Ausfallen von Korrosionsprodukten aus der Hochtemperatur-Lösung bedingt, was zum Verstopfen der Reaktorrohre führte und ein vorzeitiges Versuchsende zur Folge hatte.

Ein typischer Versuchsverlauf ist anhand von Temperatur, Druck und Durchfluss in Abbildung 9 wiedergegeben.

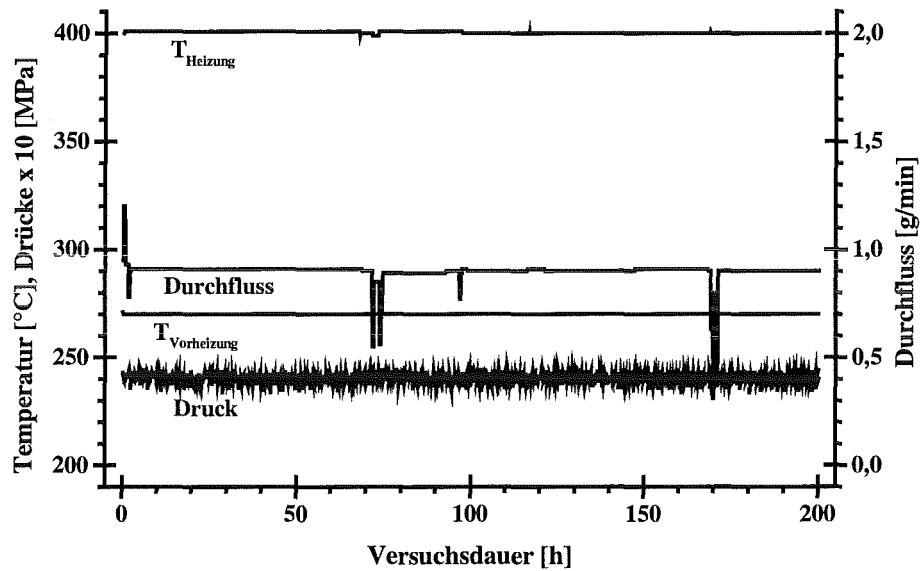


Abb. 9. Typischer Temperatur-, Druck- und Durchflussverlauf.

3.2.2 Versuchsdurchführung mit Coupons

Für die Couponversuche wurden Blechstücke (ca. $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$) aus Titan Grades 2, 7, 12 und β -C (Deutsche Titan GmbH, Robert Zapp Werkstofftechnik), sowie Tantal (SIHI Halberg) und Sintertitan aus Grade 5 (Frittenmaterial mit $5 \mu\text{m}$ Porenweite, Pressmetall Krebsöge GmbH) auf einer Trennschleifmaschine WOCO 50FU (Conrad Apparatebau) mit Korundtrennscheiben geschnitten. Danach wurden sie mit $1 \mu\text{m}$ Diamantpaste (siehe 3.3.2) auf einer Seite poliert. Anschliessend wurden sie in der in 3.1.2 beschriebenen Anlage mit den in Tabelle 3 aufgeführten Lösungen bei den angegebenen Bedingungen belastet. Grade 2 wurde ausgewählt, weil es im chemischen Apparatebau häufig verwendet wird, eine gute Korrosionsbeständigkeit in heissen, oxidierenden, sauren Medien hat und kommerziell leicht erhältlich ist. Grade 7 wurde ausgewählt, weil sich dieser Werkstoff in Nassoxidationsanlagen bei hohen Temperaturen und hohen Chloridfrachten sehr gut bewährt hat, z.B. in den WAOs von Hoffmann-LaRoche und Ciba Geigy in Grenzach. Ausserdem ist Grade 7 auch bei reduzierenden Bedingungen, z.B. bei Ausfall der Oxidationsmittelförderung zumindest für eine gewisse Zeit noch stabil. Grade 12 wurde ausgewählt, weil es neben seiner guten Korrosionsbeständigkeit in reduzierenden Medien eine preisgünstige Alternative zu Grade 7 darstellt. β -C wurde ausgewählt, weil seine mechanischen Festigkeitsdaten deutlich über denen der unlegierten Grades liegen, seine Korrosionsbeständigkeit aber etwa vergleichbar ist. Grade 5 schliesslich ist die am weitesten verbreitete Qualität und wurde vor allem deshalb geprüft, weil die Schwitzwand des 1998 am Institut in Betrieb genommenen gleichnamigen Reaktors eventuell aus einer Titanfritte bestehen sollte.

3.2.3 Versuchsdurchführung mit beschichteten Linern und Coupons

Da aus der Literatur bekannt war, dass der natürliche Oxidfilm auf Titan einen Schutz gegen Korrosionsangriffe bietet, wurde an zwei Linern und mehreren Coupons versucht, diesen künstlich zu verdicken [and64, bec77, dav80, hri97, luc65, mik95, pan87, pek72, sal90, sch81, vaq97]. Dazu wurde Titan Grade 2 nach dem Plasmocer[®]-Verfahren (anodische Funkenabscheidung aus wässrigen Elektrolyten) mit einer Impulsspannung ($f = 1.1$ kHz) beschichtet (PTS Jena), die Liner nur innen, die Coupons allseitig. Anodische Funkenabscheidung ist eine unkonventionelle plasmachemisch-elektrochemische Methode, um keramische Beschichtungen auf leitfähigen Metallen aufzubringen. Das Metall wird als Anode geschaltet, die Anodisierung erfolgt durch Anlegen eines elektrischen Feldes. Die Anodisierung ist die Vorstufe der anodischen Funkenabscheidung. In bestimmten Elektrolytsystemen können auf der Anode Sperrschichten aufgebaut werden. Eine Nachbehandlung wie z.B. Glühen ist nicht erforderlich. Anodische Funkenabscheidung erzeugt poröse Schichten. Die Poren stammen vom lokalen Schmelzen der Schicht während der plasmachemischen Reaktion. Anodengase und verdampfter Elektrolyt erreichen meist die Oberfläche, ausser wenn die Gasblasen einen geringen Innendruck haben oder die geschmolzene Schicht erstarrt. Die Porengrößen liegen um $0.5 \mu\text{m}$, die erzeugten Schichten sind bis zu $10 \mu\text{m}$ dick [sch97c, wir91]. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 4 aufgeführt. Zu den Beschichtungsparametern ist folgendes zu ergänzen: Durch Erhöhen der Badendspannung steigen Porosität, Schichtdicke und Funkenintensität an. Eine grössere Stromstärke bewirkt eine schlechtere Haftung bei grösserer Schichtdicke. Hauptziel der Beschichtung war die Abscheidung möglichst reiner TiO_2 -Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken. Phosphathaltige Elektrolyte wurden verdünnt, um den Phosphatgehalt der Schicht klein zu halten. Für die zweite Versuchsreihe (Proben 4 bis 8) wurde aus dem gleichen Grund statt des verdünnten phosphathaltigen ein silikathaltiger Elektrolyt verwandt. Auch wurde versucht, dünne, dichte und wenig poröse Schichten zu erzeugen: Geringe Badendspannungen im Bereich der beginnenden Funkenentladung (Vorfunkensbereich) führen zu dünnen Schichten. Kleine Stromstärken und damit geringe Stromdichten führen zum Aufbau dünner kristalliner Schichten. Generell ist die anodische Funkenabscheidung vor allem zur Verringerung von Heissgaskorrosion geeignet, weil durch die poröse oxidische Deckschicht die Diffusion korrosiver Gase an die empfindliche Metalloberfläche gehemmt wird. Für relativ kurze Zeiträume ist diese Technik durchaus erfolgreich angewandt worden, beispielsweise bei den Steurdüsen der Ariane 5. Ob ihre Schutzwirkung über längere Zeiträume anhält, sollte hier geklärt werden.

Tab. 4: Beschichtungsparameter für TiO₂-Schichten auf Ti-Coupons.

Ti-12 Coupon Nr.	Badend- spannung [V]	Strom- stärke [A]	Elektrolyt
1	180	0.5	Na ₂ EDTA 0.1 Mol/kg, Ti(OEt) ₄ 0,05 Mol/kg, 100 ml i-PrOH, 100 ml CH ₃ COCH ₂ COCH ₃ , 20 ml 25% NH ₃ (aq), 2 g NH ₄ OAc, H ₂ O dest.
2	180	0.2	
3	190	0.5	
4	180	1.0	
5	180	2.0	
6	190	1.0	
7	200	1.0	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 50% verdünnt
8	300	1.0	
9	300	1.0	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 75% verdünnt
10	400	1.0	
11	350	1.0	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 87.5% verdünnt
12	400	1.0	
12*	400	1.0	
13*	400	0.5	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 93.75% verdünnt

* = vor dem Beschichten poliert

Ti-14 Coupon Nr.	Badend- spannung [V]	Anfangs- / Endstrom- stärke [A]	Elektrolyt
1b	300	1/0.5	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 50% verdünnt
2b	300	1/0.1	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 75% verdünnt
3b	400	0.5/1	KH ₂ PO ₄ 0.5 Mol/kg, Na ₂ CO ₃ 0.5 Mol/kg, H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ 0.4 Mol/kg, 0.4 Mol 25% NH ₃ (aq), 93.75% verdünnt
4b	200	1/0	KH ₂ PO ₄ 20 g/l, Na ₂ CO ₃ 90g/l, 66 g/l Aminoethylaminopropyltrimethoxysilan, 25% NH ₃ (aq) 34 g/l, Wasser
5b	170	1/0	
6b	150	0.1/0	
7b	160	0.1/0	
8b	140	0.1/0	
9b	170	0.5/0.2	KH ₂ PO ₄ 100 g/l, CuOAc ₂ 80 g/l, K ₂ CrO ₄ 25 g/l, 100 ml 25% NH ₃ (aq), 130 ml 50% H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂ (aq), Zitronensäure 50 g/l, Wasser
10b	150	0.5/0.1	
11b	130	0.5/0.1	
12b	130	0.1/0	

Die Coupons der zweiten Serie wurden vor dem Beschichten alle poliert, da Nr. 13 den kleinsten Materialabtrag der ersten Serie gezeigt hatte. Die Beschichtungen der zweiten Serie wurden bei kleinen Spannungen und Strömen im Vorfunkensbereich durchgeführt, um dünne und dichte kristalline Schichten zu erreichen, was allerdings zu teils unbeschichteten Coupons führte. Die lichtmikroskopische Untersuchung der Blindproben zeigte, dass die oxidische Deckschicht nicht gleichmässig dick und vor allem nicht auf der ganzen Oberfläche vorhanden war. Daraus resultiert das Problem, Korrosionsphänomene ausschliesslich der Schutzwirkung der Deckschicht zuzuordnen, was im vorliegenden Fall nicht eindeutig möglich war. Die

Liner wurden innen mit mit 5 bzw. 3 μm dicken TiO_2 -Schichten versehen und jeweils 200 h lang bei 24 MPa und bis zu 425 °C mit 10 % H_2O_2 und 0.1 M HCl bzw. H_2SO_4 ausgelagert (Tabelle 3). Die Coupons wurden bei 360 °C und 25 MPa bis zu 97 h mit 20 % H_2O_2 und 0.2 M H_3PO_4 ausgelagert (Tabelle 3), weil bei diesen Bedingungen bei einem Liner aus Grade 2 in einem anderen Experiment (Ti-3) ein massiver Materialabtrag aufgetreten war.

3.3 Analytik

3.3.1 Mechanische Probenaufbereitung

Nach Auslagerung wurden die Proben ausgebaut, mit destilliertem Wasser und Ethanol gespült, im Ultraschallbad (Branson 2200 und 8200) gereinigt und anschliessend getrocknet. Danach wurden die Coupons gewogen (Sartorius Analysenwaage, Genauigkeit ± 0.0001 g). Zur licht- und elektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die Liner und Coupons auf einer Trennschleifmaschine WOCO 50FU (Conrad Apparatebau) mit Korundtrennscheiben unter Wasserkühlung querschnitten.

3.3.2 Metallographie und Lichtmikroskopie

Die geschnittenen Proben wurden mit einer Warmeinbettpresse (Struers Predopress) in Acrylharz eingebettet. Dadurch wurde an den Schnittkanten eine hohe Randschärfe erreicht. Danach wurden sie auf einer Poliermaschine mit Probenbeweger (Struers RotoPol - 22, RotoForce - 4) bei 150 Upm und 30 N Anpressdruck mit SiC-Schleifpapier Körnung #80 und #1000 (3 min) plangeschliffen. Nach Läppen auf einem Poliertuch mit 1 μm Diamantsuspension und entsprechendem Kühlschmiermittel (3 min) wurden sie mit 0.04 μm Siliziumdioxidpoliersuspension feinpoliert (30 min). Diese Präparationstechnik wurde in Blindversuchen für die hier verwendeten Werkstoffe optimiert, um in möglichst kurzer Zeit eine grosse Probenmenge (bis zu 25 Proben pro Experiment) für die Mikroskopie vorzubereiten.

Die lichtmikroskopische Untersuchung erfolgte mit einem Leica DM/RM - Auflichtmikroskop. Dabei wurde mit einem eingespiegelten Massstab die Restdicke des ursprünglich 500 μm dicken Liners bestimmt. Aus dem so gemessenen Abtrag wurde jeweils die Gewichtsänderung berechnet. Ferner wurde unter Annahme einer linearen Korrosionsgeschwindigkeit die jährliche Abtragsrate errechnet. Diese Extrapolation ist zwar nur eingeschränkt gültig, liefert aber bei unterschiedlichen Auslagerungszeiten vergleichbare Werte. Ausserdem ist sie eine in der Materialforschung weitverbreitete Masseinheit. Es gilt die Faustregel, dass bis zu 1.5 mm/a Abtrag unbedenklich sind.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM), energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalytik (EDX) und Röntgendiffraktometrie (XRD)

Um die in nichtleitendes Acrylharz eingebetteten Proben leitfähig zu machen wurden sie vor der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung gereinigt, getrocknet und im Vakuum mit Graphit bedampft (Carbon coater 208, Cressington) und mit Kupferband mit dem Probenhalter leitend verbunden. Die REM - Aufnahmen wurden auf einem DSM 982 Gemini (LEO) mit Sekundär - und Rückstreuelektronendetektor angefertigt. Die Röntgenspektroskopie erfolgte auf einem mit dem REM gekoppelten Link Isis Series 300 - System (Oxford) mit Germaniumdetektor. Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD = X-ray diffraction) mit $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung wurde an einem D 5000 Pulverdiffraktometer (Siemens) durchgeführt.

Das Rasterelektronenmikroskop tastet eine Oberfläche punktweise mit einem fokussierten Elektronenstrahl ab. Dabei können die eingestrahlenen Elektronen auf drei Wegen mit dem Probenmaterial wechselwirken:

- Die eingestrahlenen Elektronen schlagen Sekundärelektronen aus der Probe heraus.
- Die eingestrahlenen Elektronen werden zurückgestreut.
- Die eingestrahlenen Elektronen genügend hoher Energie bewirken innere Ionisation, was zur Emission elementspezifischer Röntgenstrahlung führt.

Alle drei Strahlungsarten können detektiert und zur Bildgebung benutzt werden, die Röntgenstrahlung wurde mit einem energiedispersiven hochreinen Germaniumdetektor aufgetrennt und quantifiziert.

Beim Röntgendiffraktometer wird der Gangunterschied von an verschiedenen Ebenen des Kristallgitters gebeugter Strahlung zur Erzeugung eines Beugungsmusters genutzt, aus dem Strukturdaten des Kristalls ermittelt werden können. Bei einer pulverförmigen Probe erfüllt immer ein Teil der Kristallite die Braggsche Interferenzbedingung, so dass durch Vergleichsspektren die untersuchte Verbindung identifiziert werden kann.

3.3.4 Analytik gelöster Korrosionsprodukte

Während der Auslagerung wurden mehrfach Proben der die Reaktoren durchströmenden Lösung genommen. Ihr Metallgehalt wurde durch Atomemissionsspektroskopie mit induktivgekoppeltem Plasma (ICP-AES auf Varian Liberty 150), die Konzentration von Anionen potentiometrisch (Metrohm 636) oder ionenchromatographisch (Metrohm Ion Chromatograph 690) bestimmt. Ferner wurde der pH - Wert gemessen.

Bei ICP-AES werden wässrige Lösungen von Metallionen bei sehr hoher Temperatur in einem Argonplasma atomisiert und ionisiert. Durch Kalibrieren mit Referenzlösungen kann das Metall nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ erfasst werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Titan

4.1.1 Experimente in salzsauren Lösungen

4.1.1.1 Experimente mit Linern

In salzsaurer hydrothormaler Lösung trat bis 360 °C keine Korrosion auf, darüber stieg die Abtragsrate bis 600 °C auf 3 mm/a an (Abb. 10).

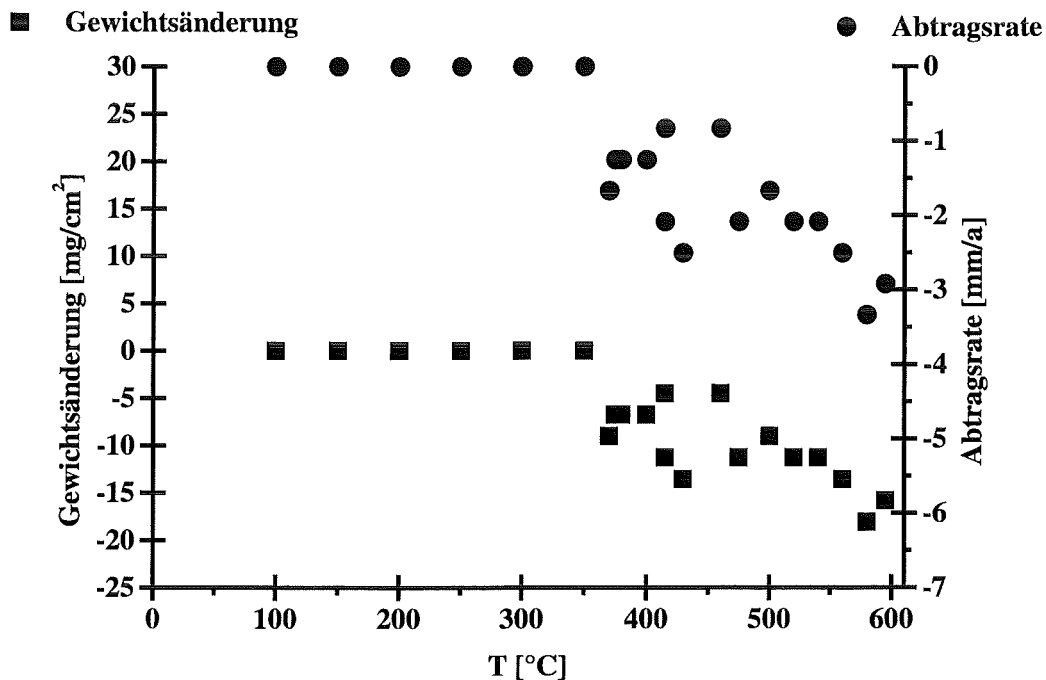


Abb. 10. Gewichtsänderung und Abtragsrate eines Titanliners (Grade 2) als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg HCl und 1.5 mol/kg O₂ bei 27.1 MPa nach 105 h.

Es wurden auf der Probenoberfläche mit EDX keine anderen Elemente als Titan oder Sauerstoff gefunden. Letztere lagen bei 300 °C im Verhältnis von ca. 2:3, bei 600 °C im Verhältnis von ca. 1:2 vor (33.5 % Ti, 66.5 % O), was auf das Vorkommen von TiO₂ schliessen lässt [gme51]. Dies wird auch durch die Arbeit von Yoshimura gestützt, der durch hydrothermale Oxidation von Titanpulver Rutil synthetisiert [yos85]. Rutil ist die bei allen Temperaturen gegenüber Anatas und Brookit stabile TiO₂-Modifikation (Abb. 11) [cha85].

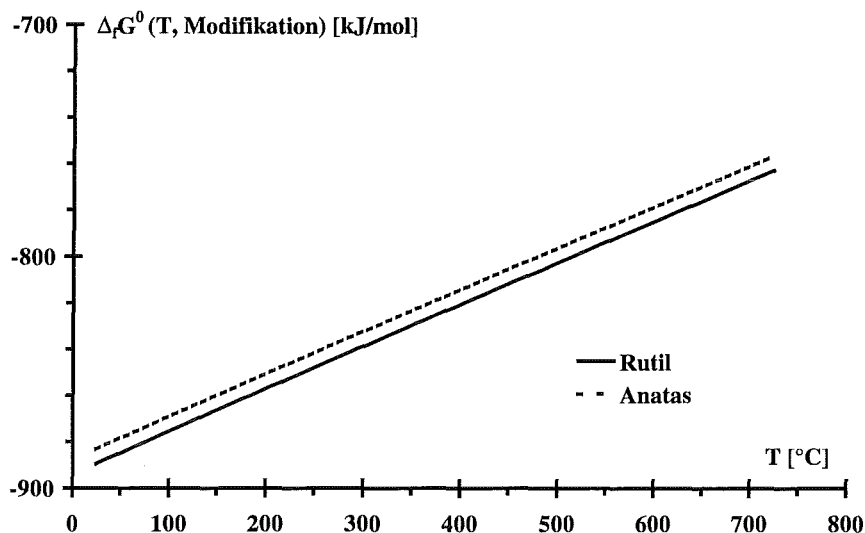


Abb. 11. Thermodynamische Stabilität von Rutil und Anatas als Funktion der Temperatur [cha85].

Die beobachtete Korrosionsart oberhalb 360 °C war Flächenabtrag (Abb. 12).

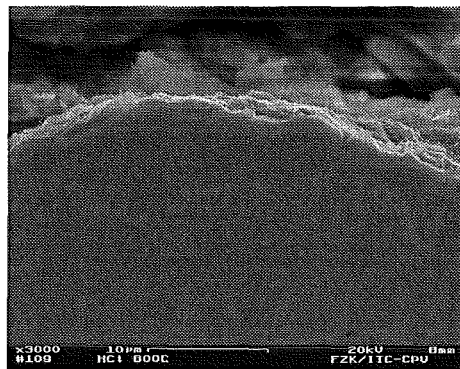


Abb. 12. Flächenabtrag bei einem Titanliner (Grade 2) nach 105 h in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg HCl und 1.5 mol/kg O₂ bei 27.1 MPa und 600 °C.

Das weitgehende Fehlen von Literaturdaten über die Löslichkeit von Titan und seinen Oxiden unter diesen Bedingungen erschwert eine Interpretation. Faizullin und Baitulov schreiben die Oxidfilmbildung einer schneller als die Auflösung des Oxids verlaufenden Titanoxidation zu, auch dies weist auf Flächenabtrag hin [fai66]. Levin fand bei 450 °C und 27.6 MPa eine Löslichkeit von < 0.1 ppm für TiO₂ [lev64]. Der hier gemessene Gehalt von 0.7 ppm Titan - als gelbes Peroxotitanyl kation [Ti(O₂)OH]⁺ - im Effluent liegt zumindest in der gleichen Größenordnung; des höheren Gewichtsverlusts bei noch höheren Temperaturen wegen ist dieser Wert jedoch erklärbar. Da bis zur kritischen Temperatur der Lösung keine Korrosion auftrat, muss der Gewichtsverlust auf die erhöhte Löslichkeit des das Basismetall schützenden

Oxidfilms im überkritischen, unpolaren Fluid zurückzuführen sein. Titan kann also in salzsaurer Lösung bis zur kritischen Temperatur des Wassers als Reaktorwerkstoff verwendet werden, da erst oberhalb Korrosion auftritt. Daher bietet sich für die Reaktorkonstruktion folgende Variante an: Im unterkritischen Bereich (Vorwärmer und Kühler), wo Nickelbasislegierungen durchweg schlecht abschneiden, sollte ein Liner aus Titan angebracht werden. Im überkritischen Bereich kann wie bisher eine Legierung auf Nickelbasis zum Einsatz kommen, da dort deren Abtrag gering ist. So kann die Standzeit eines SCWO-Reaktors deutlich erhöht werden.

4.1.1.2 Experimente mit Coupons

Die Coupons der vier untersuchten Legierungen zeigten bei 360 °C minimale Gewichtsänderungen von 0,2 bis -0,6 mg/cm² (Abb. 13). Hinsichtlich der Korrosionskinetik ist kein Trend erkennbar.

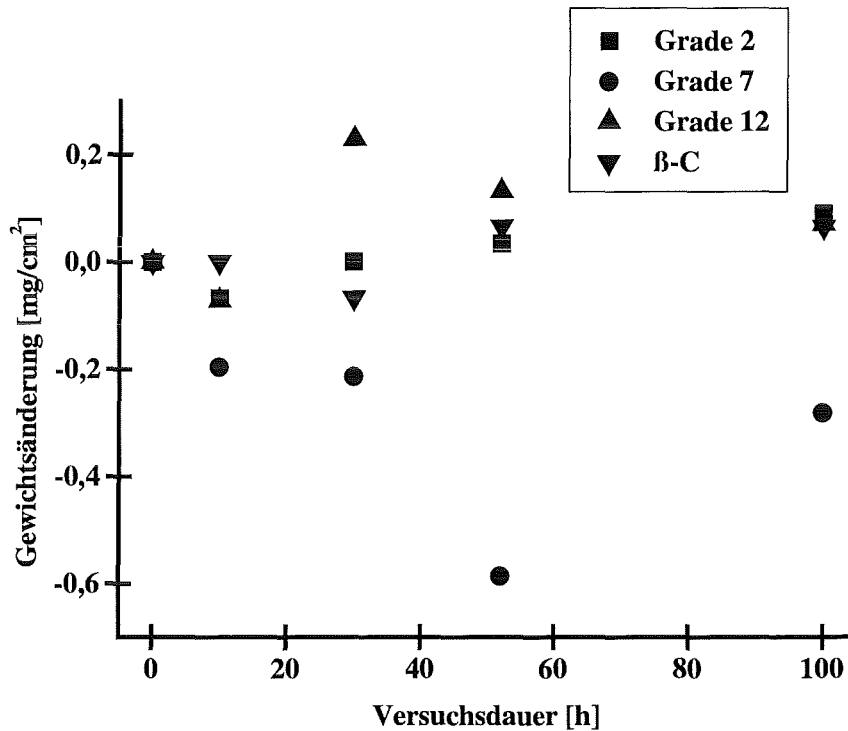


Abb. 13. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0,2 mol/kg HCl und 3 mol/kg O₂ bei 360 °C und 23,2 MPa.

Bei 425 °C trat nach 200 h eine Gewichtszunahme von 0,6 bzw. 1 mg/cm² bei den Grades 2 und 7 auf (Abb. 14). Grade 12 und β-C blieben nahezu unverändert, Grade 2 zeigt bei 200 h einen deutlichen, Grade 7 einen steilen Anstieg.

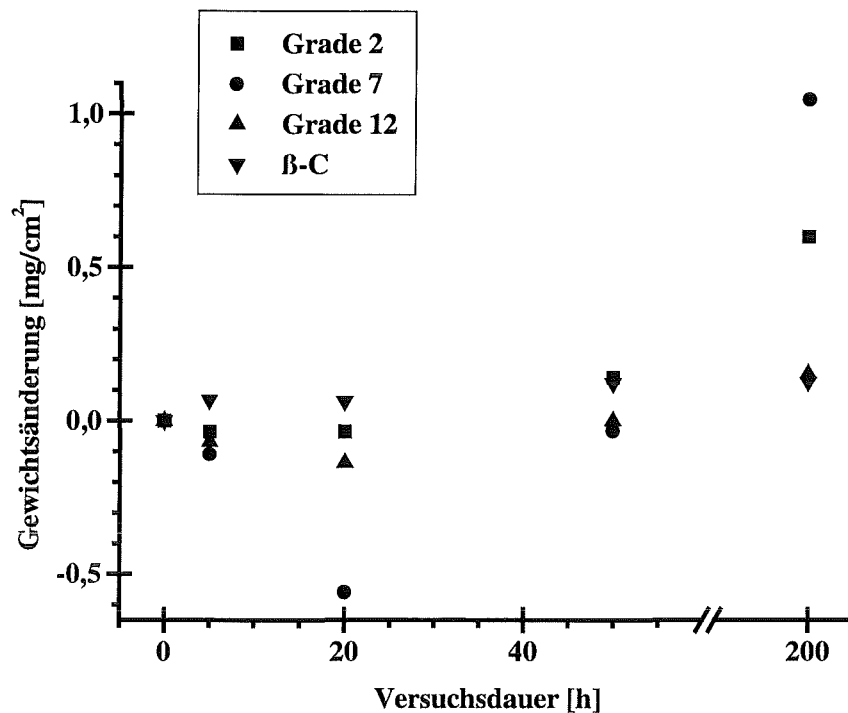


Abb. 14. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg HCl und 1.5 mol/kg O₂ bei 425 °C und 24.2 MPa.

D'Arcy fand unter ähnlichen Bedingungen Gewichtsänderungen von -0.2 bis -0.3 mg/cm³, unterhalb 450 °C traten allerdings Gewichtsänderungen von -150 bis -200 mg/cm³ auf [dar96]. Die hier gemessenen Korrosionsraten sind aber so gering, dass bereits kleine Ereignisse grosse Änderungen auslösen. So kann bereits das Auflösen eines einzelnen Kornes die an sich kleine Gewichtsänderung wesentlich erhöhen. Die Literatur zur Oxidationskinetik von Titan ist äusserst uneinheitlich: Kofstad und Hauffe fanden im hier untersuchten Temperaturbereich sowohl lineare, als auch parabolische, kubische und logarithmische Zeitgesetze [kof56]. Mögliche Faktoren, die die Korrosionsrate beeinflussen, sind einerseits die Oxidation von Ti-Metall zu TiO₂, was zu einer Gewichtszunahme führt, und andererseits das Auflösen von TiO₂, was eine Gewichtsabnahme verursacht. Diese beiden Faktoren sind in ihren Auswirkungen gegenläufig. Daher ist es schwierig, eine quantitative Aussage über die hier beobachtete Kinetik zu treffen. Grade 7 kann für den Einsatz in salzsaurer Lösung nicht empfohlen werden, alle anderen Grades sind von den Korrosionsraten her unbedenklich. Am ehesten wäre an die Verwendung von Grade 2 zu denken, wie dies auch die Versuche mit Linern aus diesem Material gezeigt haben.

4.1.2 Experimente in schwefelsauren Lösungen

4.1.2.1 Experimente mit Linern

In schwefelsaurer Lösung traten bis 400 °C nach 65 bis 135 h mässige Gewichtsverluste von bis zu 50 mg/cm² auf. Oberhalb 400 °C trat reproduzierbar massiver Flächenabtrag auf, der zu völliger Auflösung des Liners führte (Abb. 15 bis 20). Foroulis fand bereits bei 93 °C Abtragsraten von bis zu 68 mm/a; Golden, Lane und Acherman bei 100 °C um 7 mm/a und Bishop bei 190 bis 250 °C ~2.5 mm/a [bis63, for88, gol52].

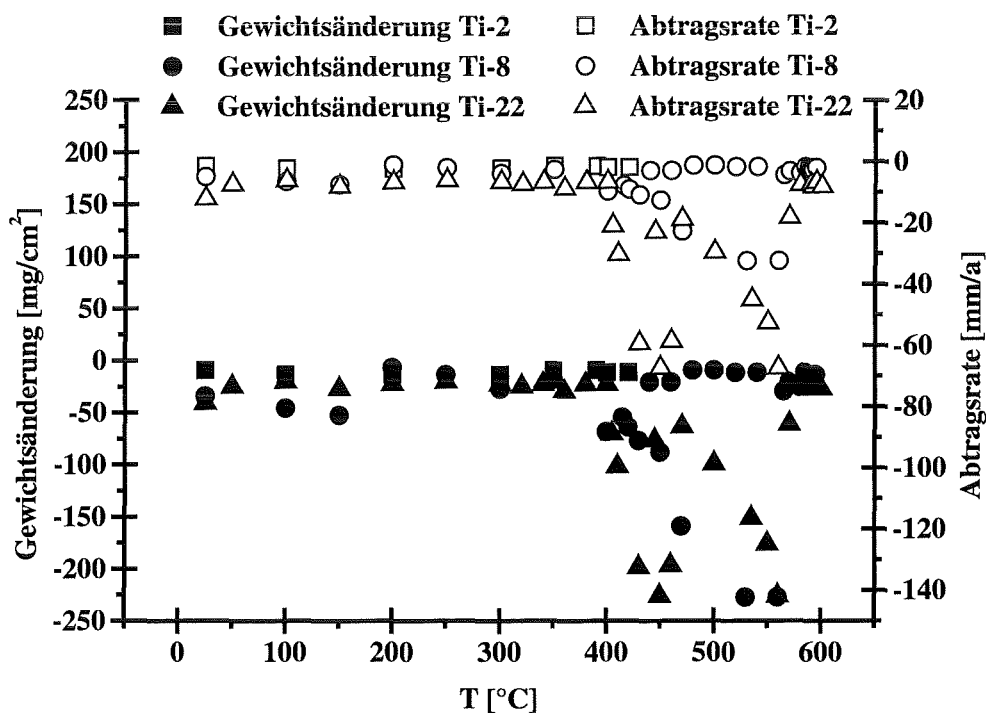


Abb. 15. Gewichtsänderung von Titanlinern (Grade 2) als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung von 0.1 und 0.2 mol/kg H₂SO₄, sowie 1.5 und 3 mol/kg O₂ bei 23.8 bis 27.1 MPa nach 65 bis 135 h.

Ebenso wie in salzsaurer Lösung wurden auch hier auf der Probenoberfläche mit EDX keine anderen Elemente als Titan oder Sauerstoff gefunden; insbesondere wurde kein Schwefel in die Oxidschicht eingebaut, vgl. auch Wang, Wang und Liu [wan97]. Bei 300 °C traten Ti und O im Verhältnis ~1:2, bei 470 und 600 °C im Verhältnis ~3:7 auf, was sich durch die Bildung einer TiO₂-Schutzschicht erklären lässt. Auch Marsh und Gorse beobachteten bei längerer anodischer Oxidation von Ti in 0.5 mol/kg H₂SO₄ die Bildung von amorphem TiO₂ [mar98].

Die beobachtete Korrosionsart oberhalb von etwa 400 °C war hier ebenfalls ausschliesslich Flächenabtrag. Bei dem Experiment mit einer Maximaltemperatur von 425 °C wurden im Effluent 1.1 ppm Titan, bei denen mit maximal 600 °C 18.3 ppm Titan gefunden, was mit den Befunden in salzsaurer Lösung übereinstimmt. Auch hier muss der Gewichtsverlust oberhalb der kritischen Temperatur auf die grössere Löslichkeit des schützenden Oxidfilms im überkritischen Fluid zurückgeführt werden (vgl. 4.1.1). Wegen der völligen Auflösung des Liners korrodierte das darunterliegende Hüllrohr rasch (Abb. 17-19), so dass im Effluent, wie bei Kritzer, bis zu 270 ppm Nickel, 41 ppm Molybdän und 59 ppm Chrom gefunden wurden [kri98].

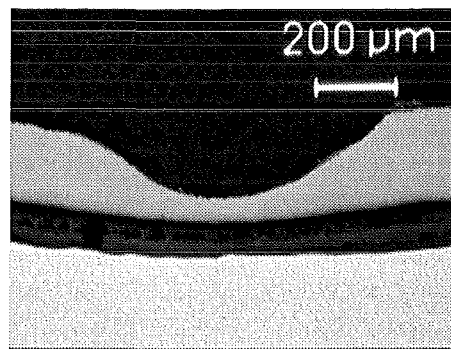


Abb. 16. 440 µm Flächenabtrag bei 430 °C nach 65 h in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_2SO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 24.8 MPa.

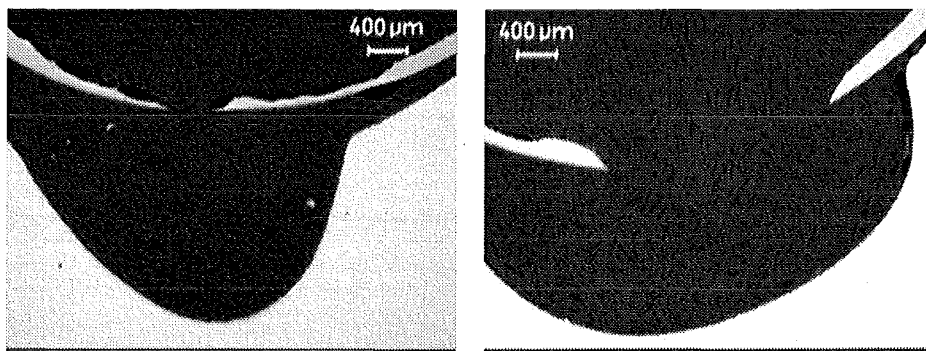


Abb. 17. Vollständig aufgelöster Liner bei 450 °C nach 65 h in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_2SO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 24.8 MPa.

Das drucktragende Inconelrohr (jeweils unten) zeigt deutlich massive Muldenkorrosion.

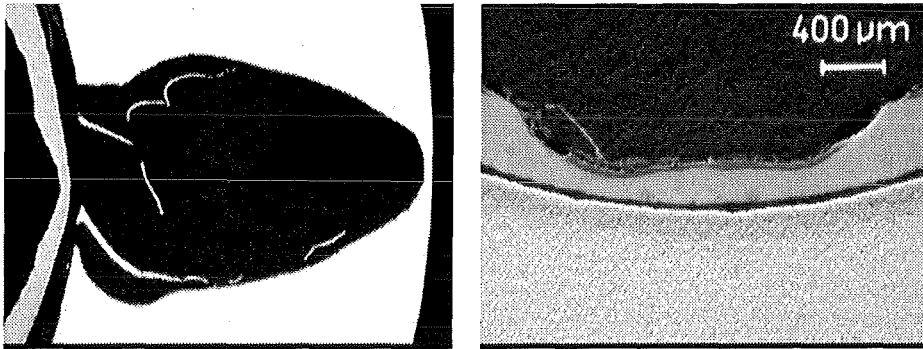


Abb. 18. 435 (links) und 350 μm (rechts) Flächenabtrag bei 460 und 470 $^{\circ}\text{C}$ nach 65 und 135 h in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_2SO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 24.8 und 27.1 MPa. Bei 460 $^{\circ}\text{C}$ (links) erlitt das Hüllrohr starken Lochfrass, was zur Leckage des Reaktors führte.

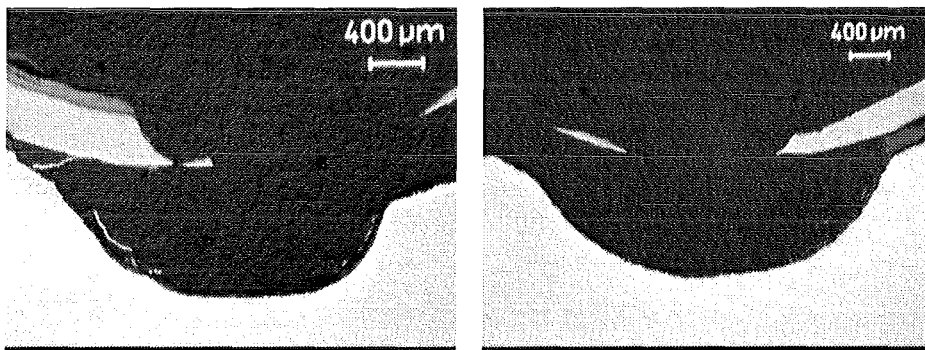


Abb. 19. Vollständig aufgelöster Liner bei 530 $^{\circ}\text{C}$ nach 135 h in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_2SO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 27.1 MPa.

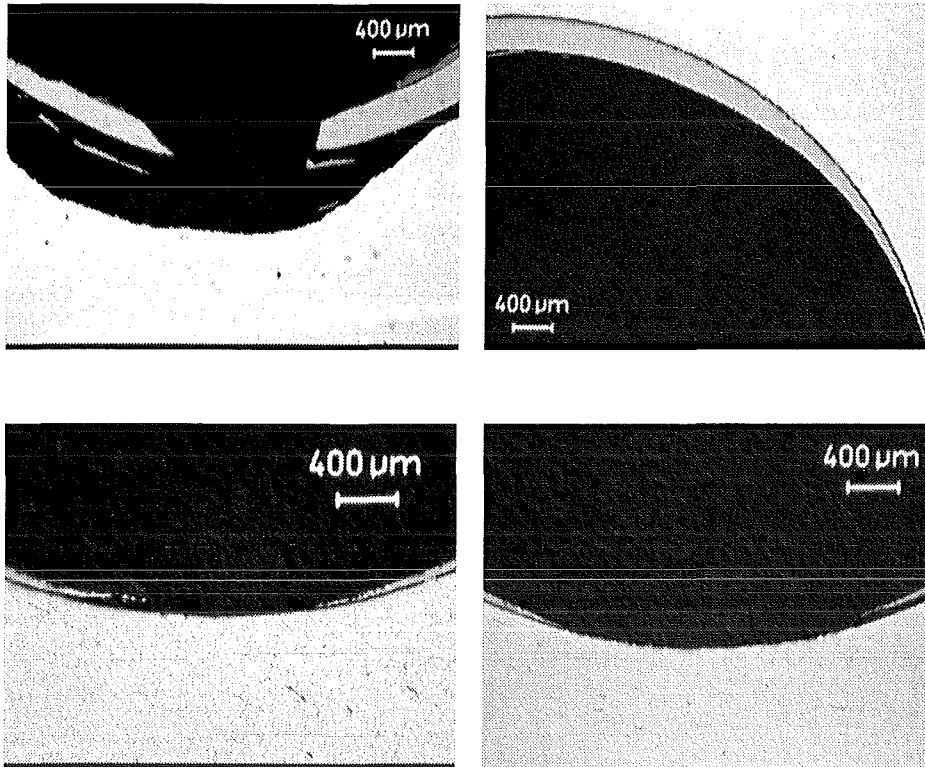


Abb. 20. Vollständig aufgelöster Liner bei 560 °C nach 65 h in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H₂SO₄ und 3 mol/kg O₂ bei 24.8 MPa.

Wie auch für salzsaure Lösungen bietet sich anhand dieser Daten ein Einsatz von Titanlinern in den nahekritischen Temperaturzonen von SCWO-Reaktoren an. Die Korrosionsfestigkeit ist etwas geringer als in salzsauren Medien, liegt aber immer noch eine Grössenordnung über der der bisher eingesetzten Nickelbasislegierungen wie Inconel 625. Durch das Fehlen lokaler Korrosionsphänomene wird auch der Einsatz von Titan begünstigt, weil Abtragsraten dadurch berechenbar werden. Beim Auftreten lokaler Korrosion könnte beispielsweise ein Spannungsriss bei ansonsten geringem Flächenabtrag zu unvorhersehbarem katastrophalen Versagen des Materials führen.

Bei Temperaturen über 400 °C muss vom Gebrauch von Titan dringend abgeraten werden, da das Material hier einen zu hohen Flächenabtrag aufweist.

4.1.2.2 Experimente mit Coupons

Die Coupons der vier untersuchten Legierungen zeigten bei 360 °C nach 87.5 h Gewichtsänderungen von +1.4 bis -0.1 mg/cm² (Abb. 21). Bei 425 °C trat nach 200 h eine Gewichtszunahme von +0.3 bis 0.7 mg/cm² auf (Abb. 22). Die Grades 2 und 7 zeigten bei 360 °C grössere, bei 425 °C kleinere Gewichtsänderungen als Grade 12 und β-C. Bei 360 °C zeigte einzig Grade 2 eine mit der Zeit deutlich steigende Gewichtszunahme, bei 425 °C zeigte Grade 12 im Vergleich mit den anderen drei untersuchten Legierungen die grösste Gewichtszunahme. Aus der beobachteten Gewichtszunahme muss auf ein Wachstum des Oxidfilms geschlossen werden, dass schneller als ein eventueller Abtrag des Basismetalls verläuft. Da TiO₂ ein Anionenleiter ist, wächst also der Oxidfilm an der inneren Phasengrenze Metall/Oxid [pet96c]. Dies ermöglicht die Verwendung von Titan bis zu Temperaturen von etwa 425 °C, da wachsende Oxidfilme nicht zu einem schnellen Durchkorrodieren führen. Oberhalb dieser Temperatur sollte auf Titan verzichtet werden, da Experimente mit Linern eine vollständige Auflösung des Materials gezeigt hatten. Auch in schwefelsauren Medien sollte auf Grade 2 zurückgegriffen werden, da Korrosionsbeständigkeit, kommerzielle Verfügbarkeit und Preis in einem guten Verhältnis zueinander stehen.

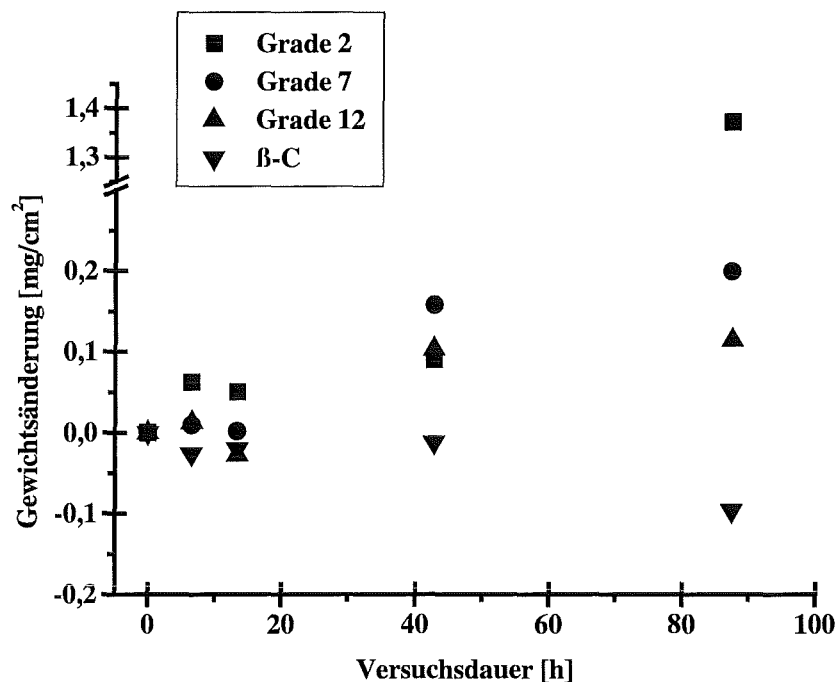


Abb. 21. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H₂SO₄ und 3 mol/kg O₂ bei 360 °C und 23.8 MPa.

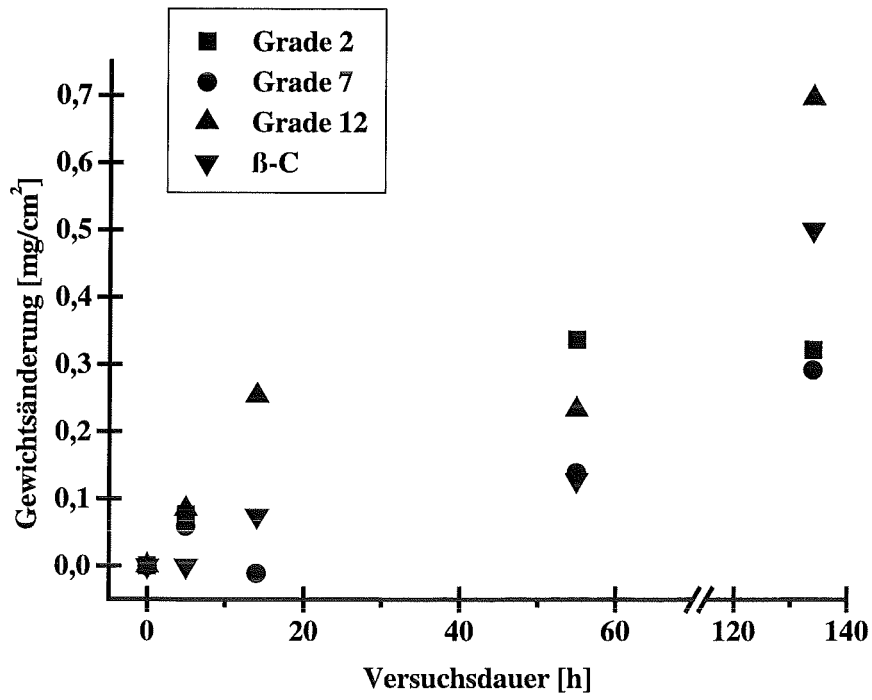


Abb. 22. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg H₂SO₄ und 1.5 mol/kg O₂ bei 425 °C und 24.5 MPa.

4.1.3 Experimente in phosphorsauren Lösungen

4.1.3.1 Experimente mit Linern

In phosphorsäurehaltiger hydrothormaler Lösung trat bis 350 °C wenig Korrosion auf (< 7 mm/a), darüber stieg die Abtragsrate bis 450 °C auf bis zu 13 mm/a an, bis 600°C ging sie wieder auf maximal 5 mm/a zurück (vgl. Abb. 23 und 24). Nach Singh ist Titan in H₃PO₄ schon bei negativem Potential passiviert; weiterhin fand Kreysa, dass Oxidationsmittel die Korrosion von Titan in kochender H₃PO₄ verringern [kre93, sin94].

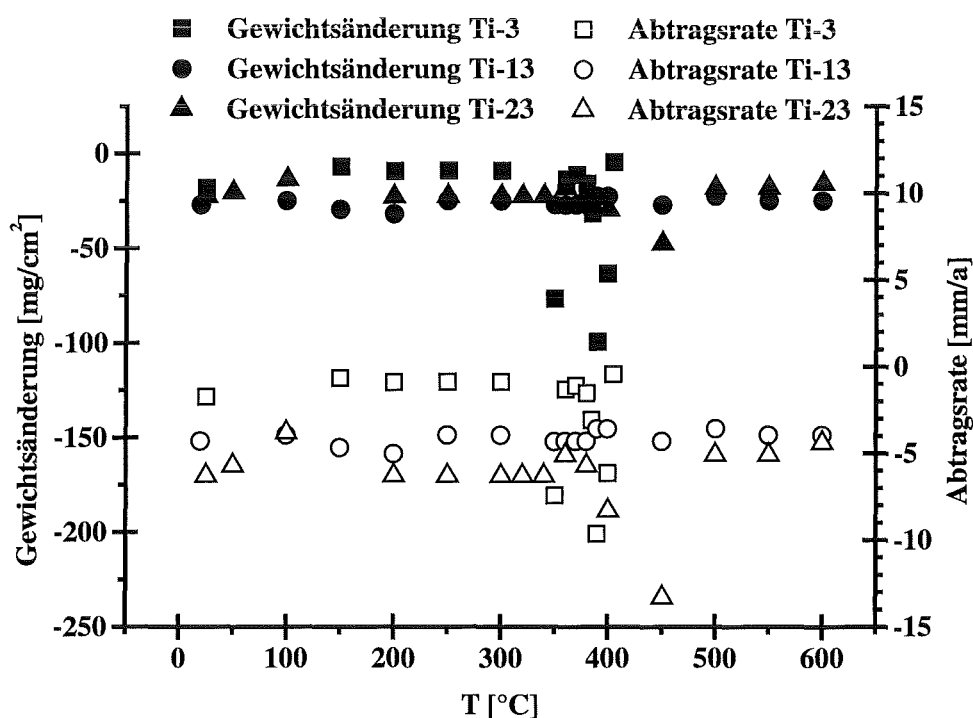


Abb. 23. Gewichtsänderung von Titanlinern (Grade 2) als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung von 0.1 bis 0.2 mol/kg H₃PO₄ und 1.5 bis 3 mol/kg O₂ bei 24 bis 28 MPa nach 69 bis 200 h.

Es wurden auf der Probenoberfläche mit EDX keine anderen Elemente als Titan, Phosphor oder Sauerstoff gefunden, allerdings immer nur wenig Phosphor. Ausschliesslich Ti und O lagen bei 300 °C im Verhältnis von 3:7 vor; bei 600 °C zusätzlich wenig Phosphor im Verhältnis Ti:P:O=2.6:0.4:7, was auch hier auf das Vorkommen von Titanoxiden wie TiO₂ schliessen lässt. Auch in phosphorsaurer Lösung trat ausschliesslich Flächenabtrag auf. Im Effluent wurden 1.5 bis 2.8 ppm Titan gefunden.

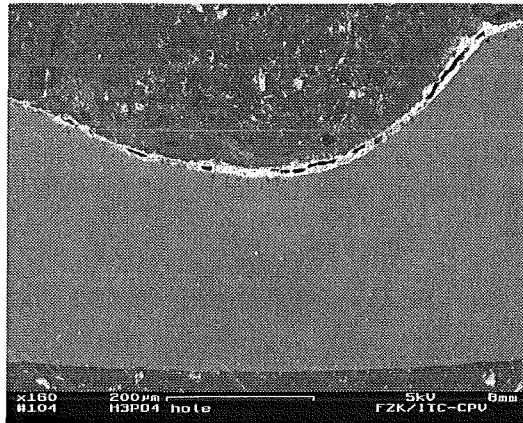


Abb. 24. 220 µm Abtrag an einem Titanliner (Grade 2) nach 200 h in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg H₃PO₄ und 1.5 mol/kg O₂ bei 24 MPa und 390 °C .

Bis zu einer Temperatur von 350 °C bewegen sich die Korrosionsraten auf einem noch niedrigen Niveau. Um den kritischen Punkt des Wassers herum muss auf den Einsatz von Titan in phosphorsauren Medien verzichtet werden; die Abtragsraten sind zu hoch. Erst im deutlich Überkritischen kann eventuell die Verwendung als Reaktormaterial wieder erwogen werden, falls nicht die billigeren und in diesem Medium bei hohen Temperaturen ähnlich korrosionsfesten Nickellegierungen bevorzugt werden.

4.1.3.2 Experimente mit Coupons

Die Coupons der vier untersuchten Legierungen zeigten bei 360 °C nach bis zu 100 h Auslagerung Gewichtsänderungen von +6 bis -35 mg/cm² (Abb. 25). Grade 7 blieb nahezu unverändert, β-C zeigte nach 100 h einen massiven Gewichtsverlust von 35 mg/cm² und der Legierungsbestandteil Molybdän wurde im Effluent gefunden (7.5 ppm). Bei 425 °C trat nach 100 h eine Gewichtszunahme von 4 bis 11 mg/cm² auf (Abb. 26). Einzig β-C verlor 5 mg/cm² (4.3 ppm Mo im Effluent). Kritzer fand bei Experimenten mit einer molybdänhaltigen Nickelbasislegierung unter ähnlichen Bedingungen sogar bis zu 60 ppm Mo im Effluent, der Molybdängehalt der dort untersuchten Legierung war allerdings deutlich höher [kri98].

Von der Verwendung von Titan sollte im untersuchten Temperaturbereich Abstand genommen werden, da - gleich welche Legierung - zu hohe Gewichtsänderungen auftraten.

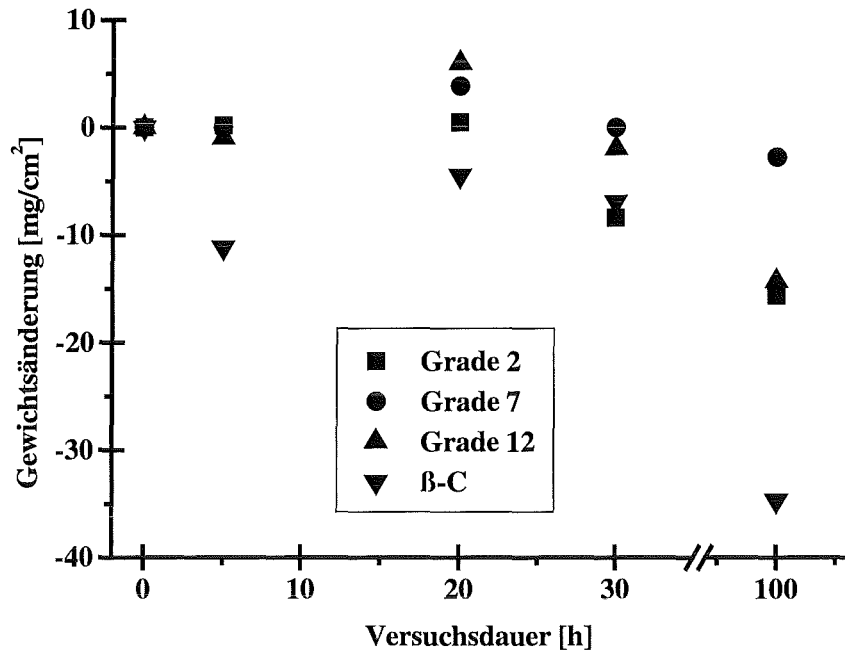


Abb. 25. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_3PO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.8 MPa.

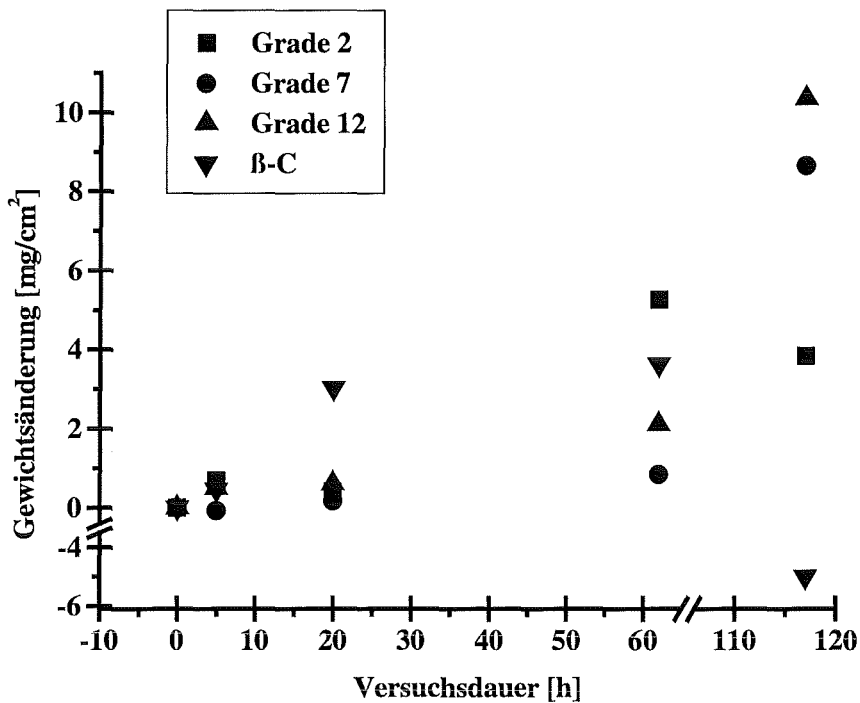


Abb. 26. Gewichtsänderung von Titancoupons als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg H_3PO_4 und 1.5 mol/kg O_2 bei 425 °C und 24.6 MPa.

4.1.4 Experimente mit Sintertitan

Screeningtests mit Fritten aus Sintertitan Grade 5 für den 1998 in Betrieb genommenen Schwitzwandreaktor des Instituts ergaben, dass mit der gewählten Reaktorkonfiguration keine sinnvolle Beurteilung des Korrosionsverhaltens als Frittenmaterial möglich war, da die Probe hier nur um- und nicht durchströmt wurde. Dadurch lagerten sich Korrosionsprodukte im Porenraum der Fritte ab, der mittlere Porendurchmesser wurde durch Materialauflösung vergrößert. Eine qualitative Aussage war dennoch möglich: Der Korrosionsangriff nimmt in der Reihe Chlorid - Sulfat - Phosphat zu.

4.1.5 Experimente in Salzlösungen

In chlorid-, sulfat- und phosphathaltiger neutraler hydrothermaler Lösung traten bis 350 °C Korrosionsraten von 1.5 bis 2.7 mm/a auf (vgl. Abb. 27 und D'Arcys Messwert von 1.67 mm/a in 171 ppm NaCl bei 27.6 MPa und 450 °C [dar96]).

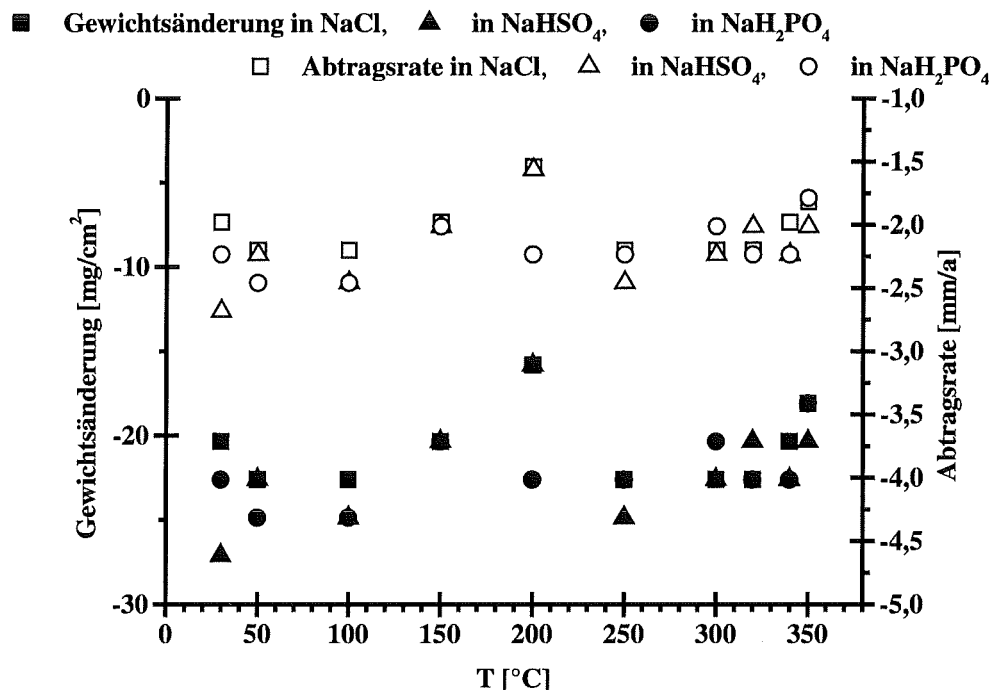


Abb. 27. Gewichtsänderung von Titanlinern (Grade 2) als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg Salz und 1.5 mol/kg O₂ bei 24.6 bis 25 MPa nach 172 bis 199 h.

Im Vergleich zu den Experimenten in den entsprechenden sauren Lösungen liegen die Abtragsraten hier ausser in phosphathaltigem Medium in der gleichen Grössenordnung; in H_3PO_4 war der berechnete Abtrag deutlich grösser, nämlich 7.4 mm/a bei 350 °C.

Auch hier wurde ausschliesslich Flächenabtrag beobachtet, vgl. auch Roy, Fleming und Lum, wo in 5 bis 10 % NaCl bei pH 2 bis 11 und 50 bis 90 °C ebenfalls keine lokale Korrosion auftrat [roy98]. Oettinger und Fontana empfehlen Titan jenseits von 1000 ppm Cl^- , da es in Ihren Experimenten bis 80000 ppm NaCl und 300 °C stabil war [oet76]. Eine Erklärung dafür ist die von Lee berechnete Stabilität von TiO_2 oberhalb von 150 °C bei neutralem pH (Abb. 28) [lee81].

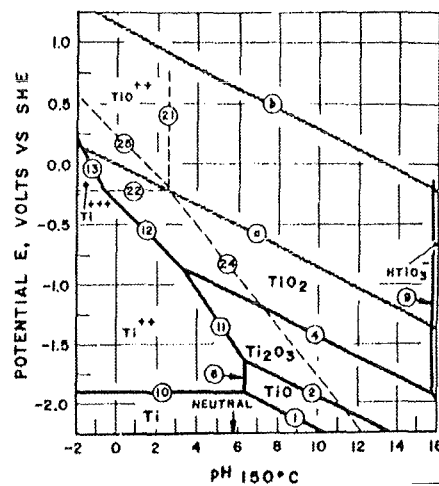


Abb. 28. Berechnetes Potential-pH-Diagramm für das System Ti- H_2O bei 150 °C nach [lee81].

Gestützt werden diese Berechnungen durch die folgenden Experimente:

Ambrose und Kruger fanden, dass die erste Monolage Oxid auf frischen Titanoberflächen bereits nach 40 ms vollständig ist [amb72]. Zhang und Vereecken finden für Grade 5 in 3.5 % NaCl nach 10 ms eine komplette Oxidschicht und eine hohe Repassivierungsgeschwindigkeit in wässriger Lösung [zha89].

Nach Posey und Bohlmann liegt das Korrosionspotential von Titan in Chloridlösungen bei 350 °C bei +1.2 V [pos67]. Koizumi und Furuya bestimmten das kritische Lochfrasspotential von Titan in 0.53 normaler Kochsalzlösung von 0 bis 250 °C und fanden oberhalb von 130 °C +2 V, bei 200 °C und pH 1 bis 7 +1.3 bis +1.5 V, bei pH 3 mit von 0.05 auf 1.1 normal ansteigender Chloridkonzentration +1.6 bis +1.4 V. Sie stellten weiterhin eine inhibierende Wirkung von Sulfat und Phosphat fest, ausserdem verschiebt Sauerstoff das Korrosionspotential um +0.4 V [koi73]. Bannard fand in Chloridlösung ein Durchbruchpotential von 10 bis

15 V, Hoar und Mears in verdünnter Kochsalzlösung ein Durchbruchpotential von 6 bis 30 V [ban76, hoa66].

Im Effluent wurden hier in NaCl 0.03 ppm, in NaH₂PO₄ 0.04 ppm und in NaHSO₄ 2.7 ppm Titan gefunden. Das ist im Falle der chlorid- und phosphathaltigen Lösung nur ein Zehntel der im Sauren gemessenen Menge, in sulfathaltigem Medium genauso viel wie im Sauren.

Es wurden auf der Probenoberfläche mit EDX keine anderen Elemente als Titan oder Sauerstoff gefunden. Letztere lagen bei 300 °C im Verhältnis von 1:2 vor (30-32 % Ti, 66-70 % O).

Die im Vergleich zu sauren Lösungen bessere Korrosionsbeständigkeit kann auf die schnellere Passivierung des Titans in der Reihenfolge Na₂SO₄ > HCl > H₃PO₄ > H₂SO₄ zurückgeführt werden; speziell in sulfathaltigen Lösungen wurde dies über einen weiten pH-Bereich von 1 bis 13 bestätigt [gad90, maz88].

Da in neutralen Lösungen auch die Korrosion der 'Konkurrenzwerkstoffe' stark zurückgeht, wird man für Anwendungen im mittleren pH-Bereich, eventuell auch nach vorheriger Neutralisation - wenn man das Salzproblem apparativ umgehen kann - auf diese zurückgreifen.

4.2 Beschichtetes Titan

4.2.1 Experimente in salz- und schwefelsauren Lösungen

Die nach Auslagerung der Liner gemessenen Gewichtsänderungen sind in Abbildung 29 dargestellt.

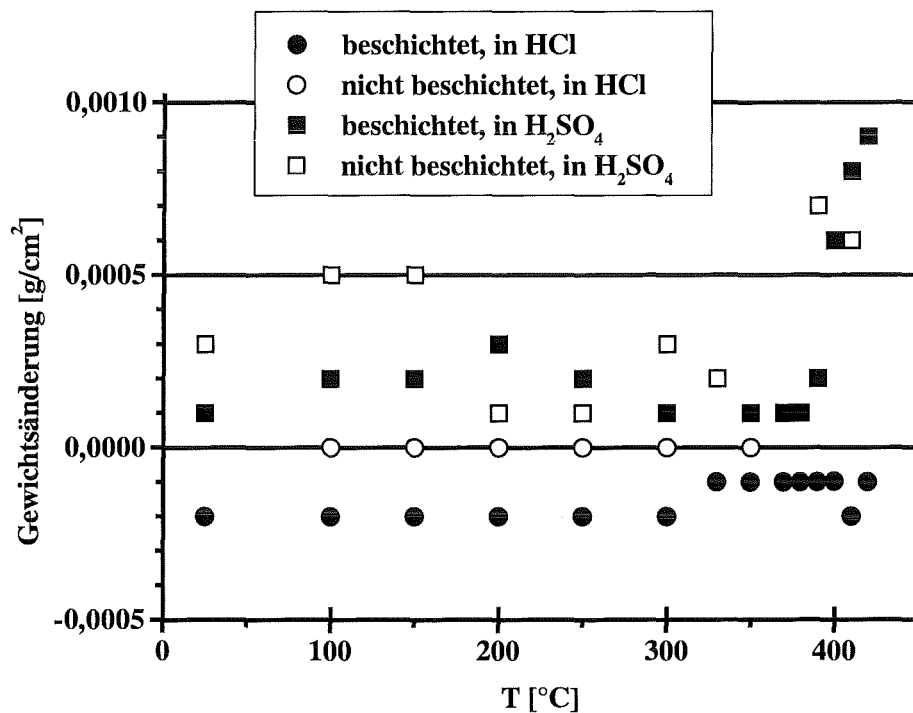


Abb. 29. Gewichtsänderung beschichteter und unbeschichteter Liner als Funktion der Temperatur in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg HCl oder H₂SO₄ und 1.5 mol/kg O₂ nach 200 h bei 24 MPa.

Der unbeschichtete Liner zeigte in salzsaurer Lösung etwas niedrigere Abtragsraten als der beschichtete, in schwefelsaurer Lösung waren die Abtragsraten ähnlich.

4.2.2 Experimente in phosphorsauren Lösungen

Die nach Auslagerung der Coupons gemessenen Gewichtsänderungen sind in Abbildung 30 bis 33 dargestellt:

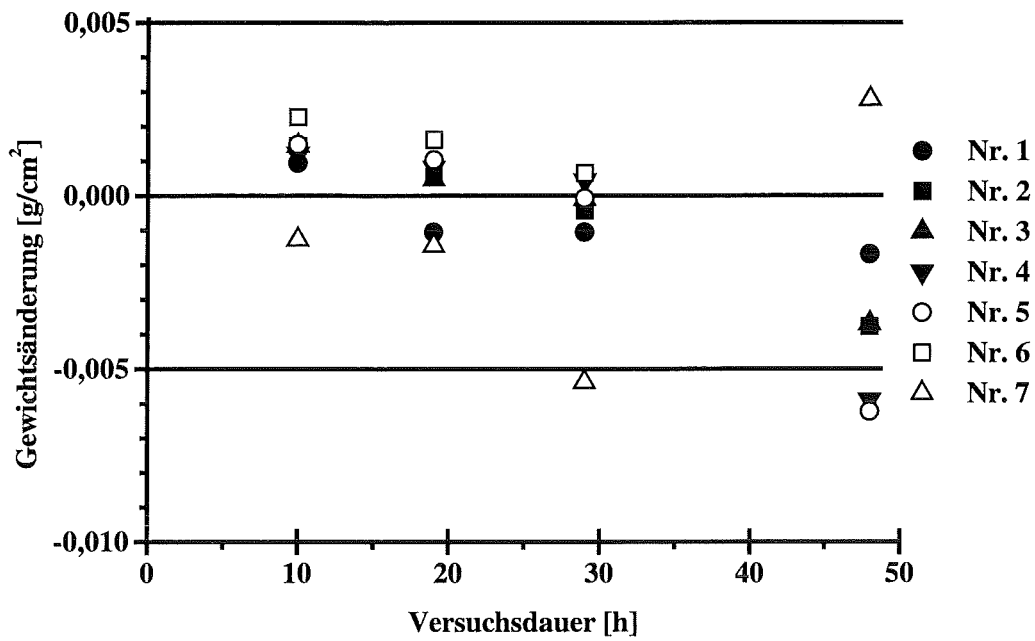


Abb. 30. Gewichtsänderung der ersten Couponserie (Coupons 1 bis 7) als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_3PO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.2 MPa.

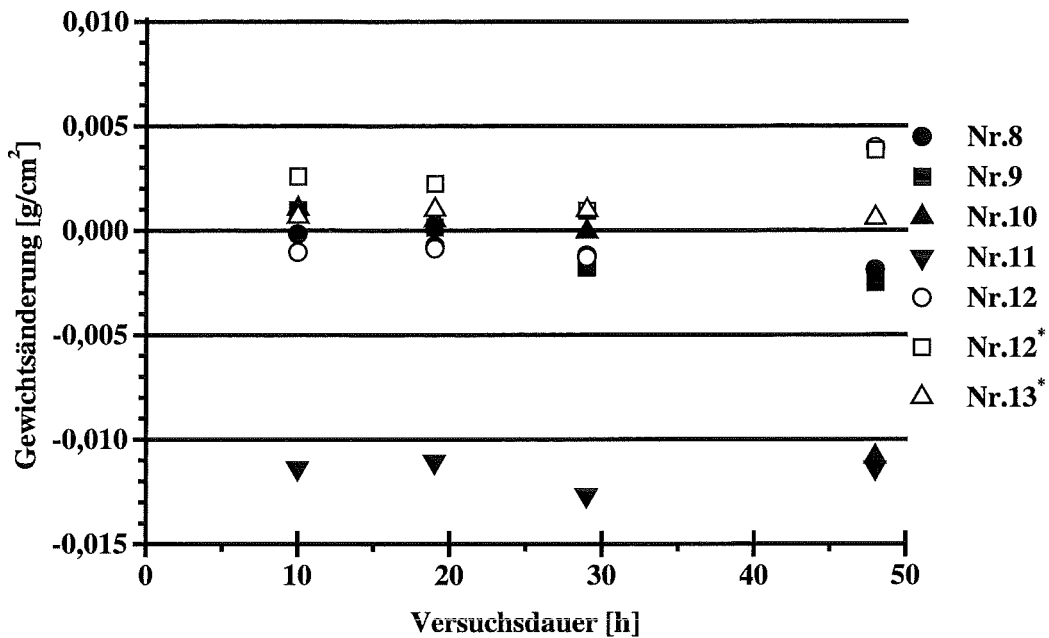


Abb. 31. Gewichtsänderung der ersten Couponserie (Coupons 8 bis 13*) als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_3PO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.2 MPa.

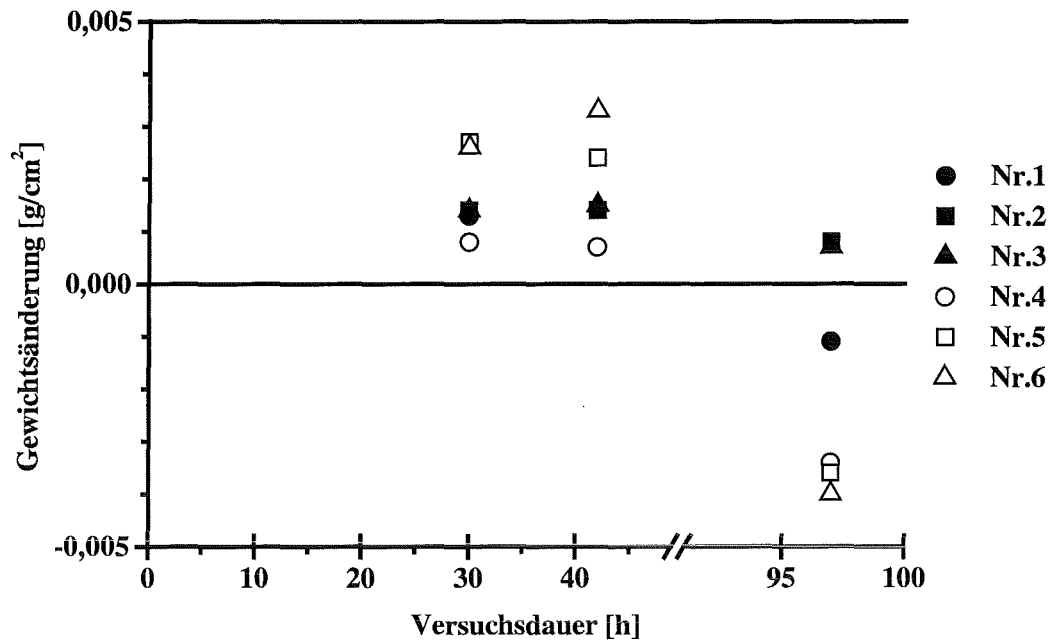


Abb. 32. Gewichtsänderung der zweiten Couponserie (Coupons 1 bis 6) als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_3PO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.2 MPa.

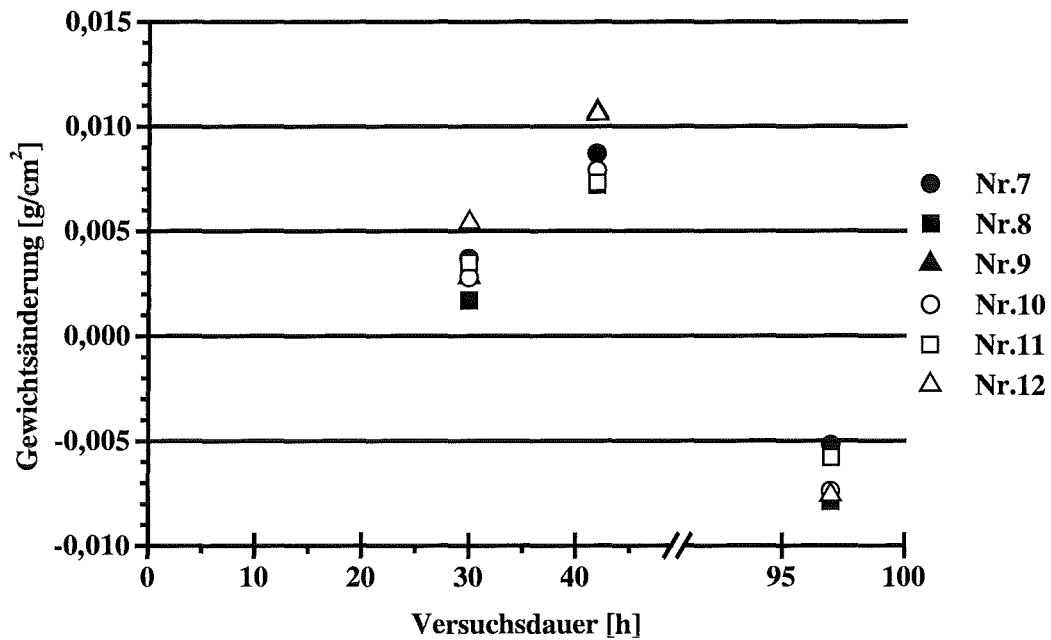


Abb. 33. Gewichtsänderung der zweiten Couponserie (Coupons 7 bis 12) als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H_3PO_4 und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.2 MPa.

Die Gewichtsänderungen sind uneinheitlich und liegen alle bei $\pm 0.01 \text{ g/cm}^2$. Ein Beispiel für das Aussehen der Couponoberflächen ist in Abbildung 34 gezeigt:

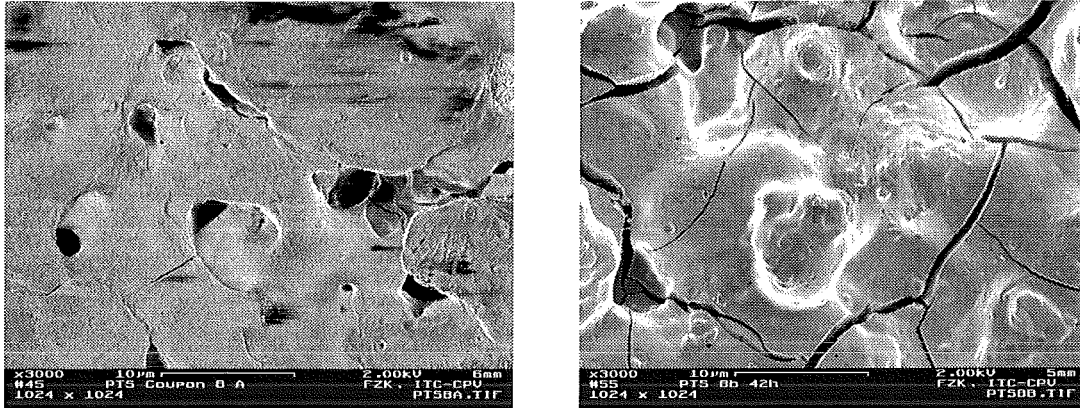


Abb. 34. REM-Bild der Oberfläche von Coupon Nr. 8, Serie 1, vor (links) und nach (rechts) Auslagerung in $0.2 \text{ mol/kg H}_3\text{PO}_4$ und 3 mol/kg O_2 bei 360 °C und 25.2 MPa .

4.2.3 Diskussion

Es war beabsichtigt gewesen, dünne, einige hundert Nanometer bis 2 Mikrometer dicke Schichten aufzubringen, um ein Abplatzen der Deckschicht wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und des Grundmaterials zu vermeiden und um dichte, kristalline, wenig poröse und möglichst reine Oxidschichten zu erhalten. Dies gelang nicht in allen Fällen; einige Bereiche auf Coupons und Linern wiesen nur eine teilweise Bedeckung des Grundmaterials mit TiO_2 auf. Daher konnten die Gewichtsänderungen nicht genau beschichteten oder unbeschichteten Teilen der Oberfläche zugeordnet werden, vgl. auch 3.2.3. Es gibt aber Hinweise, dass durch anodische Funkenabscheidung hergestellte TiO_2 -Oberflächenfilme die Korrosionsbeständigkeit von Titanmetall in SCWO-Umgebungen verbessern können, wenn auch die hier untersuchten Plasmocer[®]-Beschichtungen ursprünglich mehr für erhöhte Heissgaskorrosionsbeständigkeit bei deutlich höheren Temperaturen konzipiert und optimiert wurden und sich dort auch schon bewährten [fri98].

4.3 Tantal

Die Korrosion von Tantalcoupons wurde in unter- und überkritischen sauerstoffhaltigen Lösungen von Salz-, Schwefel und Phosphorsäure bei 360 bis 500 °C und 24 oder 25.2 MPa untersucht. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. Versuchsbedingungen und gemessene Gewichtsverluste

Säure	[Säure] (mol/kg)	[O ₂] (mol/kg)	T (°C)	p (MPa)	Versuchsdauer (h)	Gewichtsverlust (mg/cm ²)
HCl	0.05	2	360	24	55	+0.12
	0.2	3	360	25.2	100	+0.24
	0.1	1.5	425	25.2	200	-5,55
	0.05	0.5	440	24	200	X
	0.05	2	500	24	62	X
H₂SO₄	0.05	2	360	24	49	+3.77
	0.2	3	360	25.2	88	+8.78
	0.1	1.5	425	25.2	134	-40.3
	0.05	0.5	440	24	145	X
	0.05	2	500	24	12	X
H₃PO₄	0.05	2	360	24	91	+0.41
	0.1	1.5	425	25.2	117	+1.05

X = aufgelöst

4.2.1 Experimente in salzsauren Lösungen

Bei 360 °C wurde eine leichte Gewichtszunahme beobachtet, die mit der Auslagerungszeit und Säurekonzentration zunahm (Abb. 35). Die Analyse mit XRD zeigte einen amorphen Oxidfilm auf der Probenoberfläche.

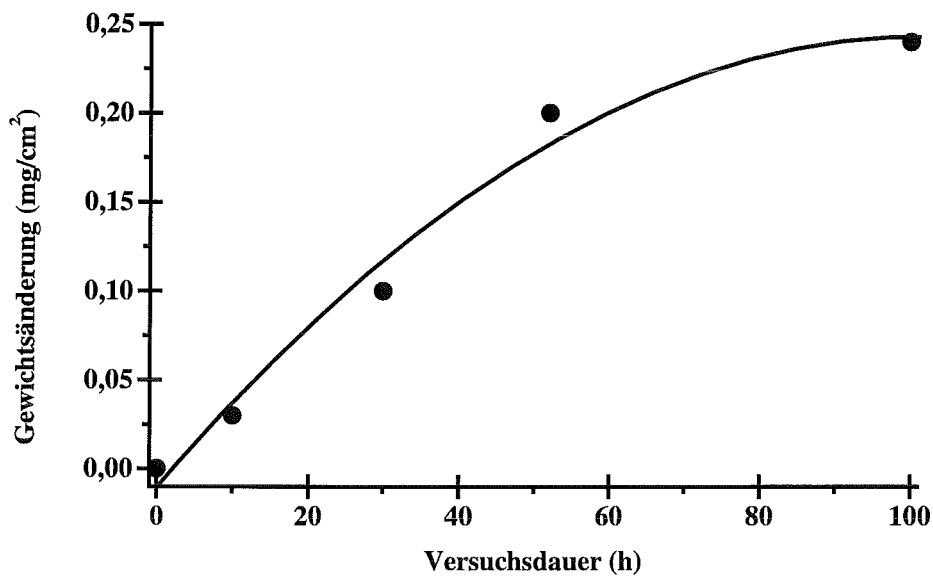


Abb. 35. Gewichtsänderung von Tantal als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg HCl und 3 mol/kg O₂ bei 360 °C und 25.2 MPa.

Bei 440 °C löste sich der Coupon in bräunliche Korrosionsprodukte auf. Diese wurden mit REM-EDX und XRD als kristallines Tantaloxid Ta₂O₅ identifiziert. Das Diffraktogramm zeigt in Übereinstimmung mit Literaturdaten ausschließlich die Linien von orthorhombischem Ta₂O₅ (Abb. 36) [rot70].

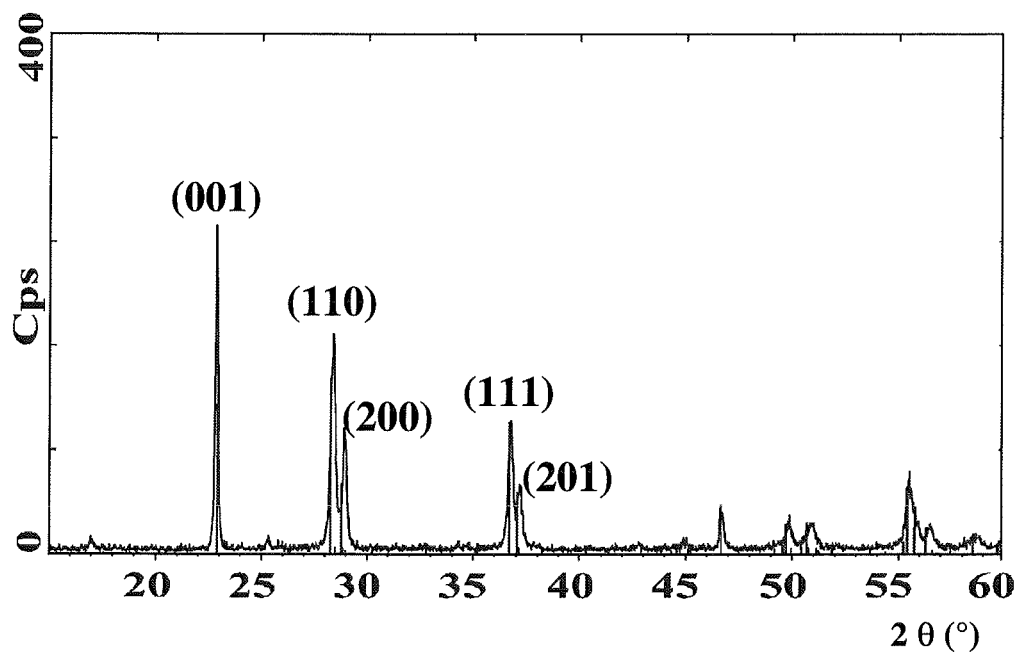


Abb. 36. Pulverdiffraktogramm und hkl-Indizes von orthorhombischen Ta₂O₅ - Korrosionsprodukten bei überkritischer Temperatur, Vergleichsspektrum nach [rot70].

4.2.2 Experimente in schwefelsauren Lösungen

Die Korrosion in Schwefelsäure ist deutlich ausgeprägter als in Salzsäure. Die Gewichtszunahme der Coupons stieg mit der Temperatur (Tab. 5) und der Versuchsdauer bei 360 °C (Abb. 37). Bei 425 °C trat ein extremer Gewichtsverlust auf, oberhalb 440 °C wurde das Metall vollständig zu orthorhombischem Ta₂O₅ oxidiert.

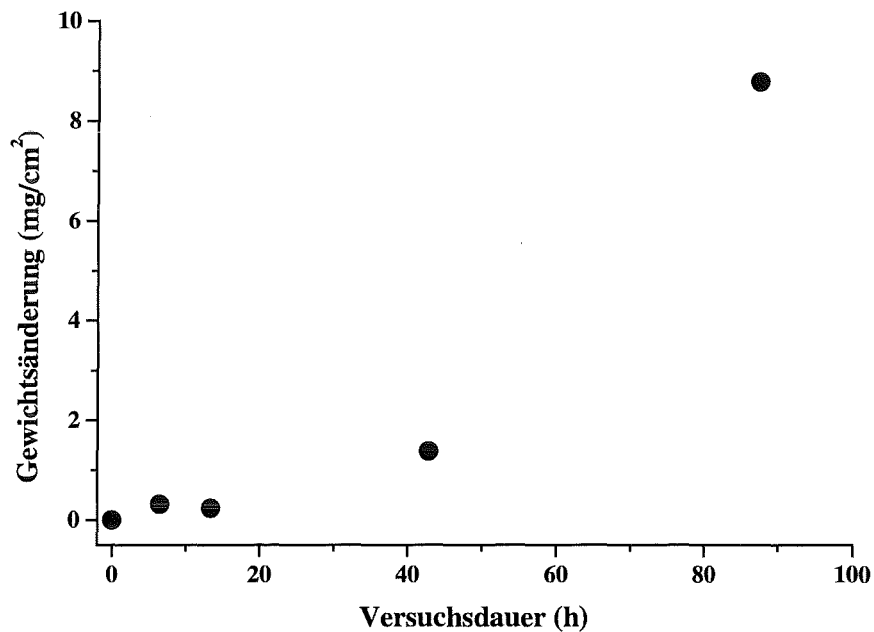


Abb. 37. Gewichtsänderung von Tantal als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.2 mol/kg H₂SO₄ und 3 mol/kg O₂ bei 360 °C und 25.2 MPa.

4.2.3 Experimente in phosphorsauren Lösungen

Bei 360 °C nahm die Gewichtszunahme wiederum mit der Säurekonzentration zu (Tab. 5). Bei 425 °C stieg die Gewichtszunahme mit der Versuchsdauer (Abb. 38).

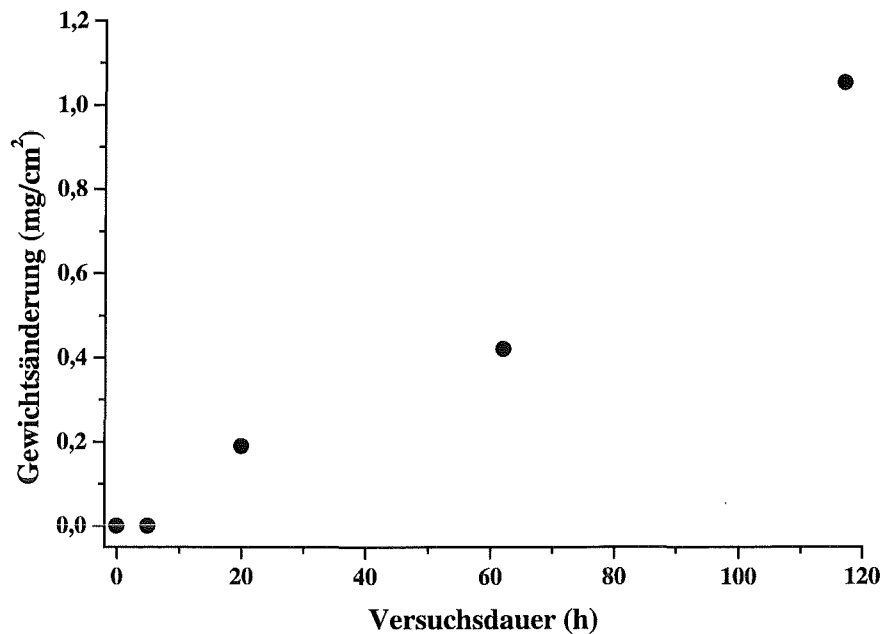


Abb. 38. Gewichtsänderung von Tantal als Funktion der Versuchsdauer in wässriger Lösung von 0.1 mol/kg H₃PO₄ und 1.5 mol/kg O₂ bei 425 °C und 25.2 MPa.

Die Analyse der Korrosionsprodukte mit REM/EDX zeigte eine Zusammensetzung von 75 Atom-% Sauerstoff, 16.5 Atom-% Phosphor und 8.5 Atom-% Tantal, was der berechneten Zusammensetzung für Ta₃(PO₄)₅ (71.4 Atom-% Sauerstoff, 17.9 Atom-% Phosphor und 10.7 Atom-% Tantal) gut entspricht.

4.3.4 Diskussion

In Raumtemperaturwasser wird Tantal selbst bei hohen anodischen Potentialen von einem glasartigen Ta₂O₅-Film geschützt [gra95]. In unterkritischen Lösungen wächst diese Schicht - wie beim Niob - mit der Zeit. Das dabei anwesende Anion hat darauf einen bemerkenswerten Einfluss: In sulfathaltigen Lösungen ist die Gewichtszunahme um einen Faktor 10 bis 50 grösser als in chlorid- oder phosphathaltigen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass der Oxidfilm in sulfathaltigen Lösungen seine Schutzwirkung verliert, was zu einer schnelleren Oxidation des darunterliegenden Metalls führt. In überkritischen chlorid- und sulfathaltigen wässrigen Lösungen wurde das Metall vollständig zu unlöslichem Ta₂O₅ oxidiert. Tantalpentoxid ist in überkritischem Wasser nahezu unlöslich [mor57]. Durch Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde die Bildung von orthorhombischem Ta₂O₅ bei 440 und 500 °C nachgewiesen, bei 360 °C wurde eine amorphe Struktur gefunden. Orthorhombisches Ta₂O₅

ist die unterhalb 1000 °C stabile Phase [cra90, mor57]. Das kristalline Oxid kann im Gegensatz zum bei tieferen Temperaturen gebildeten amorphen das darunterliegende Metall nicht schützen. Gramberg, Renner und Diekmann geben die Umwandlungstemperatur amorph → kristallin zu 190 bis 250 °C an [gra95]. Das benachbarte Gruppe Vb-Element Niob zeigte ein ähnliches Verhalten: niedrige Korrosionsraten in unterkritischen und vollständige Auflösung in überkritischen oxidierenden Lösungen [kri99]. Im Gegensatz zum Verhalten von Tantal in chlorid- und sulfathaltigen Lösungen verursachte phosphathaltige Lösung nur eine leichte Gewichtszunahme, die Proben lösten sich nicht auf. Dies kann durch eine unlösliche Tantal-phosphatschicht erklärt werden, die das Metall vor weiterer Oxidation schützt. Ein ähnlicher Effekt wurde von Cragnolino für Phosphatschichten auf rostfreien Stählen und Nickelbasislegierungen in Hochtemperaturwasser beschrieben [cra90]. Diese bilden unlösliche Korrosionsprodukte, die Poren und andere Unregelmässigkeiten des Passivfilms verschliessen. Der Grund für die hohen Korrosionsraten von Tantal oberhalb 425 °C ist also die Phasenumwandlung des Deckfilms in ein nichtschützendes kristallines Oxid. Daraufhin kann das darunterliegende Metall durch die stark oxidierende Lösung leicht angegriffen werden [fri99].

4.4 Verbrennung einer Modellschadstoff

Um die Korrosion bei der Verbrennung realer Abfälle zu untersuchen, wurde ein Oxidationsversuch bei 600 °C und 27.3 ± 0.4 MPa mit 1.06 Mol/l Chlorbenzol als Modellschadstoff durchgeführt. Die Verweilzeit bei Temperaturen > 550 °C betrug dabei nur ca. 20 s. Nach 30 min wurde die durchgeflossene Lösung auf vollständigen Abbau des Modellschadstoffs untersucht, um zu beurteilen, ob eine Fortsetzung des Experiments sinnvoll und ungefährlich ist. Im Effluent wurden folgende Substanzen gefunden (jeweils pro 100 g Lösung):

45 µg Dichlorphenole	2953.2 ng Monochlordibenzofurane
6.9 µg Trichlorphenole	20.8 µg Dichlordibenzofurane
1.2 µg Tetrachlorphenole	6.25 µg Trichlordibenzofurane
0.05 µg Pentachlorphenol	2.08 µg Tetrachlordibenzofurane
	0.60 µg Pentachlordibenzofurane
16 ng Dichlorbenzole	0.15 µg Hexachlordibenzofurane
9.4 ng Trichlorbenzole	keine Hepta- und Octachlordibenzofurane
9.2 ng Tetrachlorbenzole	
14 ng Pentachlorbenzol	0.39 µg Monochlordibenzodioxine
17.88 ng Hexachlorbenzol	2.14 µg Dichlordibenzodioxine
	2.27 µg Trichlordibenzodioxine
keine Mono-, Octa-, Nona-, und Decachlorbiphenyle	1.94 µg Tetrachlordibenzodioxine
2.28 µg Dichlorbiphenyle	1.11 µg Pentachlordibenzodioxine
15.7 ng Trichlorbiphenyle	0.26 µg Hexachlordibenzodioxine
93.0 ng Tetrachlorbiphenyle	0.03 µg Heptachlordibenzodioxine
50.1 ng Pentachlorbiphenyle	kein Octachlordibenzodioxin
75.1 ng Hexachlorbiphenyle	
12.9 ng Heptachlorbiphenyle	

Insgesamt wurden fast 100 µg chlorierte Aromaten pro 100 g Effluent gefunden. Daraufhin wurde auf eine Fortsetzung des Experiments verzichtet. Die hier verwendete Anlage erwies sich als für einen Korrosionsversuch mit realem Abfall ungeeignet. Dies beruht vor allem auf der zu geringen Verweilzeit bei ausreichend hohen Temperaturen, die notwendig sind, um eine vollständige Oxidation von relativ hoch konzentrierten Chlorkohlenwasserstoffen zu gewährleisten. Dies ergibt sich auch aus den im Folgenden angeführten Studien anderer Autoren.

Li, Savage und Szmukler fanden bei der SCWO von 2-Chlorphenol die Bildung von Chlordibenzodioxinen und Chlordibenzofuranen [li93]. Hatakeda, Ikushima, Ito, Sato und Saito konnten eine verdünnte Lösung von 3-Chlorbiphenyl in SCW bei 30 MPa und 400 °C zu über 99.9 % zersetzen, solange das Oxidationsmittel H₂O₂ im Überschuss vorhanden war. Mit unterstöchiometrischen Mengen H₂O₂ fanden auch sie Chlordibenzodioxine und Chlordibenzofurane [hat97].

Hirth, Schweppe, Jähnke, Bunte, Eisenreich und Krause fanden bei der Verbrennung von Lindan in SCW zwar eine über 99 prozentige Zerstörung und keine Dioxine, allerdings auch weder Chlor noch Salzsäure [hir97]. Da aber bei einer nahezu vollständigen Umsetzung von Lindan Salzsäure in nachweisbaren Mengen entstehen muss, sollte die Belastbarkeit dieser Experimente bezweifelt werden.

Suzuki, Oe, Anjo, Suzugaki und Nakamura fanden bei der Oxidation polychlorierter Biphenyle bei 25 MPa und 600 bis 650 °C weniger als 12 ppt Dioxine im Effluent [suz97].

Modell, Sobczynski und Larson konnten neben PCBs auch 2,3,7,8 Tetrachlordibenzodioxin bei 574 °C zu 99.99995 % zerstören, fordern aber eine Verweilzeit von mindestens drei Minuten [mod90, mod91, mod92].

Modell, Gaudet, Simson, Hong und Biemann oxidieren problematische PCBs zu mehr als 99.99 %, ohne dass Dioxine gebildet werden [mod82].

Hossein und Blaney zerstören Polychlordibenzodioxine und -furane im ppt-Konzentrationsbereich bei nur 20 bis 40 s Verweilzeit zu 98 % [hos91]. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit sind ihre Dioxinkonzentrationen deutlich kleiner. Es muss also davon ausgegangen werden, dass bei kurzen Verweilzeiten nur hochverdünnte Lösungen vollständig oxidiert werden können.

Thornton, LaDue III und Savage erhalten bei der Phenoloxidation in SCW bei 300 bis 420 °C und 21.8 bis 27.8 MPa mit 4 bis 985-prozentigem Sauerstoffüberschuss und 4 bis 29040 s Verweilzeit immer Dibenzodioxine, -furane und verwandte Verbindungen [tho91].

Swallow und Killilea konnten bei 600 bis 630 °C und 25.6 MPa bei 5 s Verweilzeit sowohl verdünnte Lösungen von Tetra- als auch Octachlordibenzofuran, sowie Octachlordibenzo-p-dioxin und 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin zu > 99.98 % zerstören [swa92].

Sako, Sugeta, Otake, Sato, Tsugumi, Hiaki und Hongo zerstörten bei 400 °C und 30 MPa mit 2500 bis 10000fachem Sauerstoffüberschuss innerhalb von 30 Minuten Tetra- bis Octachlordibenzo-p-dioxine und -furane zu > 96.8 % [sak97].

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Titan, Titanlegierungen und Tantal auf ihre Korrosionsbeständigkeit in chlorid-, sulfat-, phosphathaltigem Hochdruckwasser bei verschiedenen pH-Werten unter oxidierenden Bedingungen im Temperaturbereich von 20 bis 600 °C untersucht.

Die Korrosionsraten von Titan in sauren Chloridlösungen, sowie in allen Salzlösungen lagen bei maximal 3.3 mm/a. Unterhalb einer Temperatur von 350 bis 400 °C waren die Korrosionsraten vernachlässigbar gering (Tab. 6).

Tabelle 6. Übersicht über Korrosionsbeständigkeit von Titan in verschiedenen Medien.

Medium	max. Abtragsrate [mm/a] bei T [°C]	keine oder kaum Korrosion [mm/a] bis T [°C]	Ti im Effluent [ppm]
HCl	3.3	0	0.7
	580	350	
H ₂ SO ₄	67.4	10	18.3
	450 und 560	400	
H ₃ PO ₄	13.3	7	1.5-2.8
	450	350	
NaCl			0.03
NaHSO ₄	1.5-2.7	-	2.7
NaH ₂ PO ₄	bis 360		0.04

In schwefel- und phosphorsauren Lösungen trat starke Flächenkorrosion auf. Lokale Korrosion wurde nicht gefunden. Polierte Oberflächen zeigten kleineren Materialabtrag als unpolierte. Grade 7 zeigte eine bessere Beständigkeit als die anderen Legierungen (Grades 2, 12 und β -C); im Effluent wurde der Legierungsbestandteil Palladium nicht gefunden.

Durch anodische Funkenabscheidung verdickte Oxidschichten auf Titan bringen keine wesentliche Verbesserung der Korrosionsresistenz.

Tantal wird von einem amorphen Oxidfilm bedeckt, der sich oberhalb 400 °C in eine orthorhombische Modifikation umwandelt und das Metall bei hohen Temperaturen nicht mehr schützt.

Daraus folgt, dass die hochschmelzenden Metalle Tantal und besonders Titan als Reaktorwerkstoffe für die überkritische Wasseroxidation unter den untersuchten Bedingungen vor allem im nahekritischen Temperaturbereich, z. B. im cool-down-Wärmetauscher, geeignet sind, der als problematisch für die meisten anderen Werkstoffe erachtet wird.

Die hier verwendete Linertechnik - dünnwandiges Titan in einem Druckmantel aus Stahl - hat sich gut bewährt und kann als kostensparende Korrosionsschutzmassnahme für SCWO-Rohr- und Tankreaktoren empfohlen werden.

6 Literatur

[abe96] J. Abeln; H. Goldacker; M. Kluth; J. Lamla; G. Petrich; H. Schmieder; W. Zetzl: "*Schadstoff-Oxidation in überkritischem Wasser: Aufbau und erste Ergebnisse der neuen SCWO-bench-scale-Anlage*" GVC-VDI-Ges., Fachausschußsitzung 'Hochdruck-Verfahrenstechnik', Erlangen (1996)

[abe97] J. Abeln; H. Goldacker; M. Kluth; G. Petrich; H. Schmieder: "*The oxidation of hazardous waste in supercritical water*" Supercritical Fluids and Environment, I.S.A.S.F. 4th Meeting on Supercritical Fluids, I.N.S.A.-Villeurbanne, Frankreich (1997) S. 121-130

[ahl95] K.S. Ahluwalia; M.F. Young; B.L. Haroldsen; B.E. Mills; M.C. Stoddard; C.D. Robinson: "*Testing and Application of a Transpiring Wall Platelet Reactor for Supercritical Water Oxidation of Hazardous Waste*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[ahl96] K.S. Ahluwalia: "*Internal platelet heat source and method of use in a supercritical water oxidation reactor*" US Patent Nr. 5.571.424 (5.11.1996)

[amb72] Ambrose; J. Kruger: *Corrosion* 28 (1972) S. 30

[ami75] S.I. Amin; R.C. Reid; M. Modell: "*Reforming and decomposition of glucose in an aqueous phase*" Am. Soc. Mech. Eng. 75-ENAs-21 (1975) S. 1-8. S.I. Amin: "*Reforming and decomposition of organics in water*" PhD Thesis, MIT, Boston, MA, USA (1975)

[and64] V. Andreeva: *Corrosion* 20 (1964) S. 35

[arm91] F.J. Armellini; J.W. Tester: "*Experimental Methods for Studying Salt Nucleation and Growth from Supercritical Water*" J. Supercritical Fluids 4 (1991). F.J. Armellini; J.W. Tester: "*Solubilities of Sodium Chloride and Sodium Sulfate in Sub- and Supercritical Water Vapor*" AIChE National Meeting, Los Angeles, CA, USA (1991)

[arm93] F.J. Armellini; J.W. Tester: "*Solubility of sodium chloride and sulfate in sub- and supercritical water from 450-550 °C and 100-250 bar*" Fluid Phase Equilibria 84 (1993) S. 123-142

[arm94] F.J. Armellini; J.W. Tester; G.T. Hong: "*Precipitation of Sodium Chloride and Sodium Sulfate In Water from Sub- to Supercritical Conditions: 150 to 550 °C, 100 to 300 bar*" J. Supercritical Fluids 7 (1994) S. 147-158

[ast87] ASTM: "Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Bars and Billets" Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia B 348 - 83 (1987) S. 143-146

[ban76] J. Bannard: J. Appl. Electrochem. 6 (1976) S. 477

[bar92] H.E. Barner; C.Y. Huang; T. Johnson; G. Jacobs; M.A. Martch; W.R. Killilea: "Supercritical water oxidation: An emerging technology" J. Haz. Mat. 31 (1992) S. 1-17

[bat92] Battelle Pacific Northwest Laboratory: "A less expensive way of going supercritical" Chem. Eng. 99 (1992) S. 17

[bau95] K.G. Baur: "Druckoxidation mit HNO_3 als Oxidationsmittel" 2. Fachtagung Na β oxidative Abwasserbehandlung 04./05.09.1995, Clausthal-Zellerfeld, CUTEC-Schriftenreihe 20 (1995)

[bec77] T.R. Beck: "Passivation of New Titanium Surfaces" Int. Symp. on Passivity. 4, 17.-21.10.1977 Warrenton, VA, USA (1977) S. 1035-1052

[ber95] Bertrams AG: "Nasoxidative Abwasserbehandlung nach dem Loprox-Verfahren" 2. Fachtagung Na β oxidative Abwasserbehandlung 04./05.09.1995, Clausthal-Zellerfeld, CUTEC-Schriftenreihe 20 (1995)

[bes97] P. Beslin; F. Cansell; B. Berdu; Y. Garrabos; G. Demazeau; D. Sentagnes: "Hydrothermal treatment of organic wastes application to model compounds" Proc. 1st Eur. Congr. on Chem. Eng., Firenze, IT 1 (1997) S. 651-654. P. Beslin; F. Cansell; Y. Garrabos; G. Demazeau; B. Berdu; D. Sentagnes: "Le traitement hydrothermal des déchets : une solution innovante" Déchets - Sciences et Techniques 5 (1997) S. 17-21. P. Beslin: "Conversion hydrothermale des déchets - Etude de la réactivité chimique de composés modèles et application à la destruction de boues et d'effluents industriels" Th. Doct.; Univ. Sci. Bordeaux 1 (1997). P. Beslin; F. Cansell; Y. Garrabos; G. Demazeau: "Hydrothermal conversion of wastes" Supercritical Fluids and Environment, I.S.A.S.F. 4th Meeting on Supercritical Fluids, I.N.S.A.-Villeurbanne, Frankreich (1997) S. 11-16

[bew81] G. Bewer; H. Debrodt; H. Herbst: "Titanium for Electrochemical Processes" Titanium for Energy and Industrial Applications, D.Eylon, Ed., Ann Arbor, MI, USA (1981) S. 259-276

[bir95] R. Birr; M. Daun; B. Heyderhoff: "*VerTech-Naßoxidation im Tiefschacht - Bisherige Ergebnisse der Stoffflußanalysen*" Chem. Ing. Tech. 67 (1995) S. 597-602. R. Birr; M. Daun; S. Schlüter; A. Steiff: "*Mathematische Berechnungsverfahren zur Auslegung von großtechnischen Naßoxidationsreaktoren*" 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung 04./05.09.1995, Clausthal-Zellerfeld, CU-TEC-Schriftenreihe 20 (1995)

[bis63] C.R. Bishop: "*Corrosion Tests at Elevated Temperatures and Pressures*" Corrosion 19 (1963) S. 308t-314t

[bis89] J.L. Bischoff; K.S. Pitzer: "*Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O: Summary of the p-T-x surface from 300° to 500 °C*" Am. J. Sci. 289 (1989) S. 217-248

[bla96] C.A. Blaney; G. Roswell: "*Reactor for high temperature, elevated pressure, corrosive reactions*" EP Patent Nr. 0 689 868 A1 (03.01.1996)

[ble97] H.-J. Bleyl; J. Abeln; N. Boukis; H. Goldacker; M. Kluth; A. Kruse; G. Petrich; H. Schmieder; G. Wiegand: "*Hazardous Waste Disposal by Supercritical Fluids*" Separation Science and Technology 32 (1997) S. 459-486

[böh67] H. Böhni: "*Über das Korrosionsverhalten verschiedener seltener Metalle gegenüber wässrigen Säurelösungen, unter besonderer Berücksichtigung von Niob und Tantal*" Schweizer Archiv 11 (1967) S. 339-363

[bon96] L.D. Bond; C.C. Mills; P. Whiting; S.L. Koutz; D.A. Hazlebeck; K.W. Downey: "*Method to remove inorganic scale from a supercritical water oxidation reactor*" US Patent Nr. 5.501.799 (26.03.1996)

[bou95] N. Boukis; R. Landvatter; W. Habicht; G. Franz; S. Leistikow; R. Kraft; O. Jacobi: "*First Experimental SCWO Corrosion Results of Ni-Base Alloys Fabricated as Pressure Tubes and Exposed to Oxygen Containing Diluted Hydrochloric Acid at T <450°C, P=24 MPa*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[bou96] 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, Volume 4 (1996) S. 159-167. N. Boukis; C. Friedrich; W. Habicht: "*Die Korrosionsprobleme bei der Oxidation von kontaminierten Abwässern unter überkritischen Bedingungen. Erste experimentelle Daten.*" 1. Fachtagung der Gesellschaft für Korrosionsschutz, Dresden (1996). N Boukis; M. Schacht: "*Vorrichtung zur Durchführung chemischer Reaktionen*" DE Patent Nr. 44 43 452 (19.12.1996)

[bou97] N. Boukis; N. Claussen; K. Ebert; R. Janssen; M. Schacht: "*Corrosion screening tests of high performance ceramics in supercritical water containing oxygen and hydrochloric acid*" J. Eur. Ceram. Soc. 17 (1997) S. 71-76. N. Boukis; C. Friedrich; W. Habicht; M. Schacht; E. Dinjus: "*Corrosion screening tests in supercritical water containing hydrochloric acid and oxygen*" Eurocorr '97, 22-25.9.97, Trondheim, Norway 1 (1997) S. 617-622. N. Boukis; P. Kritzer: "*Corrosion phenomena on Alloy 625 in aqueous solution containing hydrochloric acid and oxygen under subcritical und supercritical conditions*" Corrosion '97 Paper No.10, NACE, Houston, TX, USA (1997)

[bou98] N. Boukis; C. Friedrich; E. Dinjus: "*Titanium as reactor material for SCWO applications. First experimental results*" Corrosion '98 Paper No. 417, NACE, Houston, TX, USA (1998)

[bra94] J. Brans; V. Casal; M. Gegenheimer; H. Schmidt: "*Verfahren zum Schutz innerer Behälterwandungen bei der überkritischen Wasseroxidation*" DE Patent Nr. 44 43 078 C 2 (3.12.1994)

[bru94] G.H. Brunner: "*Extraction and Destruction of Waste With Supercritical Water*" Supercritical Fluids, E.Kiran, J.M.H.Levelt Sengers, Eds., Kluwer Academic Publishers (1994) S. 697-705

[bue92] S.J. Buelow: "*Chemical Reactions of Nitrogen Containing Compounds in Supercritical Water*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J.Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 7-45

[bue98] J.S. Buelow: "*Hydrothermal Processing of High Risk Wastes*" Supercritical Water Oxidation - Engineering Solutions Effective Wastewater Treatment and Sludge Management, Workshop, 26.-27.02.1998, Austin, TX, USA (1998)

[büh95] T. Bürke: "*Wasser löst Problemmüll auf*" Süddeutsche Zeitung 102 (1995) S. 34

[bur86] J.C. Burleson: "*Method and apparatus for disposal of a broad spectrum of waste featuring oxidation of waste*" US Patent Nr. 4.564.458 (**14.1.1986**)

[cag22] Baron Cagniard de la Tour: "*Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée*" Annales de chimie et de physique 21 (**1822**) S. 127-132, 178-182

[cap95] M.A. Cappelli: "*Apparatus and method for synthesizing diamond in supercritical water*" US Patent Nr. 5.417.953 (**23.05.1995**)

[cas97] V. Casal; H. Schmidt: "*Facility for the supercritical water oxidation of chlorinated hydrocarbon waste materials*" Supercritical Fluids and Environment, I.S.A.S.F. 4th Meeting on Supercritical Fluids, I.N.S.A.-Villeurbanne, Frankreich (**1997**) S. 17-22. V. Casal; H. Schmidt: "*SUWOX - A Facility For The Destruction Of Chlorinated Hydrocarbons*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan B (**1997**) S. 507

[cha85] M.W. Chase; C.A. Davies; J.R. Downey; D.J. Frurip; R.A. McDonald; A.N. Syverud: "*JANAF Thermochemical Tables*" J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (**1985**) S. 1680

[cha92] B. Chappell: "*Progress on the MODEC & MODAR Supercritical Water Reactors*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J. Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (**1992**) S. 67-73

[cla92] Clark. M.A.; D.A. Beula: "*Corrosion control for wet oxidation systems*" EP Patent Nr. 0 534 650 A1 (**11.09.1992**)

[cob82] J.W. Cobble; R.C. Murray; P.J. Turner; K. Chen: "*High Temperature Thermodynamic Data for Species in Aqueous Solution*" EPRI-NP--2400 DE82 904370, EPRI, Palo Alto, CA, USA (**1982**)

[coc97] M.J. Cocero; J.L. Soria; O. Ganado; R. González; F. Fdez-Polanco: "*Design and operation evolution of a supercritical water oxidation reactor*" Proc. 1st Eur. Congr. on Chem. Eng., Florenz, IT 1 (**1997**) S. 627-630

[cop53] C.S. Copeland; J. Silverman; S.W. Benson: "*The system NaCl-H₂O at supercritical temperatures and pressures*" J. Chem. Phys. 21 (**1953**) S. 12-16

[cop91] W.M. Copa; J.A. Momont; D.A. Beula: "*The Application of Wet Air Oxidation to the Treatment of Spent Caustic Liquor*" Chem. Oxid., Proc. 1st Int. Symp., W.W.Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth, Eds., Technomic, Lancaster, USA (1991) S. 299-310

[cra90] G. Cragnolino: "*A Review of Pitting Corrosion in High-Temperature Aqueous Solutions*" Advances in Localized Corrosion, H. Isaacs, Ed., Int. Corr. Conf. Series, NACE, Houston, TX, USA (1990) S. 413-431

[cro97] E. Croiset; S.F. Rice; R.G. Hanush: "*Hydrogen Peroxide Decomposition in Supercritical Water*" AIChE Journal 43 (1997) S. 2343-2352

[cui95] S.T. Cui; J.G. Harris: "*The Structure and Phase Equilibria of Salt-Water Solution at Supercritical Conditions*" Int. J. Thermophys. 16 (1995) S. 493-502

[dar96] G.L. D'Arcy: "*Corrosion behavior of titanium alloys exposed to supercritical water oxidation conditions*" Masters Thesis, Uni Texas, Austin, TX, USA (1996)

[das97] M.W. Dassel; D.C. Matter; D.H. Rennie; R.N. McBrayer; J.E. Deaton; F.W. Thompson: "*Reactor for supercritical water oxidation of waste*" US Patent Nr. 5.591.415 (07.01.1997)

[dav80] David. D.; P. Crémery; C. Coddet; G. Béranger: "*Etude morphologique et structurale de films minces d'oxyde formés sur le titane au cours de traitements thermiques*" J. Less-Common Met. 69 (1980) S. 81-92

[deb93] P.H.A.M.J. de Bekker: "*The Vertech Aqueous Phase Oxidation Process for Sewage Sludge and Liquid Organic Wastes*" European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Environmental Protection, Scientific Papers Session, Rotterdam. NL (1993) S. 45-49

[dei97] J.E. Deily: "*Use Titanium to Stand Up to Corrosives*" Chem. Eng. Prog. 93 (1997) S. 50-55

[del92] P.C. Dell-Orco; H.K. Eaton; R.T. Reynolds; S.J. Buelow: "*The Solubility of 1-1 Electrolytes in Supercritical Water*" LA-UR-92-3359, Los Alamos National Laboratory, NM, USA (1992)

[din96] Z.Y. Ding; M. Frisch; L. Li; E.F. Gloyna: "*Catalytic Oxidation in Supercritical Water*" Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) S. 3257-3279

[din97] E. Dinjus; H. Schmieder: "*Process Development Using Supercritical Carbon Dioxide and Water*" Workshop of D-6 Cost-Action "Chemistry and Biochemistry under Extreme Conditions", Santorini Island (1997) S. 52. E. Dinjus; H. Schmieder: "*Innovative chemische Technik für die Entwicklung emissionsarmer Verfahren*" Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe 29 (1997) S. 155-166

[dow94] K.W. Downey; D.A. Hazlebeck; A.J. Roberts; R.H. Snow: "*Corrosion and Chemical Agent Destruction Investigations of the Supercritical Water Oxidation of Hazardous Wastes*" Supercritical Fluid Science and Technology, AIChE Symp. Ser., San Francisco, CA, USA (1994). K.W. Downey; D.A. Hazlebeck; D.D. Jensen; R.H. Snow; W. Sabato; K. Taylor; G.C. Sresty: "*Demilitarization of Chemical Agents by Hydrolysis and Supercritical Water Oxidation (122)*" Scientific Conference on Chemical and Biological Defense Research, Edgewood, MD, USA (1994)

[dow95] K.W. Downey; R.H. Snow; D.A. Hazlebeck; A.J. Roberts: "*Corrosion and Chemical Agent Destruction*" ACS Symp. Ser., K.W.Hutchenson, N.R.Foster, Eds., ACS, Washington, DC, USA 608 (1995) S. 313-325

[elb81] M.S. El-Basiouny; A.G. Gadallah: "*Potential and A.C. impedance of corroding titanium in chloride solutions*" Annali di Chimica (1981) S. 391-399

[fas92] A.G. Fassbender: "*Dual Shell Pressure Balanced Vessel*" U.S. Patent Nr. 5.167.930 (1.12.1992)

[fas95] A.G. Fassbender; R.J. Robertus; G.S. Deverman: "*The Dual Shell Pressure Balanced Vessel: A Reactor for Corrosive Applications*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[fod97] S. Fodi; J. Konys; J. Hausselt; H. Schmidt; V. Casal: "*Corrosion of High Temperature Alloys in a Supercritical Water Oxidation Process*" Eurocorr '97, 22-25.9.97, Trondheim, Norwegen 1 (1997) S. 629-633.

[fod98] S. Fodi; J. Konys; J. Hausselt; H. Schmidt; V. Casal: "*Corrosion of high temperature alloys in supercritical water oxidation systems*" Corrosion '98 Paper No. 416, 22-27.3.98, San Diego, CA, USA (1998). S. Fodi: "*Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten Legierungen während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser*" FZKA 6120, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1998)

[for88] Z.A. Foroulis: "*Corrosion and Hydrogen Embrittlement of Titanium in Aqueous Sulfate and Sulfidic Solutions*" *Anti-Corrosion Methods and Materials* 35/36 (1988) S. 4-9

[foy96] B. Foy; K. Waldhausen; M.A. Sedillo; S.J. Buelow: "*Hydrothermal Processing of Chlorinated Hydrocarbons in a Titanium Reactor*" *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) S. 2790-2799

[fra84] J.D. Frantz; W.L. Marshall: "*Electrical Conductances and Ionization Constants of Salts, Acids and Bases in Supercritical Aqueous Fluids: I. Hydrochloric Acid from 100 to 700 °C and at Pressures to 4000 bars*" *Am. J. Sci.* 284 (1984) S. 651-667

[fri95] C. Friedrich, Diplomarbeit, Universität Heidelberg (1995)

[fri96] M.A. Frisch; R.N. McBrayer: "*SCWO Commercialization: Integrating Bench-, Pilot- and Commercial-scale Research*" *AIChE 1996 Annual Meeting Session 128 Paper 128a*, 10-15/11/1996, Chicago, IL, USA (1996)

[fri98] C. Friedrich; N. Boukis; E. Dinjus: "*Anodic spark deposited titanium dioxide as protecting layer on titanium for SCWO applications*" *Eurocorr'98*, Event No. 221, 28.9.-1.10.98, Utrecht, NL (1998).

[fri99] C. Friedrich; P. Kritzer; N. Boukis; G. Franz; E. Dinjus: "*The corrosion of tantalum in oxidizing sub- and supercritical aqueous solutions of HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄*" *J. Mater. Sci.* 34 (1999) S. 1-5

[fuk95] Y. Fukui; T. Yoshioka; C. Sugimoto; M. Okuyama; N. Mine; M. Yamagishi: "*Method of preparing high purity 2,6-naphthalene dicarboxylic acid*" *US Patent Nr. 5.449.820* (12.9.1995)

[gad90] A.G. Gad Allah; A.A. Mazhar: "*Impedance Behavior of Titanium in Acid, Alkaline, and Neutral Media*" *Corrosion* 46 (1990) S. 306

[gar95] K.M. Garcia; R.E. Mizia: "*Corrosion Investigation of Multilayered Ceramics and Experimental Nickel Alloys in SCWO Process Environments*" INEL-94/0017, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls, ID, USA (1995). K.M. Garcia; R. Mizia: "*Corrosion Investigation of Multilayered Ceramics and Experimental Nickel alloys in SCWO Process Environments*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA. K.M. Garcia; R.E. Mizia: "*Corrosion Investigation in Supercritical Water Oxidation Process Environments*" Proceedings of the ASME Heat Transfer Division, HTD-Vol. 317-2, 1995 IMECE 2 (1995) S. 299-309

[gar96] K.M. Garcia: "*Data Acquisition Testing in Supercritical Water Oxidation Using Machine Cutting Oils and Metals*" Proceedings of the ASME Heat Transfer Division, HTD-Vol. 335-4, ASME (1996) S. 169-176

[gas87] R. Gassen; K.E. Heusler: "*Korrosion des Hastelloy C 4 und anderer metallischer Werkstoffe in heißen, konzentrierten Salzlaugen*" Werkst. Korros. 38 (1987) S. 12-19

[gla94] H. Glasbrenner; R. Kraft; S. Leistikow; V. Casal; M. Gegenheimer; H. Schmidt: "*Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion potentieller Anlagen-Werkstoffe für die oxidative Schadstoffzerersetzung in überkritischem Wasser bei 500 °C, 270 bar*" KfK5401, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1994)

[glo93] E.F. Gloyna; L. Li: "*Supercritical Water Oxidation: An Engineering Update*" Waste Management 13 (1993) S. 379-394

[glo94] E.F. Gloyna; L. Li; R.N. McBrayer: "*Method and apparatus for multiple-stage and recycle wet oxidation*" US Patent Nr. 5.358.646 (25.10.1994)

[glo95] E.F. Gloyna; L. Li: "*Supercritical Water Oxidation Research and Development Update*" Environ. Prog. 14 (1995) S. 182-192

[gol52] L.B. Golden; I.R. Lane; W.L. Acherman: "*Corrosion Resistance of Titanium, Zirconium, and Stainless Steel*" Ind. Eng. Chem. 44 (1952) S. 1930-1939

[gol96] H. Goldacker; M. Kluth; J. Lamla; H. Schmieder: "*Verfahren zum Schutz von Wandungen in Behältern vor dem Angriff korrosiver Medien und Vorrichtung*" DE-OS 44 43 077 (5.6.1996)

[got97] M. Goto; T. Nada; A. Ogata; A. Kodama; T. Hirose: "*Supercritical Water Oxidation by Hydrogen Peroxide for Destruction of Alcohol Distillery Wastewater and Municipal Sludge*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan A (1997) S. 91-94. M. Goto; T. Nada; S. Kawajiri; A. Kodama; T. Hirose: "*Decomposition of municipal sludge by supercritical water oxidation*" J. Chem. Eng. Japan 30 (1997) S. 813-818

[gra95] U. Gramberg; M. Renner; H. Diekmann: "*Tantalum as a material of construction for the chemical processing industry - A critical survey*" Mater. Corros. 46 (1995) S. 689-700

[haa84] L.J. Haar; S. Gallagher; G.S. Kell: "*Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units*" NBS/NRC Steam Tables, Hemisphere, NY, USA (1984) S. 1-299

[har93] D.M. Harradine; S.J. Buelow; P.C. Dell'Orco; R.B. Dyer; B.R. Foy; Robinson J.M.; J.A. Sanchez; T. Spontarelli; J.D. Wander: "*Oxidation Chemistry of Energetic Materials in Supercritical Water*" Hazardous Waste & Hazardous Materials 10 (1993) S. 233-246

[har96] B.L. Haroldsen: "*Transpiring Wall Supercritical Oxidation Test Reactor Design Report*" SAND96-8213, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA (1996)

[hat97] K. Hatakeda; Y. Ikushima; S. Ito; N. Saito; O. Sato: "*Supercritical water oxidation of a PCB of 3-chlorobiphenyl using hydrogen peroxide*" Chem. Lett. 3 (1997) S. 245-246. K. Hatakeda; Y. Ikushima; S. Ito; O. Sato; N. Saito: "*Supercritical Water Oxidation (SCWO) of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) using Hydrogen Peroxide*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan A (1997) S. 71-74

[haz95] D.A. Hazlebeck; K.W. Downey; J.P. Elliott; M.H. Spritzer: "*Design of Corrosion Resistant HTO Systems for DoD Hazardous Wastes*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[hig91] T.M. Hightower: "*Scientists Model the Ultimate Recycling System*" On Line 4 (1991) S. 19

[hig92] M. Hightower: "*SCWO for Space Life Support Applications*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J. Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 74-110

[hir92] T. Hirth: "*Pyrolyse, Hydrolyse und Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 1000 bar*" Dissertation, Universität Karlsruhe (1992)

[hir93] T. Hirth; E.U. Franck: Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 97 (1993) S. 1091-1098

[hir97] T. Hirth; R. Schweppe; S. Jähne; G. Bunte; M. Eisenreich; H. Krause: "*Degradation Processes in Sub- and Supercritical Water*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan A (1997) S. 75-77

[ho94] P.C. Ho; D.A. Palmer; R.E. Mesmer: "*Electrical Conductivity Measurements of Aqueous Sodium Chloride Solutions to 600 °C and 300 MPa by Conductance Measurements*" J. Solution Chem. 23 (1994) S. 997-1019

[ho96] P.C. Ho; D.A. Palmer: "*Ion Association of Dilute Aqueous Sodium Hydroxide Solutions to 600°C and 300 MPa by Conductance Measurements*" J. Solution Chem. 25 (1996) S. 711

[hoa66] T.P. Hoar; D.C. Mears: "*Corrosion resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants*" Proc. Roy. Soc. A. 294 (1966) S. 486-510

[hol91] K. Holzer; O. Horak; J.F. Lawson: "*LOPROX: A Flexible Way to Pretreat Poorly Biodegradable Effluents*" Proc. Ind. Waste Conf., West Lafayette, IN, USA 46 (1991) S. 521-530

[hol95] K. Holzer: "*Behandlung von Problemabwässern mit dem BAYER-LOPROX-Verfahren*" 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung 04./05.09.1995, Clausthal-Zellerfeld CUTEC-Schriftenreihe 20 (1995)

[hom93] J.W. Homann; J. Venselaar: "*Advanced waste treatment - new developments in wet air oxidation processes*" European Federation of Chemical Engineering, Working Party on Environmental Protection, Scientific Papers Session, Rotterdam. NL 2 (1993) S. 19-23

[hon87] G.T. Hong; P.K. Fowler; W.R. Killilea; K.C. Swallow: "*Supercritical Water Oxidation: Treatment of Human Waste and System Configuration Tradeoff Study*" Society of Automotive Engineers Technical Paper Series No. 871111 (1987)

[hon92] G. Hong; W. Killilea; D. Ordway: "*Zirconium oxide ceramics for surfaces exposed to high temperature water oxidation environments*" PCT Int. Appl. Nr. WO 92/18428 (1992) S. 1-45

[hon95] G.T. Hong; D.W. Ordway: "*Materials Testing in Supercritical Water Oxidation Systems*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[hos91] S.U. Hossain; C.A. Blaney: "*Method for removing polychlorinated dibenzodioxins and polychlorinated dibenzofurans from paper mill sludge*" US Patent Nr. 5.075.017 (24.12.1991)

[hou96] T.J. Houser; X. Liu: "*Reactions of 1-Chloro-3-phenylpropane, 1-Chlorotoluene, and 4-Chlorophenol in Supercritical Water*" J. Supercrit. Fluids 9 (1996) S. 167-171

[hri97] E. Hristova; L. Arsov; B.N. Popov; R.E. White: "*Ellipsometric and Raman Spectroscopic Study of Thermally Formed Films on Titanium*" J. Electrochem. Soc. 144 (1997) S. 2318-2322

[hua92] C.Y. Huang: "*Apparatus and method for supercritical water oxidation*" U.S.Patent Nr. 5.100.560 (31.3.1992)

[hum98] R. Humphries; R. McBrayer: "*SCWO System Development and Safety*" Supercritical Water Oxidation - Engineering Solutions Effective Wastewater Treatment and Sludge Management, Workshop, 26.-27.02.1998, Austin, TX, USA (1998)

[jap85] M.L. Japas; E.U. Franck: "*High Pressure Phase Equilibria and pVT-Data of the Water-Oxygen System Including Water-Air to 673 K and 250 MPa*" Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 89 (1985) S. 1268-1275

[jas52] K. Jasmund: "*Löslichkeit von KCl in der Gasphase von überkritisch erhitztem Wasser*" Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie 3 (1952) S. 380-405

[jou97] C. Jousot-Dubien; C. Perre; M. Carlès; Y. Garrabos: "*Study of hydrothermal oxidation of liquid organic wastes*" Supercritical Fluids and Environment, I.S.A.S.F. 4th Meeting on Supercritical Fluids, I.N.S.A.-Villeurbanne, Frankreich (1997) S. 23-28. C. Jousot-Dubien; C. Perre; M. Carlès; Y. Garrabos: "*Volume Reduction of Nuclear Fuel Cycle Waste Using Supercritical Water Oxidation*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan A (1997) S. 79-82

[kem95] A.H. Kemna; E. Kuharich: "*MODEC's SCWO Pilot Plant and its Monitoring and Control System*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[kof56] P. Kofstad; K. Hauffe: "Oxydation von Titan" *Werkst. Korros.* 11 (1956) S. 642-649

[koi73] T. Koizumi; S Furuya: "Pitting Corrosion of Titanium in High Temperature Halide Solutions" *Titanium Science and Technology*, R.I.Jaffee, H.M.Burte, Eds., Plenum Press, NY, USA (1973) S. 2383-2392

[koo97] M. Koo; W.K. Lee; C.H. Lee: "New reactor system for supercritical water oxidation and its application on phenol destruction" *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) S. 1201-1214

[köp95] K.E. Köppke: "Druckoxidation - Ein Verfahren zur Abwasserbehandlung" 2. Fachtagung Naßoxidative Abwasserbehandlung 04./05.09.1995, Clausthal-Zellerfeld, CUTEC-Schriftenreihe 20 (1995)

[kra97] M. Krajnc; J. Levec: "The role of catalyst in supercritical water oxidation of acetic acid" *Applied Catalysis B: Environmental* 13 (1997) S. 93-103. M. Krajnc; J. Levec: "Oxidation of phenol over a transition metal catalyst in water at supercritical state" *Proc. 1st Eur. Congr. on Chem. Eng., Florenz, IT* 1 (1997) S. 425-428. M. Krajnc; J. Levec: "Oxidation of phenol over a transition-metal oxide catalyst in supercritical water" *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) S. 3436-3445

[kre93] G. Kreysa; R. Eckermann: "Corrosive agents and their interaction with materials" *Dechema corrosion handbook*, Dechema, Frankfurt 12 (1993) S. 272-321

[kri97] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Change of Corrosion Phenomena in Sub- and Supercritical Water" *Eurocorr '97*, 22-25.9.97, Trondheim, Norwegen 2 (1997) S. 229-234

[kri98] P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "The corrosion of alloy 625 (NiCr22Mo9Nb; 2.4856) in high-temperature, high-pressure aqueous solutions of phosphoric acid and oxygen. Corrosion at sub- and supercritical temperatures." *Mater. Corros.* (1998) im Druck. P. Kritzer; N. Boukis; E. Dinjus: "Corrosion of Alloy 625 in High-Temperature, High-Pressure Sulfate Solutions" *Corrosion* 54 (1998) S. 689-699. P. Kritzer: "Die Korrosion der Nickel-Basis-Legierung 625 unter hydrothermalen Bedingungen" *FZKA 6168*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1998).

[kri99] P. Kritzer; N. Boukis; G. Franz; E. Dinjus: "The Corrosion of Niobium in Oxidizing Sub- and Supercritical Aqueous Solutions of HCl and H₂SO₄" *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) S. 25-27

[kru94] A. Kruse: "*Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser*" Dissertation, Universität Heidelberg (1994). A. Kruse: "*Die Pyrolyse von tert.-Butylbenzol in überkritischem Wasser*" KfK 5399, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe (1994)

[lar95] H.L. La Roche; M. Weber; Ch. Trepp: "*Rationale for the Filmcooled Coaxial Hydrothermal Burner (FHCB) for Supercritical Water Oxidation (SCWO)*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA. H.L. LaRoche; M. Weber; B. Zehnder: "*Purification of salt-charged waste water by wet oxidation under super-critical conditions*" US Patent Nr. 5.437.798 (1.8.1995)

[lar96] H.L. La Roche: "*Wandgekühlter Hydrothermalbrenner für die überkritische Naßoxidation*" Dissertation N° 11585, ETH Zürich, Schweiz (1996)

[lar97] H.L. LaRoche; M. Weber; C. Trepp: "*Design rules for the Wallcooled Hydrothermal Burner (WHB)*" Chem. Eng. Technol. 20 (1997) S. 208-211

[law71] H.A. Lawless: "*Method of and apparatus for carrying out a chemical or physical process*" US Patent Nr. 3.606.999 (21.9.1971)

[lee81] J.B. Lee: "*Elevated Temperature Potential-pH Diagrams for the Cr-H₂O, Ti-H₂O, Mo-H₂O, and Pt-H₂O Systems*" Corrosion 37 (1981) S. 467-480

[lei95] S. Leistikow: "*Selection of Potential Corrosion Resistant SCWO Reactor Materials*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[li93] R. Li; P.E. Savage; D. Szmukler: "*2-Chlorophenol Oxidation in Supercritical Water: Global Kinetics and Reaction Products*" AIChE J. 39 (1993) S. 178-187

[lie83] M.H. Lietzke; W.L. Marshall: "*Sodium Sulfate Solubilities in High Temperature Salt and Acid Solutions*" EPRI NP-3047, EPRI, Palo Alto, CA, USA (1983)

[lit61] F.E. Littman; F. M. Church; M. Kinderman: "*A Study of Metal Ignitions I. The Spontaneous Ignition of Titanium*" J. Less-Common Metals 3 (1961) S. 367-378

[lit71] B.N. Litvin; D.A. Tules: "*Apparatus for hydrothermal synthesis and growth of single crystals*" Hydrothermal synthesis of crystals, A.N.Lobacev, Ed., NY, USA (1971) S. 139-146

[lod92] R. Loda: "*DARPA Supercritical Fluid Program*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J.Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 255-286

[lua97] L. Luan; P.I. Proesmans; S.J. Buelow: "*Hydrothermal Oxidation of Ammonia/Organic Waste Mixtures*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan C (1997) S. 869-874

[luc65] G.P. Luchkin; G.G. Ilin: Fiz. Metal. Metalloved. Akad. SSR 2 (1965) S. 521-523

[lup81] D. Lupton; W. Schiffmann; F. Schreiber; E. Heitz: "*Corrosion Behaviour of Tantalum and Possible Substitute Materials under Extreme Conditions*" Metallic Corrosion; Proc. 8th ICMC, Mainz, 6-11.9.1981; Dechema, Frankfurt 2 (1981) S. 1441-1446

[lyo98] D. Lyon: "*SCWO Application. Two case studies*" Workshop Supercritical Water Oxidation - Engineering Solutions Effective Wastewater Treatment and Sludge Management, Austin, TX, USA 26-27.02.1998

[mal97] J. Malisz: "*Untersuchungen zur Bildung chlorierter aromatischer Verbindungen während der Na₂O₂-Oxidation von Nitrobenzolsulfonsäuren bei Anwesenheit von Chlorid- und Kupferionen*" FZKA 5876, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH (1997)

[mar66] W.L. Marshall; E.V. Jones: "*Second Dissociation Constant of Sulfuric Acid from 25 to 350 °C Evaluated from Solubilities of Calcium Sulfate in Sulfuric Acid Solutions*" J. Phys. Chem. 70 (1966) S. 4028-4040

[mar75] W.L. Marshall: Chemistry 48 (1975) S. 6-12

[mar76] O.I. Martynova: "*Solubility of Inorganic Compounds in Subcritical and Supercritical Water*" High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, NACE-4, D.deG.Jones, J.Slater, R.W.Staehle, Eds., NACE, Houston, TX, USA (1976) S. 131-138. W.A. Marshall: "*Predicting Conductance and Equilibrium Behavior of Aqueous Electrolytes at High Temperatures and Pressures*" High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, NACE-4, D.deG.Jones, J.Slater, R.W.Staehle, Eds., NACE, Houston, TX, USA (1976) S. 117-130

[mar98] J. Marsh; D. Gorse: "*A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films*" *Electrochimica Acta* **43** (1998) S. 659-670

[mat89] D.W. Matson; R.D. Smith: "*Supercritical Fluid Technologies for Ceramic-Processing Applications*" *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) S. 871-881

[mat94] ASM: "*Titanium Alloys*" *Materials Properties Handbook*, R.Boyer, G.Welsch, E.W.Collings, Eds., ASM, Metals Park, OH, USA (1994) S. 165-260

[maz88] A.A. Mazhar; F.E. Heakal; A.G. Gad Allah: "*Anodic Behavior of Titanium in Aqueous Media*" *Corrosion* **44** (1988) S. 705-710

[mcb95] R.N. McBrayer: "*Design and Operation of the First Commercial Supercritical Water Oxidation Facility*" *Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995)*, WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[mcb96] R.N. McBrayer; J.R. Eller; J.G. Swan; J.E. Deaton; R.R. Gloyna; J.F. Blagg: "*Supercritical oxidation apparatus for treating water with side injection ports*" US Patent Nr. 5.582.715 (10.12.1996)

[mcg94] T.G. McGuinness: "*Supercritical oxidation reactor apparatus and method*" PCT Patent Nr. WO 94/18128 (18.8.1994)

[mcg95] T.G. McGuinness: "*Supercritical Water Oxidation Reactor Apparatus and Method*" US Patent Nr. 5.384.051 (24.1.1995). T.G. McGuinness: "*Developments in Transpiring-Wall SCWO Reactor Technology*" *Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995)*, WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[mcg96] T.G. McGuinness: "*Supercritical oxidation reactor*" US Patent Nr. 5.558.783 (24.9.1996)

[met80] ASM: "*Introduction to Titanium and Its Alloys*" *Metals Handbook Ninth Edition*, ASM, Metals Park, OH, USA **3**, Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals (1980) S. 353-360. ASM: "*Properties of Titanium and Titanium Alloys*" *Metals Handbook Ninth Edition*, ASM, Metals Park, OH, USA **3**, Properties and Selection: Stainless Steels, Tool Materials and Special-Purpose Metals (1980) S. 372-380

[mik95] M. Mikula; M. Ceppan; J. Panák: "*Photocorrosion of Passive Films on Titanium in Sulfuric Acid*" *Corrosion* 51 (1995) S. 206-211

[mis95] V.S. Mishra; V.V. Mahajani; B. Joshi: "*Wet Air Oxidation*" *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) S. 2-48

[mod78] M. Modell; R.C. Reid; S.I. Amin: "*Gasification process*" US Patent Nr. 4.113.446 (12.9.1978)

[mod79] M. Modell: "*Behandlung von organischem Material in überkritischem Wasser*" DE Patent Nr. DE 30 49 886 (27.9.1979)

[mod80] M. Modell: "*Verfahren zum Oxidieren eines organischen Materials durch Umsetzen mit Wasser und Sauerstoff*" DE Patent Nr. DE 31 18 348 C2 (8.5.1980). M. Modell: "*Verfahren zum Oxidieren eines organischen Materials durch Umsetzen mit Wasser und Sauerstoff*" US Patent Nr. 4.338.199 (8.5.1980)

[mod82] M. Modell; G.G. Gaudet; M. Simson; G.T. Hong; K. Biemann: "*Supercritical Water Testing Reveals New Process Holds Promise*" *Solid Waste Management* 25 (1982) S. 26. M. Modell: *Environ. Sci. Technol.* 16 (1982) S. 548-551. M. Modell: "*Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water*" US Patent Nr. 4.338.199 (6.7.1982)

[mod85] M. Modell: "*Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water*" US Patent Nr. 4.543.190 (24.09.1985). M. Modell: "*Detoxification and disposal of hazardous organic chemicals by processing in supercritical water*" AD-A 179 005, Modar Inc., Natick, MA, USA (1985) S. 1-80

[mod90] M. Modell: "*Treatment of Pulp Mill Sludges by Supercritical Water Oxidation*" DOE/CE/40914-T1 (DE91002626), Modell Development Corporation, Framingham, MA, USA (1990)

[mod91] M. Modell; S. Sobczynski; J. Larson: "*Supercritical Water Oxidation of Pulp Mill Sludges*" MODEC Research Report, Boston, MA, USA (1991)

[mod92] M. Modell; S. Sobczynski; J. Larson: "*Supercritical Water Oxidation of Pulp Mill Sludges*" *Tappi J.* (1992) S. 195-202

[mod93] M. Modell: "*Supercritical water oxidation process and apparatus of organics with inorganics*" PCT Patent Nr. WO 93/00304 (7.1.1993). M. Modell; E.F. Kuharich; M.R. Rooney: "*Supercritical water oxidation process of organics with inorganics*" US Patent Nr. 5.252.224 (12.10.1993)

[mod95] M. Modell; S.T. Mayr; A. Kemna: "*Supercritical Water Oxidation of Aqueous Wastes*" 56th Annual Int. Water Conf., Pittsburgh, PA, USA (1995), 10 S.

[moo94] S. Moore; S. Samdani; G. Ondrey; G. Parkinson: "*New roles for supercritical fluids*" Chem. Eng. 101 (1994) S. 32-35

[mor57] G.W. Morey: "*The Solubility of Solids in Gases*" Econ. Geol. 62 (1957) S. 225-251

[mor93] R.J. Morin: "*Ceramics for Corrosion Resistance in Supercritical Water Environments*" Master's Thesis, Civil Engineering Department, The University of Texas, Austin, TX, USA (1993)

[mue95] H.H. Mueggenburg; D.C. Rousar; M.F. Young: "*SCWO reactor with water conduits for boundary flow control*" US Patent Nr. 5.387.398 (7.2.1995)

[nag98] F. Nagies; K.E. Heusler: "*Corrosion of metallic materials in hot salt brines*" Electrochim. Acta 43 (1998) S. 41-51

[nau95] G.W. Naufflett; R.E. Farncomb; M.L. Kumar: "*Supercritical water oxidation reactor with a corrosion-resistant lining*" US Patent Nr. 5.461.684 (24.10.1995)

[now92] K. Nowak; G. Brunner: "*Extraktion und Abbau organischer Verunreinigungen mit überkritischem Wasser zur Dekontamination von Böden*" Chem.-Ing.-Tech. 64 (1992) S. 188-189

[obe94] A. Oberholz: "*Waffe gegen Ultragifte: überkritische Na β oxidation*" Umweltmagazin 5 (1994) S. 20

[oel88] E.H. Oelkers; H.C. Helgeson: "*Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Dissociation Constants for Supercritical Alkali Metal Halides at Temperatures from 400 to 800 °C and Pressures from 500 to 4000 bar*" J. Phys. Chem. 92 (1988) S. 1631-1639

[oet76] T.P. Fontana, M.G. Oettinger: "*Austenitic Stainless Steels and Titanium for Wet Air Oxidation of Sewage Sludge*" Mater. Perform. 15 (1976) S. 29-35

[oet81] T.P. Oettinger; M. Hoffman: "*Titanium for Waste Treatment*" Titanium for Energy and Industrial Applications, D.Eylon, Ed., Ann Arbor, MI, USA (1981) S. 331-354

[oet86] T.P. Oettinger; M.C. Hoffman; M.G. Fontana: "*Use of Titanium for Treatment of Toxic and Hazardous Wastes*" Industrial Applications of Titanium and Zirconium: 4th Volume, ASTM STP 917, C.S.Young, J.C.Durham, Eds., ASTM, Philadelphia, USA (1986) S. 14-29

[pal78] G.C. Palit; K. Elayaperumal: "*Passivity an Pitting of Corrosion Resistant Pure Metals Ta, Nb, Ti, Zr, Cr, and Al in Chloride Solutions*" Corros. Sci. 18 (1978) S. 169-179

[pan87] C. Panagopoulos; H. Badekas: "*The Influence of Anodic TiO₂ Films on the Thermal Oxidation of Titanium*" Mater. Lett. 5 (1987) S. 307-310

[pat45] F. Patat: Monatshefte Chemie 77 (1945) S. 352-357

[pea98] D.K. Peacock; J.S. Grauman: "*Crevice and under deposit corrosion resistance of titanium alloys in highly aggressive environments*" Mater. Corros. 49 (1998) S. 61-68

[pek72] N.P. Peksheva; E.S. Vorontsov: "*Corrosion resistance of titanium coated with interference-colored oxide film*" Zashchita Metallov 8 (1972) S. 708-711

[per80] H. Perkow; R. Steiner; H. Vollmüller: "*Naßoxidation - Ein Beitrag zum Stand der Technik*" Chem. Ing. Technik 52 (1980) S. 943-951

[per81] H. Perkow; R. Steiner; H. Vollmüller: "*Wet Air Oxidation - A Review*" Ger. Chem. Eng. 4 (1981) S. 196

[pet96a] G. Petrich; J. Abeln; H. Schmieder: "*Model and simulation of supercritical water oxidation*" High Pressure Chemical Engineering: Proc. of the 3rd Internat. Symp, Zürich, CH, R.v.Rohr, Ed., Elsevier, Amsterdam, NL (1996) S. 157-162

[pet96b] W. A. Peters: "*Data Needs to Support Modeling of Supercritical Water Oxidation Reactors and Processes for Chem Demil Applications*" MIT-EL 96-002, MIT, Boston, MA, USA (1996)

[pet96c] M. Peters; J. Hemptenmacher; J. Kumpfert; C. Leyens: "*Titan und Titanlegierungen: Struktur, Gefüge und Eigenschaften*" Titan und Titanlegierungen, M.Peters, C.Leyens, J.Kumpfert, Eds., DGM, Oberursel (1996) S. 3-28

[pos67] F.A. Posey; E.G. Bohlmann: "*Pitting of Titanium Alloys in Saline Waters*" Desalination 3 (1967) S. 269-279

[pro86] E. Protopogakis; K. Steiger: "*Titan: Moderner Werkstoff des Chemieapparatebaus - Ein Beitrag zur Schadenskunde*" Werkst. Korros. 37 (1986) S. 111-118

[rev77] A.G. Revesz; J. Kruger: "*The role of noncrystalline films in passivation and breakdown of passivation*" Passivity of Metals, Proc. 4. Int. Symp. on Passivity, R.P.Frankenthal, J. Kruger, Eds., Warrenton, VA, USA (1977) S. 137-155

[ric93] S.F. Rice; R.R. Steeper; C.A. LaJeunesse: "*Destruction of representative navy wastes using supercritical water oxidation*" SAND 94-8203, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA (1993)

[rob92] C. Robinson: "*Demilitarization R & D Technology for Conventional Munitions via SCWO of Colored Smokes, Dyes, and Pyrotechnics*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J.Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 160-175

[rob96] A.G. Robertson: "*Corrosion Evaluation of Selected Materials Under Acidic Hydrothermal Oxidation Conditions*" Masters Thesis, Universität Texas, Austin, TX, USA (1996)

[rod92] A.T. Rodriguez: "*SCWO System Development - Shipboard Applications*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J.Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 138-159

[rot70] R.S. Roth; J.L. Waring; H.S. Parker: "*Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Tantalum Pentoxide. IV. The System Ta_2O_5 - Ta_2WO_8* " J. Solid State Chemistry 2 (1970) S. 445-461

[roy98] A.K. Roy; D.L. Fleming; B.Y. Lum: "*Localized Corrosion Behavior of Candidate Nuclear Waste Package Container Materials*" Materials Performance 37 (1998) S. 54-58

[ruc98] A. Ruck; J. Novotny; J. Konys; J. Hausselt: "*Comparison of Nickel, Iron and Cobalt Based Alloys for Supercritical Water Oxidation Plants*" Eurocorr'98, Event No. 221, 28.9.-1.10.98, Utrecht, NL (1998). A. Ruck; J. Novotny; J. Konys; J. Hausselt: "*Effect of Iron in Nickel Based Alloys for SCWO Plants*" Eurocorr'98, Event No. 221, 28.9.-1.10.98, Utrecht, NL (1998)

[ryz87] B.N. Ryzhenko; O.V. Bryzgalin: "*Dissociation of Acids under Hydrothermal Conditions*" Geochem. Int. 24 (1987) S. 122-127

[sak97] T. Sako; T. Sugeta; K. Otake; M. Sato; M. Tsugumi; T. Hiaki; M. Hongo: "*Decomposition of Dioxins in Fly Ash with Supercritical Water Oxidation*" J. Chem. Eng. Japan 30 (1997) S. 744-747

[sal90] G. Salomonsen; N. Norman; O. Lonsjo; T.G. Finstad: "*Kinetics and Mechanism of Oxide Formation on Titanium, Vanadium and Chromium Thin Films*" Journal of the Less-Common Metals 158 (1990) S. 251-265

[sav95] P.E. Savage; S. Gopalan; T.I. Mizan; C.S. Martino; E.E. Brock: "*Reactions at Supercritical Conditions: Applications and Fundamentals*" AIChE Journal 41 (1995) S. 1723-1776. P.E. Savage; S. Gopalan; C.S. Martino; E.E. Brock: "*Oxidation in Supercritical Water: Pathways, Kinetics, and Mechanisms*" Proceedings of the First International Workshop on SCWO, Amelia Island, Jacksonville, FL, USA (1995), WCM Forums, Lake Bluff, IL, USA

[sav98] P.E. Savage; J. Yu; N. Stylski; E.E. Brock: "*Kinetics and mechanism of methane oxidation in supercritical water*" J. Supercritical Fluids 12 (1998) S. 141-153

[sch81a] P.T. Schaefer: "*Consider wet oxidation*" Hydrocarbon Processing (1981) S. 100-104. A. Schulz-Walz; R. Braden: "*Abwasserreinigung durch Naßoxidation: Kosten des Verfahrens*" Chem.-Ing.-Tech. 53 (1981) S. 295

[sch81b] R.W. Schutz; L.C. Covington: "*Effect of Oxide Films on the Corrosion Resistance of Titanium*" Corrosion 37 (1981) S. 585

[sch86] R.W. Schutz: "*Titanium*" Process Industries Corrosion, B.J. Moniz, Ed., Houston, Texas, TX, USA (1986) S. 503-527

[sch87] R.W. Schutz; D.E. Thomas: "*Corrosion of Titanium and Titanium Alloys*" Metals Handbook, 9th Ed., J.R. Davis, Ed., ASM, Ohio 13 (1987) S. 669-706

[sch94] U. Schiele-Trauth: "Überkritisches" Wasser als Alternative" VDI-Nachrichten **48** (1994) S. 18

[sch97a] H. Schmieder; N. Dahmen; J. Schön; G. Wiegand: "Industrial and Environmental Applications of Supercritical Fluids" Chemistry under Extreme and Non-Classic Conditions, R.van Eldik, C.D.Hubbard, Eds., Spektrum, Heidelberg (1997) S. 273-316

[sch97b] M. Schacht; N. Boukis; N. Claussen; E. Dinjus; K. Ebert; R. Janssen; F. Meschke: "Reactor for Investigations of the Corrosion of Ceramics in HCl Containing SCWO Environments and First Experimental Results" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan **A** (1997) S. 147-150. M. Schacht; N. Boukis; E. Dinjus; K. Ebert; R. Janssen; F. Meschke; N. Claussen: "Corrosion of Zirconia ceramics in acidic solutions at high pressures and temperatures" Key Eng. Mater. **132-136** (1997) S. 1677-1682

[sch97c] F. Schlottig; D. Dietrich; J. Schreckenbach; G. Marx: "Electron microscopic characterization of SrTiO₃ films obtained by anodic spark deposition" Fresenius J. Anal. Chem. **358** (1997) S. 105-107

[sha91] A. Shanableh; E.F. Gloyna: "Supercritical water oxidation - wastewaters and sludges" Wat. Sci. Technol. **23** (1991) S. 389-398. R.W. Shaw; T.B. Brill; A.A. Clifford; C.A. Eckert; E.U. Franck: "Supercritical Water. A Medium for Chemistry" Chem. Eng. News **69** (1991) S. 26-39

[sib96] H. Sibum: "Titan und Titanlegierungen - vom Rohstoff bis zum Halbfertigfabrikat" Titan und Titanlegierungen, M.Peters, C.Leyens, J.Kumpfert, Eds., DGM, Oberursel (1996) S. 29-48

[sin94] V.B. Singh; S.M.A. Hosseini: "Corrosion behaviour of Ti-6Al-4V in phosphoric acid" J. Appl. Electrochem. **24** (1994) S. 250-255

[smi86] J.M. Smith; G.L. Hartmann; T.J. Raptis: "Supercritical Deep Well Oxidation--A Low Cost Final Solution" Air Pollution Control Association Speciality Conference, New Orleans, LA, USA (1986)

[spr95] M.H. Spritzer; D.A. Hazlebeck; K.W. Downey: "Supercritical Water Oxidation of Chemical Agents, Propellants, and Other DoD Hazardous Wastes" General Atomics Project 3934, 3962 & 3733 (1995) S. 1-23. M.H. Spritzer; D.A. Hazlebeck; K.W. Downey: "Supercritical Water Oxidation of Chemical Agents, and Solid Propellants" Journal of Energetic Materials **13** (1995) S. 185-212

[str11] R.W. Strehlenert: "Förfaringsätt för utvinnande av såväl organiska som oorganiska bestandsdelar ur den avfallslut, som erhålles vid kokning av sulficellulosa", Schwed. Patent Nr. 34 941 (9.9. 1911)

[suz97] A. Suzuki; T. Oe; N. Anjo; H. Suzugaki; T. Nakamura: "Commercialization of Supercritical Water Oxidation" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan C (1997) S. 895-900

[swa92] K.C. Swallow; W.R. Killilea: "Comment on "Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzop-dioxin and Related Compounds"" Environ. Sci. Technol. 26 (1992) S. 1849-1850

[syr80] B.C. Syrett; D.D. Macdonald; H. Shih: "Pitting Resistance of Engineering Materials in Geothermal Brines - I. Low Salinity Brine" Corrosion 36 (1980) S. 130-139

[tag85] J. Tagaki; K. Ishigure: Nucl. Sci. Eng. 89 (1985) S. 177

[tak89] Y. Takahashi; T. Wydeven; C. Koo: "Subcritical and Supercritical Water Oxidation of CELSS Model Wastes" Adv. Space Res. 9 (1989) S. 8/99-8/110

[ter96] G. Terlinde; G. Fischer: "Beta-Titanlegierungen" Titan und Titanlegierungen, M.Peters, C.Leyens, J.Kumpfert, Eds., DGM, Oberursel (1996) S. 49-70

[tes91] 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" MIT-EL 91-003, MIT, Boston, MA, USA (1991) S. 1-58

[tes93] 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: Process Development and Fundamental Research" Emerging Technologies in Hazardous Waste Management III, ACS Symp. Ser. 518 (1993) S. 35-76

[tes97] J.W. Tester; P.A. Marrone; M.M. DiPippo; K. Sako; M.T. Reagan; T.A. Arias; W.A. Peters: "Chemical Reactions and Phase Equilibria of Model Halocarbons in Sub- and Supercritical Water" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan C (1997) S. 881-893

[tho91a] T.D. Thornton; D.E.Savage, P.E. LaDue III: "*Phenol Oxidation in Supercritical Water: Formation of Dibenzofuran, Dibenzo-p-dioxin and Related Compounds*" Environ. Sci. Technol. 25 (1991) S. 1507-1510

[tho91b] A.J. Thomas; E.F. Gloyna: "*Corrosion Behavior of High Grade Alloys in the Supercritical Water Oxidation of Sludges*" Technical Report CRWR 229, Center for Research in Water Resources, Bureau of Engineering Research, University of Texas, Austin, TX, USA (1991)

[tit86] J.A. Titmas: "*Method and apparatus for conducting chemical reactions at supercritical conditions*" US Patent Nr. 4.594.164 (10.6.1986)

[tit88] J.A. Titmas: "*Method and apparatus for enhancing chemical reactions at supercritical conditions*" US Patent Nr. 4.792.408 (20.12.1988)

[tom72] N.D. Tomashov; T.V. Chukalovskaya; G.P. Chernova: "*Properties of oxidized Ti-Pd-alloy surfaces after self-passivation in H₂SO₄ solutions*" Zashchita Metallov 8 (1972) S. 549-552

[tom73] N.D. Tomashov; T.V. Chukalovskaya; G.P. Chernova; G.M. Plavnik; A.P. Nazarova; A.P. Zakharov; Z.E. Sheshenina: "*A structural investigation of the surface layer on Ti-Pd alloys*" Prot. Met. 8 (1973) S. 259-261

[van94] E. van der Lingen geb. Wentzel; R.F. Kotze: "*The corrosion behaviour of cathodically modified powder-metallurgy titanium*" Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials, C.Lall, A.J.Neupaver, Eds., APMI Int., Princeton, NJ, USA, 7 (1994) S. 211-224

[vaq97] I. Vaquila; M.C.G. Passeggi; J. Ferrón: "*Oxidation process in titanium thin films*" Physical Review B - Condensed Matter 55 (1997) S. 13925-13931

[var92] G. Varga: "*DoE's Quest for Energy Recovery Using SCWO*" Proc. Workshop on Federal Programs Involving Supercritical Water Oxidation, G.J.Rosasco, Ed., NISTIR 4920, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA (1992) S. 58-66

[veh81] J. Vehlow: "*Corrosion of Tantalum in Sulfuric Acid between 150 and 270 °C with Nitric Acid and Hydrochloric Acid Metered in*" Metallic Corrosion; Proc. 8th ICMC, Mainz, 6-11.9.1981; Dechema, Frankfurt 2 (1981) S. 1436-1440

- [wag98] M. Wagner; V. Kolarik; B. Michelfelder; M. Juez-Lorenzo; T. Hirth; N. Eisenreich; P. Eyerer: "*Corrosion of Alloy 625 in Cl- containing fluids during supercritical water oxidation (SCWO)*" Eurocorr'98, Event No. 221, 28.9.-1.10.98, Utrecht, NL (1998)
- [wal76] G.R. Wallwork; J.M. Newburn: "*Crevice Corrosion in Titanium*" High Temperature High Pressure Electrochemistry Aqueous Solutions, NACE-4, D.Jones, J.Slater, R.Stachle, Eds., NACE, Houston, TX, USA (1976) S. 474
- [wan97] G. Wang; H. Wang; X. Liu: "*A Study of the Chemical Composition of the Passive Film on a Ti-Mo Alloy in HCl and H₂SO₄*" J. Mater. Eng. Perform. 6 (1997) S. 199-202
- [whi96] P. Whiting; A.H. Mehta: "*Supercritical water oxidation of organics using a mobile surface*" US Patent Nr. 5.543.057 (6.8.1996)
- [wib85] N. Wiberg: "*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*" de Gruyter, Berlin 91-100 (1985)
- [wir91] G.P. Wirtz; S.D. Brown; W.M. Kriven: Materials & Manufacturing Processes 6 (1991) S. 87-115
- [xia96] T. Xiang; K.P. Johnston; W.T. Wofford; E.F. Gloyna: "*Spectroscopic Measurements of pH in Aqueous Sulfuric Acid and Ammonia from Sub- to Supercritical Conditions*" Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) S. 4788-4795
- [you97] M.F. Young; M.C. Stoddard; B.L. Haroldsen; K.S. Ahluwalia; C.D. Robinson: "*The Transpiring Wall Platelet Reactor For Supercritical Water Oxidation of Materials With High Inorganic Loading*" The 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan A (1997) S. 167-170
- [zha89] X.G. Zhang; J. Vereecken: "*Repassivation and Stress Corrosion Cracking of Ti-6Al-4V in Aqueous and Methanolic Solutions*" Corrosion 45 (1989) S. 57-62
- [zil95] V.A. Zilberstein; J.A. Bettinger: "*Evaluation of materials performance in a supercritical wet oxidation system*" Corrosion/95 Paper No.558, NACE, Houston, TX, USA (1995) S. 1-19
- [zim50] F.J. Zimmermann: "*Wet Air Oxidation of Hazardous Organics in Wastewater*" US Patent Nr. 2.665.249 (1950)

[zor91] L.A. Zorry; R. Kaminsky; M.T. Klein; M.R. Klotz: "*The effect of salts on hydrolysis in supercritical water: Reactivity and availability*" Proc. 2nd Int. Symp. of Supercritical Fluids, Boston, MA, USA (1991) S. 425-428