

KfK 5087

September 1992

# Beiträge zu zukünftigen chemischen Entsorgungs- und Produktionsverfahren

H. Schmieder, H.-J. Bleyl, N. Boukis, H. Ederer,  
U. Galla, H. Goldacker, R. Grimm, E. Henrich,  
M. Kluth, G. Petrich, J. Schön, F. Weirich

Institut für Heiße Chemie  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Zentralbibliothek

15. OKT. 1992

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**

TA 121.791

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

Institut für Heiße Chemie

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

**KfK 5087**

**Beiträge zu zukünftigen chemischen Entsorgungs- und Produktionsverfahren**

H. Schmieder, H.-J. Bleyl, N. Boukis, H. Ederer, U. Galla, H. Goldacker, R. Grimm,  
E. Henrich, M. Kluth, G. Petrich, J. Schön und F. Weirich

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Zentralbibliothek

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

## ZUSAMMENFASSUNG

Wege und Chancen zur Entwicklung ökologisch verträglicherer Entsorgungs- und Produktionsverfahren werden diskutiert. Für die Verfahrensentwicklungen wurde die Nutzung von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium und Solvent zur Trennung sowie die Anwendung von indirekten Elektroredox-Verfahren ausgewählt.

Die einzelnen Entwicklungsarbeiten werden detailliert beschrieben.

## Contributions to cleaner chemical waste treatment and production processes

### ABSTRACT

Ways and chances for the development of cleaner chemical waste treatment and production processes are discussed.

Supercritical fluids as reaction media and as separation solvents and the application of indirect electroredox processes were selected for process developments.

The R & D activities are described in detail.

**EINLEITUNG: VERSCHMUTZUNG UND ABFALL**

Bei der globalen Entwicklung über die letzten Jahrhunderte wird vor allem das rasante Wachstum als Bedrohung für eine verträgliche Zukunft (Sustainable Development(1)) empfunden. Die Aufklärung der Folgen und Auswirkungen beschäftigen in zunehmendem Maße weltweit Wissenschaft und Forschung. Letztlich geht es um die Frage, ob die vom Menschen geschaffene technische Welt, die überhaupt erst die Voraussetzung für den sprunghaften Anstieg der Population geschaffen hat, zu massiven Schädigungen oder gar zur Zerstörung der natürlichen Lebensgrundlagen führt und was zu tun ist, um die Folgen zu mildern. Die Antworten auf diese komplexe Fragestellung sind, wie nicht anders zu erwarten, unvollständig und im einzelnen nicht eindeutig.

Angesichts des vielschichtigen Charakters und der voraussichtlich enormen Mittel zur Lösung der Probleme ist aber kein vernünftiges Handeln ohne belastbare wissenschaftliche Analyse denkbar. Fehler sind teuer und können sogar, insbesondere wegen des Kapitalmangels in der Dritten Welt, irreparabel werden. Aktionismus ist deshalb nicht angebracht und könnte fatale Folgen haben.

Ein im Gesamtkontext vorrangiges Problem stellt die globale Energieversorgung dar. Nach Meinung von Experten (2) ist bei dem zu erwartenden Bevölkerungszuwachs und einem durchschnittlichen Leistungsbedarf von 2.5 kW pro Kopf - wobei den Entwicklungsländern eine Wachstumschance dadurch eingeräumt wurde, daß ihr Leistungsbedarf von 1.1 (1990) auf 2.2 kW pro Kopf verdoppelt und der der Industrieländer gegenüber 1990 halbiert wurde - mit einem globalen Gesamtleistungsbedarf von 20.3 TW im Jahr 2025 zu rechnen. Das sind 50 % mehr als heute.

Unter den Experten ist offenbar unstrittig, daß eine drastische Erhöhung des Energieangebotes für die dritte Welt zwingend notwendig ist, vor allem auch, weil auf Grund empirischer Befunde die Bevölkerungszunahme damit wirksam gedämpft werden kann.

Die Frage ist, wie diese Energie am umweltverträglichsten bereitgestellt werden kann.

Der Verschmutzungsindex (2), d.h. das Ausmaß der von Menschen zu verantwortenden Veränderungen gegenüber dem vorindustriellen Zustand, ist in der Abb. 1 dargestellt. Der größte Anteil dieser Verschmutzung wird durch Nutzung von industriellen und traditionellen Brennstoffen verursacht. Es wird aus der Abbildung deutlich, daß neben den heute heftig diskutierten Spurengasen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  vor allem bei den Metallen massive Erhöhungen aufgetreten sind. Die von den letzteren oder von anderen Stoffen, die hier nicht erwähnt sind, ausgehende Gefährdung ist weniger gut verstanden als die der Spurengase.

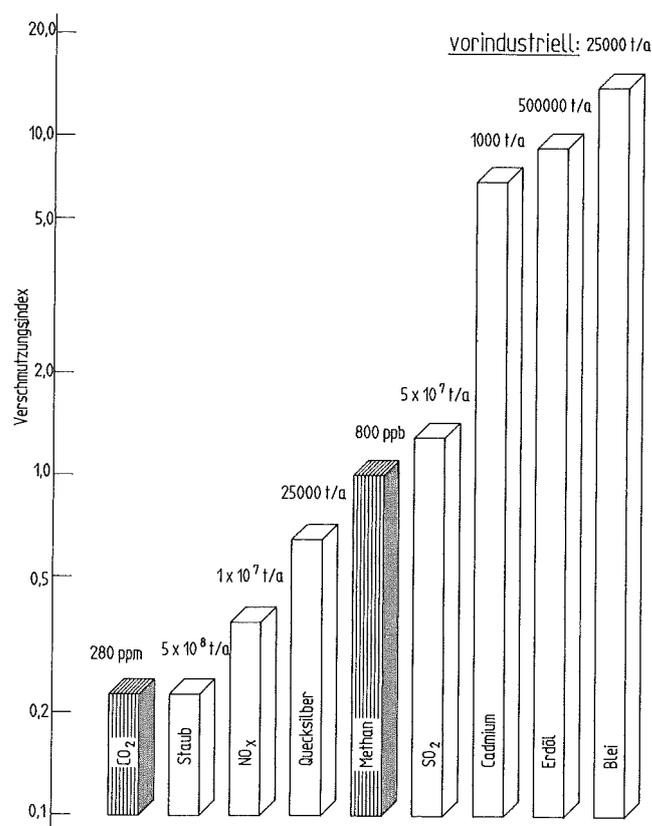


Abb. 1 Globaler Verschmutzungsindex. Veränderungen im Vergleich zum vorindustriellen Zustand

Quelle: J.P. Holdren, Spektrum d. Wiss. Nov. 90, S. 168

Geht man von pessimistischen Annahmen der Klimaforschung aus, dann verbietet sich schon heute die verstärkte Nutzung von fossilen Brennstoffen. Damit ist das Dilemma der globalen Energieversorgung aufgezeigt:

Einerseits steigender Energiebedarf durch die wachsende Population mit ihrer zivilisatorischen Aktivität und andererseits die Forderung nach Senkung des Anteiles fossiler Brennstoffe, die heute mehr als 80% des Energiebedarfes decken.

Zur Überwindung sehen die Experten mit zunehmender Übereinstimmung im wesentlichen drei Säulen:

- Effizientere Nutzung und sparsamerer Umgang mit Energie.
- Verstärkter Einsatz erneuerbarer Energien.
- Kernenergie.

Mit der Kernenergie wird jedoch meistens die Einschränkung verbunden, daß sie bezüglich des Risikos, so wie sie heute real existiert, nicht akzeptabel ist. Folgt man dieser Annahme, sind große Aufwendungen für neue, bezüglich schwerer Unfälle drastisch verbesserte Reaktoren und für einen mißbrauchssichereren Brennstoffkreislauf notwendig. Die Kosten können nur von den reichen Industrieländern aufgebracht werden. Ähnlich verhält es sich mit der Solar- und Windenergie. Sie kosten am meisten und erfordern den höchsten Kapitaleinsatz.

Die Hoffnung, daß sich der Leistungsbedarf in den Industrieländern ohne große wirtschaftliche Verwerfungen und Wohlstandseinbußen in einem relativ kurzen Zeitraum halbieren läßt, gründet sich auf den Befund, daß in den Industrieländern die Energieintensität (Energieverbrauch/Bruttosozialprodukt) seit etwa 1920 ständig sinkt. Das gilt nicht für elektrische Energie, hier zeigt die entsprechende Größe steigende Tendenz bzw. hat einen konstanten Wert, wie z.B. in den USA für die letzten 15 Jahre. Ob sich die Hoffnung bestätigen wird, hängt nicht zuletzt davon ab, welcher Verschmutzungsgrad dem Planeten zugemutet werden darf. Allein die in Deutschland etablierte Rauchgasentschwefelung verzehrt drei Prozentpunkte vom Wirkungsgrad eines Kraftwerkes und produziert große Mengen Gips, je nach Verfahrensweise mit Flugasche kontaminiert. Würde dieses Verfahren für Kohlekraftwerke weltweit eingeführt, müßte schätzungsweise ein jährlicher Anfall von 200 Mio t Gips bewältigt werden. Das entspricht nahezu dem dreifachen Weltverbrauch von 1980 (Naturgips u. Naturanhydrit). Würde man die Abtrennung von CO<sub>2</sub> aus dem Rauchgas in Betracht ziehen wollen, müßten unter optimistischsten Annahmen mehr als 10 Prozentpunkte des Wirkungsgrades geopfert werden. Generell ist für verbesserte Rückhaltung von verdünnten Stoffen aus Effluents (Abgasen und Abwässern) mit höherem Energieinput zu rechnen. Die gleiche Tendenz ist für die Rohstoffgewinnung gültig, wenn ärmere Erze verarbeitet

werden müssen. Es ist also zumindest Skepsis angebracht, wenn es um drastische Senkungen des Energieverbrauches geht, wie oben für die Industrieländer angenommen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß aufgrund der wissenschaftlichen Erkenntnisse der nahen Zukunft die internationale Politik die Verhinderung einer weiteren Zunahme der Verschmutzung zur ersten Priorität erheben könnte. Dann werden aus den oben genannten Gründen global sogar mehr als die angenommenen 20 TW benötigt werden. Dies würde die Forderung nach der schnellen Entwicklung energieeffizienterer Verfahren, erneuerbarer Energien und nicht zuletzt einer neuen, akzeptierten Generation Kerntechnik verstärken, weil nur so die Verschmutzung verringert werden kann. Das Ressourcenpotential ist groß und mehr Energie bedeutet nicht grundsätzlich etwas Schädliches, wie man bei der Lektüre mancher Publikationen glauben könnte. Dort wird meistens übersehen, daß die Erde gegenüber dem Weltraum zwar thermodynamisch ein geschlossenes aber kein isoliertes System darstellt. Die Entsorgung (Abstrahlung) des Abfalles Wärme aus Energieumwandlung und -nutzung ist also prinzipiell gesichert. Abwärme ist eine verträglichere Form der Entropieänderung als die materielle Verschmutzung.

Das Wachstum hat in den reichen Industrieländern zu einem anderen bedrohlichen Problem geführt, das vorrangig zum Handeln zwingt. Der nach dem zweiten Weltkrieg schnell wachsende materielle Wohlstand hat durch immer mehr Waren und schnellere Entwertung das Müllproblem verursacht. Das Gesamtaufkommen der OECD Länder erreichte Anfang der neunziger Jahre 2.2 Mrd.t/a. Allein in den EG-Ländern fallen jährlich 28 Mio t Sonderabfall an, der zur Hauptsache industriellen Ursprunges ist, die höchsten Entsorgungskosten verursacht und das größte Gefährdungspotential darstellt (3). Die unkontrollierte Ablagerung von Abfällen, insbesondere von Sonderabfällen in der Vergangenheit, hat zum Altlastenproblem geführt. Die OECD schätzt die Sanierungskosten für Westdeutschland auf 24 und für die USA auf bis zu 100 Mrd.ECU. Sie kommentiert diese Befunde wie folgt: "Die hiermit verbundenen Risiken sind beträchtlich; nachlässige Deponierung kann unserer Gesellschaft sehr hohe Kosten aufbürden, 100 bis 1000 fach höhere Kosten als vergleichbare Ausgaben für ein vorbeugendes Abfallmanagement, das der Umwelt keine Schäden zufügt".

Die heutige Situation der Abfallentsorgung ist durch zwei Engpässe gekennzeichnet. Einerseits mangelt es an Deponiegelände und andererseits stehen viel zu wenig Kapazitäten zur chemisch-physikalischen und thermischen Behandlung zur Verfügung, bei denen die Schadstoffe unschädlich gemacht bzw. immobilisiert werden und das Volumen reduziert wird. Durch den wachsenden Widerstand in der Bevölkerung gegen Deponierung als auch gegen traditionelle Abfallbehandlung verschärft sich die Situation noch. Heute werden von der Planung bis zur Inbetriebnahme einer Müllverbrennungsanlage fast zehn Jahre angesetzt. Schon die Abfallbilanz (4) der Bundesrepublik von 1984 verdeutlichte die Problematik. Danach wurden 73% deponiert, was damals mit dem absehbaren Deponierestvolumen nur eine Reichweite von weiteren sieben Jahren ergab. 5% wurden verbrannt und 14% wiederverwertet. Eine gewisse Entspannung des Problems wird durch Abfallexporte erreicht, die jedoch keine Dauerlösung sein können.

Eine auf Dauer verträgliche Lösung ist nur durch einen integrierten Ansatz über Versorgung und Entsorgung erreichbar: Minimierung der Abfallmengen durch Vermeiden und Verwerten. Produktionsprozesse und Produktnutzung gänzlich ohne Abfall (Reststoffe), gibt es nicht. Wie ein solches Konzept im einzelnen aufgebaut werden kann, hat H. Hulpke am Beispiel der chemischen Industrie dargestellt (5):

1. Abfallentsorgung: Schonung von Luft, Wasser und Boden.
2. Abfallverwertung: Stoffliche und energetische Nutzung.
3. Abfallvermeidung: Verfahren zur Rohstoffersparnis und Abfallminimierung.
4. Produktforschung: Nutzungs- und Umwelteigenschaften.
5. Sicherheitsforschung: Verfahrens- und Produktrisiken.
6. Umweltforschung: Analytik, Wirkung und Bewertung.

In den Punkten Abfallvermeidung und Abfallverwertung ist das eigentliche Entlastungspotential für die Zukunft zu sehen. Daneben sind quellennahes Abfallmanagement, das Vermischen und Verdünnen

vermeidet und der Ersatz veralteter Entsorgungsverfahren durch neue, ökologisch verträglichere Verfahren von vorrangiger Bedeutung. Neben der oben erwähnten Rauchgasreinigung gibt es schwerwiegendere Beispiele, wie etwa schadstoffblaste Reststoffe aus der Bodensanierung, die den Deponieengpaß stapazieren, um nur eines zu nennen, die Zweifel an der bestehenden Entsorgungspraxis aufkommen lassen. Es ist jedoch rückblickend keineswegs überraschend, daß die Entwicklung der Entsorgungstechnik, die weitgehend dem Markt überlassen war, nicht immer zu den besten Lösungen geführt hat. Die ökonomisch-ökologisch Optimierung der Produktionssysteme und Produkte erfordert mehr als der kurzfristig orientierte Markt zu leisten vermag. Die staatliche Vorsorge mit ihrer Normensetzung ist ökologisch mindestens von gleicher Bedeutung. Staatliche Vorsorge bedarf aber einer breit angelegten wissenschaftlichen Unterstützung, die von der Schadwirkung über die unter ökobilanzieller Bewertung auszuwählenden Verfahren bis zur Systemanalyse reicht. Handeln, das sich auf einen wirksamen, so noch nicht existierenden Verbund aus unabhängiger Forschung und Entwicklung, Produzenten und Entsorgungsunternehmen gründet, dürfte deshalb der sicherste Weg sein, um die Fehler der Zukunft zu minimieren.

#### **WEGE ZU ÖKOLOGISCH VERTRÄGLICHEREN VERFAHREN**

Die heute im Rahmen des Projektes Schadstoff- und Abfallarme Verfahren, PSA des Kernforschungszentrums laufenden Entwicklungsvorhaben sind in erster Linie auf die Optimierung und Verbesserung, aber auch auf die Entwicklung von neuen Entsorgungsverfahren ausgerichtet. Rückhaltetechniken, thermische und physikalisch-chemische Abfallbehandlung sowie Beiträge zur Sanierung von Altlasten stehen dabei im Vordergrund der Arbeiten. Das Zentrum hat hier beispielsweise in Zusammenarbeit zwischen dem Laboratorium für Isotopentechnik und dem Institut für Heiße Chemie auf dem Gebiet der Müllverbrennung international anerkannte Arbeit geleistet.

Als langfristiges Ziel sind Beiträge zur Entwicklung von ökologisch verträglicheren Produktionsverfahren geplant. Abfallminimierung und Reststofffrezyklisierung sind dabei vorrangige Gesichtspunkte.

Der Versuch, für das komplexe System Chemische Technik allgemeine Kriterien zu finden, die das Ziel ökologisch verträgliche Verfahren ("cleaner chemistry") bestimmen, kann nur zu einem groben Raster führen. Wichtige Kriterien sind in diesem Rahmen:

- Selektivitätsverbesserung (Synthese, Trennung), Minimierung von Nebenprodukten.
- Prozeßoptimierung.
  - Energie,
  - Raum-Zeit-Ausbeute,
  - Reduzierung von Inventaren.
- Minimierung des Einsatzes von Hilfsstoffen ( Chemikalien ).
- Auswahl umweltschonender Hilfsphasen, Vermeidung schädlicher Lösungsmittel.
- Fehlerfreundliche Verfahren.

Die Abb. 2 zeigt ein typisches, traditionelles Reaktionsschema mit nachfolgender Trennung. Umsatzgrad und Selektivität werden durch die Gleichgewichte und die benutzte Reaktionstechnik bestimmt. Reaktionsmedium und Katalysator spielen eine herausragende Rolle. Die nachfolgende Trennung erfolgt häufig durch Rektifikation oder Extraktion. Abfallmenge und Emission der beiden Operationen hängen sowohl von den gewählten Edukten (Reaktionstyp) als auch von der Reaktionstechnik ab. Sollen Schadstoffanfall, Abfallmengen und Emissionen bei der Herstellung eines Produktes gesenkt werden, sind deshalb sowohl Reaktionstyp als auch Reaktionstechnik kritisch zu diskutieren.

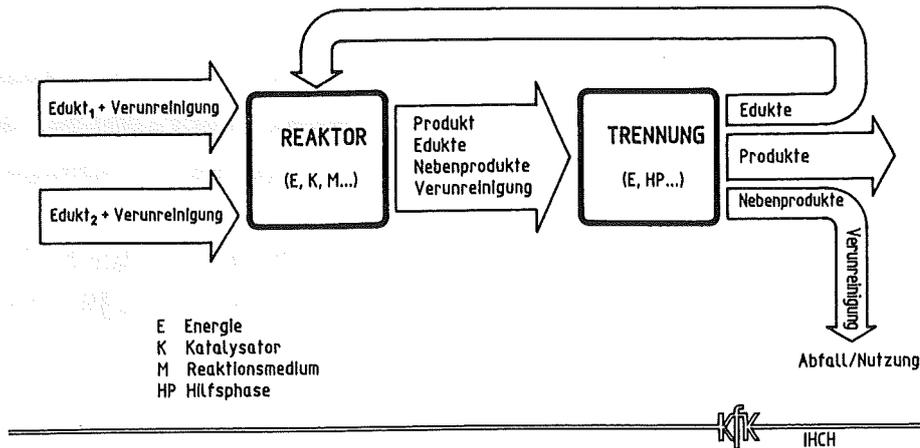


Abb. 2 Traditionelles Reaktionsschema mit nachfolgender Trennung

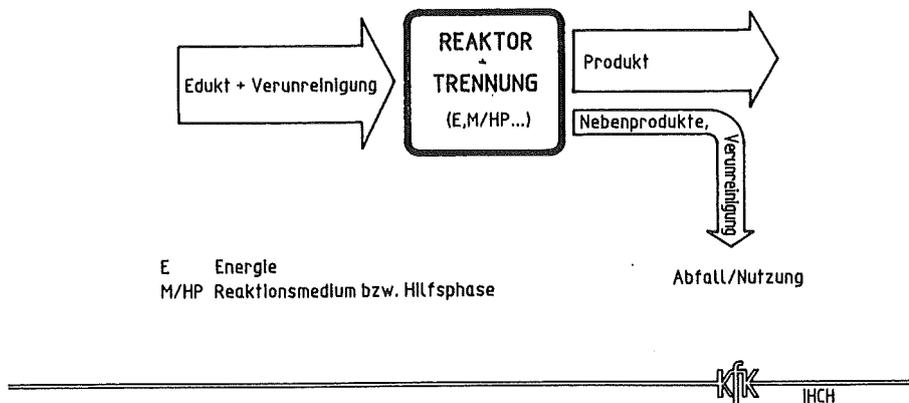


Abb. 4 Reaktionskonzept mit integrierter Trennung und Nutzung von Elektrordox-Mediatoren

Eine zusammenfassende Darstellung der Möglichkeiten für eine umweltverträglichere chemische Produktion wurde letzstens von M. Zlo-karnik publiziert (6). Neben der Integration von Reaktion und Trennung anstelle des üblichen Aufeinanderfolgens der beiden Prozessschritte wird dort der Auswahl des Reaktionsmediums eine wichtige Bedeutung zugemessen. Als Alternativen werden anorganische Salzschnmelzen, kondensierte oder homogene Gasphasen, Mikroemulsionen und überkritische Fluide diskutiert.

Ein großes Potential bezüglich Abfallminimierung, das bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist, besitzt die Elektrochemie (7). Ein Beispiel dafür sind elektrochemische Verfahren zur Rauchgasreinigung, die sich aber bisher nicht durchsetzen konnten.

Für die Beiträge des Zentrums zum Thema ökologisch verträglichere Verfahren wurden auf der Basis von Literaturrecherchen und unter Berücksichtigung der Erfahrungen und Einrichtungen, in erster Li-

nie die Nutzung von überkritischen Fluiden als Reaktionsmedium und Hilfsphase zur Trennung und elektrochemische Redoxverfahren ausgewählt.

## ÜBERKRITISCHE FLUIDE (SCF)

Die wichtigste industrielle Anwendung von SCF ist heute die Decoffeinierung mit Kohlendioxid als Extraktionsmittel. Der inerte Charakter des Kohlendioxids, die einfache Trennung von Gelöstem und Solvent (rückstandsfreier Extrakt) sowie die zur Stofftrennung außergewöhnlich günstigen physikalischen Eigenschaften unter überkritischen Bedingungen, generell für SCF gelten (ungewöhnlich hohe Kompressibilität, hoher Diffusionskoeffizient, niedere Viskosität), haben das Verfahren zum Erfolg geführt. Das Potential der Extraktion mit SCF ist sehr breit und hat weltweit Eingang in Forschungs- und Entwicklungsprogramme gefunden. Am besten sind bisher Systeme mit überkritischem Kohlendioxid untersucht (8). Die Anwendungen (s. Tab. 1) reichen von der Analytik (SCF Chromatographie) über Trennungen bei Pharmazeutika mit überraschenden, konventionell nicht zu erreichenden Effekten über Katalysatorregeneration bis zur Reinigung von Abwässern.

### Industriell :

- Decoffeinierung mit CO<sub>2</sub>
- Hopfenextraktion mit CO<sub>2</sub>
- SCF-Chromatographie in der Pharmazie
- u.a. ...

### Laufendes F & E :

- Extraktion und Oxidation von Abfällen ..
- Kohle-Aufschluß (H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH ..)
- Sterintrennung in der Pharmazie
- Kristallisation aus SCF's
- Imprägnierung von Holz, Fasern ...
- u.a. ...

### Potentiell :

"Manipulation" von chemischen Reaktionen  
(Thermodynamik, Kinetik)

 KfK  
INCH

Tab. 1 Anwendungen für SCF

SCF werden aber auch als Reaktionsmedium und als Reaktand selbst benutzt. Als wichtiges Beispiel ist hier das überkritische Wasser zu nennen. Grundlegende und umfassende Publikationen dazu stammen von E. U. Franck und seinen Mitarbeitern (s. z.B. 9 und 10).

Im überkritischen Zustand sinkt die Dielektrizitätskonstante bis auf einen Wert  $< 10$  ab. Dadurch wird Wasser zum exzellenten Lösungsmittel für organische Stoffe, besitzt aber auch eine gute Löslichkeit für Gase wie Sauerstoff, Wasserstoff u.a., wie die Abb.3 (10) zeigt.

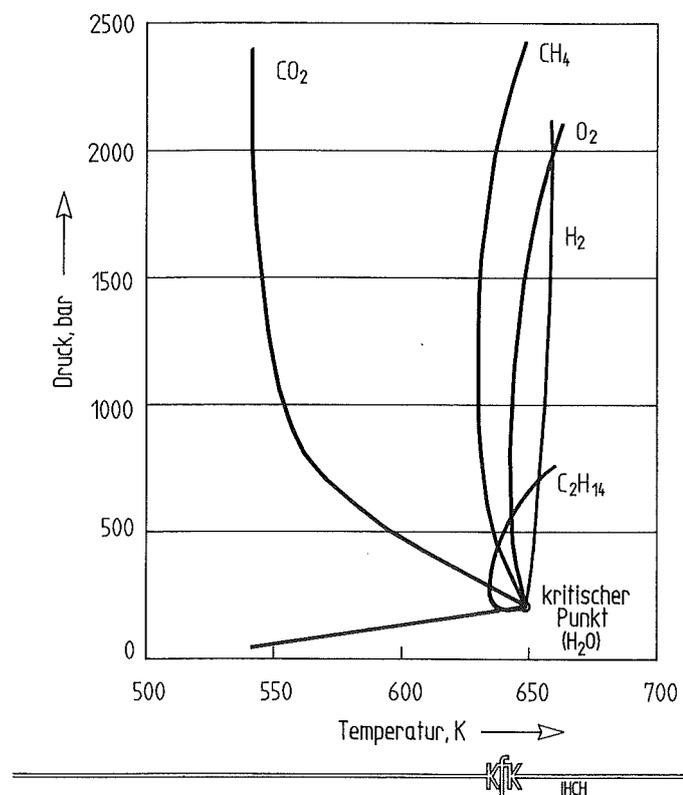


Abb. 3 Kritische Kurven für binäre Systeme von Wasser mit  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  u.  $\text{C}_2\text{H}_4$ .  
Rechts von den Kurven ist das Gebiet des überkritischen Fluids,  
links davon können zwei Phasen auftreten (10).

Allein diese Befunde weisen schon auf die Vielfalt der Möglichkeiten für homogene chemische Reaktionen in überkritischem Wasser hin. Z.B. wurde erfolgreich demonstriert, daß organisches Material bei Temperaturen um  $600^\circ\text{C}$  mit hohen Reaktionsraten ohne  $\text{NO}_x$  Bildung oxidiert werden kann (11). Bei optimaler Eduktzusammensetzung wird Energie nur für die Kompression des Sauerstoffes benötigt. Als Oxidationsmittel kann dabei auch Wasserstoffperoxid anstatt Sauerstoff verwendet werden.

Wegen der guten Wasserstofflöslichkeit sind auch Hydrierungen in SCF möglich (12). Auch hier können sehr hohe Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden, weil die Stoff- und Wärmeübergangshemmungen vergleichsweise klein sind.

Ganz allgemein eröffnet sich die Möglichkeit, Reaktionsabläufe mit SCF als Reaktionsmedium zu manipulieren, so daß günstigere Produktausbeuten erzielt und die Zahl der Prozeßschritte vermindert werden kann. In der Literatur werden zahlreiche Möglichkeiten zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeiten (kinetischer Druckeffekt) und zur Verschiebung der Gleichgewichtskonstanten diskutiert (13, 6). Die ungewöhnlich große Kompressibilität kann insbesondere für Trennungen (Fällung, Extraktion) ausgenutzt werden, weil über die Dichte die Löslichkeit variiert werden kann.

Umfangreiche Grundlagenuntersuchungen (Phasendiagramme, Löslichkeiten, Reaktionsdaten usw.) zu zahlreichen Stoffen und Stoffgemischen im überkritischen Zustand sind aus der Literatur bekannt. Wegen der ungewöhnlichen Bedingungen ist der experimentelle Aufwand zur Ermittlung von Stoff- und Reaktionsdaten erheblich. Mathematische Modellbildung kann diesen Aufwand reduzieren und für die Auslegung von Experimenten und die Erarbeitung von Verfahrenskonzepten angewendet werden. Die im Zentrum vorhandenen Erfahrungen und Einrichtungen zur Prozeßmodellierung werden hier von großem Nutzen sein (14).

## ELEKTROCHEMIE

Die Elektrochemie besitzt den grundlegenden Vorteil, ohne Chemikalien Redoxreaktionen zu ermöglichen, was in der Konsequenz zur Vermeidung von Abfällen aus diesen Hilfschemikalien führt bzw. aufwendige Regeneration erspart. Für die Kerntechnik hat das Zentrum auf diesem Gebiet neue Verfahren vom Laborexperiment bis zur industriellen Anwendung entwickelt. Dazu gehören Extraktoren, in denen Elektroreduktion und Trennung integriert ablaufen (15). Einsparung von Prozeßschritten und höhere Trennleistung ist der Vorteil dieser Apparate.

Häufig ist in der Vergangenheit die industrielle Einführung elektrochemischer Verfahren an ungeeigneten Elektrolyten gescheitert, was insbesondere für die organische Elektrosynthese gilt. Ein anderer Nachteil sind die in der Praxis auftretenden Durchtritts-, Reaktions- und Stofftransporthemmungen, die niedrige Wirkungsgrade zur Folge haben. Für SCF und hier insbesondere für Zweiphasen-Systeme, prinzipiell aber auch für überkritisches Wasser, besteht ein großes Potential diese Nachteile zu umgehen.

Für die organische Elektrosynthese kann die gute Löslichkeit für organisches Material ausgenutzt werden und generell weiß man, daß mit steigender Temperatur die durch Hemmungen verursachten Überspannungen absinken. Außerdem werden häufig die Gleichgewichte mit steigender Temperatur in die günstigere Richtung verschoben. Der heute zu erkennende Entwicklungsbedarf ist in der Konstruktion "abstandsloser" Zellen zu sehen, die unter den unüblichen Bedingungen der SCF zuverlässig arbeiten. Im Vordergrund steht dabei das Auffinden geeigneter Materialien für Containment, Elektroden und - wenn notwendig - Diaphragmen.

Für die SCF-Zweiphasen Elektrolyse mit Elektroredox-Mediatoren (im Kreislauf elektrochemisch produzierte Reduktions- bzw. Oxidationsmittel) eröffnet sich ein weites Feld, sowohl im Hinblick auf Schadstoffabtrennung und -abbau als auch für die Elektrosynthese. Aus der Literatur sind auf diesem Gebiet nur sehr wenige grundlegende Experimente bekannt (16). Die Anwendung von SCF haben wir dort für die Zweiphasenelektrolyse nicht gefunden. Das Potential der Verfahrensweise liegt in der Möglichkeit die Gleichgewichte durch die integrierte Trennung zu verschieben (Produktausbeute), die Verweilzeit zu variieren (Selektivität) und in der einfachen Separation (Entspannung) des SCF sowie in dessen Redoxstabilität (z. B.  $\text{CO}_2$ ).

Die Abb. 4 zeigt das Konzept eines elektrochemischen Reaktors mit integrierter Trennung und verdeutlicht die prinzipiellen Vorteile gegenüber dem traditionellen Reaktionsschema in Abb. 3. Neben der apparativen Vereinfachung, darf prinzipiell mit höherer Produktausbeute und weniger Nebenprodukten gerechnet werden.

Ein bisher technisch nur wenig genutztes Teilgebiet der Elektrochemie sind plasmachemische Verfahren (17). Dabei werden hochre-

aktive chemische Spezies und/oder hohe Temperaturen in verschiedenartigen elektrischen Entladungen für chemische Umsetzungen angewendet.

In Hochtemperaturplasmen, z.B. Bogenentladungen, werden anderweitig überhaupt nicht zugängliche Temperaturen bis über 10000 K erreicht. Dadurch sind extrem hohe Reaktionsraten möglich und es können ungewöhnliche Produkte, ein aktuelles Beispiel sind die Fullerene, erzeugt werden. Die hohen Temperaturen in Plasmabrennern wurden aber auch für die Zerstörung hochstabiler Schadstoffe vorgeschlagen.

In Nichtgleichgewichtsplasmen, wie stillen Entladungen oder Glimmentladungen, machen die selektiv angeregten Spezies schon bei niedrigen Temperaturen Reaktionen möglich, die sonst aufwendigere Verfahren erfordern. Beispielsweise wird Ozon technisch nur durch stille Entladung erzeugt. Ein anderes Beispiel ist der stabile Einbau von Krypton in Metallschichten durch Ionenzerstäubung. Das Verfahren wurde zur Spaltkryptonkonditionierung im Kernforschungszentrum entwickelt (18).

Der Energieverbrauch für Synthesen liegt zwischen 2 und 20 kWh pro kg. Deshalb werden plasmachemische Verfahren häufig zur Erzeugung dünner Schichten in der Mikroelektronik, Optik oder zum Korrosionsschutz eingesetzt, weil dabei nur wenig Material umgesetzt wird.

Für Oberflächenbehandlungen, Synthesen und Stoffumwandlungen wird in diesem relativ jungen Teilgebiet der Chemie ein hohes Innovationspotential vermutet.

## **DIE ENTWICKLUNGSVORHABEN**

### **REINIGUNG VON KONTAMINIERTEN ABWÄSSERN DURCH ÜBERKRITISCHE OXIDATION**

Bei dem Prozess wird organisches Material unter Zusatz von Oxidationsmittel ( $O_2$  oder  $H_2O_2$ ) in Wasser als Reaktionsmedium komplett zu  $CO_2$  und Mineralsäuren umgesetzt. Für organisch gebundenen Stickstoff wurde als höchste Oxidationsstufe in kleinen Anteilen  $N_2O$  neben  $N_2$  und  $NH_3$  nachgewiesen. Dieser Vorteil, daß die Bildung

von NO bzw. NO<sub>2</sub> vermieden wird, erklärt sich vermutlich durch die im Vergleich zur üblichen Verbrennung niedrigere Prozeßtemperatur von etwa 600 °C. Unter Normaldruck läuft die Verbrennung bei solchen Temperaturen unvollständig ab, wobei Ruß und Teer gebildet werden. In Wasser wird dies vermieden, wenn der Druck soweit erhöht wird, daß es im überkritischen Zustand vorliegt (Prozeßdruck ca. 250 bar). Die Grundlagen des Prozesses wurden am Massachusetts Institute of Technology erarbeitet (19, 11). Das Verfahren kann kontinuierlich in einem Rohrreaktor oder diskontinuierlich in einem Kessel ausgeführt werden. Im Falle des Rohrreaktors mit großem Länge/Durchmesser-Verhältnis, wird die maxiale Vermischung sehr klein gehalten, sodaß keine umsatzbegrenzenden by-pass Effekte, wie bei der traditionellen Verbrennung auftreten.

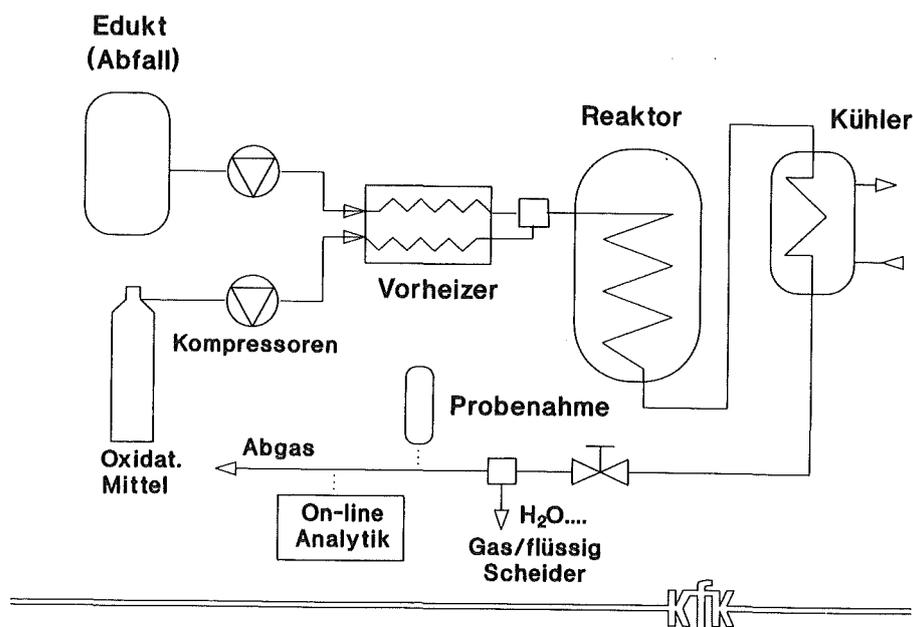


Abb. 5 MINI-PLANT zur Verbrennung in SCW

Die Abb. 5 zeigt ein Verfahrensschema für einen kontinuierlichen Verbrennungsprozeß in überkritischem Wasser (SCW). Das Edukt ist Abfall in Form von wässrigen Lösungen, Emulsionen oder auch Suspensionen. Die Herkunft dieser Abfälle kann sehr unterschiedlich sein; einige Beispiele sind in Tab. 2 aufgelistet. Wegen der vergleichsweise niedrigen Investitions- und Betriebskosten (20) sowie der kompakten Bauweise bietet sich das Verfahren sowohl als Vorort- als auch mobile Anlage an und ermöglicht quellennahe Beseitigung des Abfalles.

- Effluents
  - aus Bodenwäsche und -extraktion
  - aus Desorption von A-Kohle oder anderen Adsorbentien
- Wäßrig/org. Abfälle (aus Entwässerung von Sonderabfällen, Schlämme)
- Schmiermittelabfälle
- Metallbearbeitungsabfälle (Bohrmilch ..)
- Hochtoxische Stoffe (militär. Altlasten, Pharma-Abfall)
- ....



Tab. 2 Anwendungspotential für Oxidation in SCW

Das Edukt wird auf Betriebsdruck gebracht, passiert einen Vorwärmer, wird danach mit dem komprimierten Oxidationsmittel vermischt und unverzüglich dem Rohrreaktor zugeführt. Für die in Laborexperimenten untersuchten Modellsubstanzen (org. Nitro- und Halogenverbindungen, einschließlich 2,3,7,8 Tetrachlordibenzo-dioxin, TCDD) wurden bei Verweilzeiten bis zu 4.4 min für die Edukte unter Normalbedingungen (ca. 15 sec als überkritische Fluide) Abbaueffektivitäten von mehr als 99.99% erreicht (20). Das Reaktoreffluent durchläuft danach einen Kühler und wird entspannt. Daran schließt sich ein gas-flüssig-Scheider an, in dem  $\text{CO}_2$  von der Lösung getrennt wird. Bei Anwesenheit von Salzen, die entweder schon im Edukt enthalten sind oder durch Zugabe von Alkalien mit den Mineralsäuren gebildet werden, ist zusätzlich ein flüssig-fest-Scheider vorzusehen. Die rückgewonnene Wärme wird im Vorwärmer eingesetzt. Bei einem Kohlenwasserstoffgehalt von etwa 10% im Edukt kann sich der Prozeß energetisch selbst tragen.

Bei den großen potentiellen Vorteilen, die das Verfahren besitzt, darf nicht übersehen werden, daß insbesondere für die verfahrenstechnische Umsetzung wesentliche Probleme nicht gelöst sind. Dazu gehört in erster Linie der Reaktorwerkstoff. Die bisher benutzten Materialien sind hauptsächlich Nickelbasislegierungen. Diese zeigen aber, zumindest bei höheren Halogengehalten im Edukt, erheblichen Korrosionsangriff, sodaß für den Reaktor mit nicht zufriedenstellender Lebensdauer gerechnet werden muß. Lösungen des Problems sind in Auskleidungen des Reaktorrohres zu sehen. Experimentelle Untersuchungen dazu sind im Institut für Materialfor-

schung vorgesehen. Ein anderes Problem stellen Ausscheidungen von Feststoffen im Reaktor dar, die bei höheren Gehalten, wegen der niederen Löslichkeit von Salzen unter überkritischen Bedingungen (21), zu Störungen führen können. Optimierung von Strömung und Reaktorgeometrie sind in dieser Hinsicht mögliche Auswege und erfordern experimentelle Untersuchungen. Mit ausgeschiedenen Feststoffen sind darüberhinaus Probleme am Druckreduzierventil durch Erosion zu erwarten; ähnliches gilt für die Ventile der Hochdruckspeisepumpen, wenn das Edukt eine Suspension ist.

In reaktionstechnischer und verfahrensschemischer Hinsicht sind experimentelle Arbeiten vor allem in folgenden Punkten notwendig:

- Untersuchungen zu Umsatz und Kinetik an schwer oxidierbaren Modellsubstanzen und realen Abfällen mit dem Ziel von Druck-, Temperatur- und Reaktorgeometrieoptimierung.
- Untersuchungen zum Anlagen scale-up.
- Qualifizierung und Entsorgung der Reststoffe (Abfälle), wie Reaktionswasser und Mineralien.

Erste experimentelle Untersuchungen wurden 1991 mit mikrochemischen Methoden begonnen. Dabei werden Miniaturautoklaven mit einem Volumen von 10-100 Mikroliter benutzt. Ziel dieser Untersuchungen ist es, auf schnelle Weise für verschiedene Substanzklassen Umsätze als Funktion der Hauptparameter zu ermitteln. Die Relevanz der Ergebnisse ist in den Fällen beschränkt, wo die Reaktorwand sich an der Reaktion "beteiligt", weil die Miniaturautoklaven ein extrem großes Oberflächen/Volumen-Verhältnis besitzen. Aus diesem Grund wurde Anfang 1992 eine Apparatur mit einem Autoklavenvolumen von 100 ml zusätzlich zu der im Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik schon betriebenen, installiert und Funktionstests durchgeführt (s. Abb. 6). Zur gleichen Zeit wurde mit der Inbetriebnahme einer kontinuierlichen Laboranlage mit Rohrreaktor begonnen. Die Anlage ist für Betriebstemperaturen bis zu 700 °C und 400 bar bei einem Eduktdurchsatz von ca. 1 kg/h ausgelegt.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurden zur Reduzierung des großen experimentellen Aufwandes bei der Ermittlung von Stoff- und Reaktionsdaten im überkritischen Gebiet theoretische Arbeiten begonnen. Die mathematische Modellierung von Zustandsdiagrammen, Löslichkeiten in Mehrkomponentensystemen und auch die Simulation von reaktiven Systemen sind die wichtigsten Themen. Neben der Ersparnis von experimentellen Aufwand wird vor allem eine Verbesserung des grundlegenden Verständnisses sowie Unterstützung für das Design der geplanten Pilotanlagen, sowohl für die überkritische Oxidation als auch für die überkritische Extraktion erwartet.

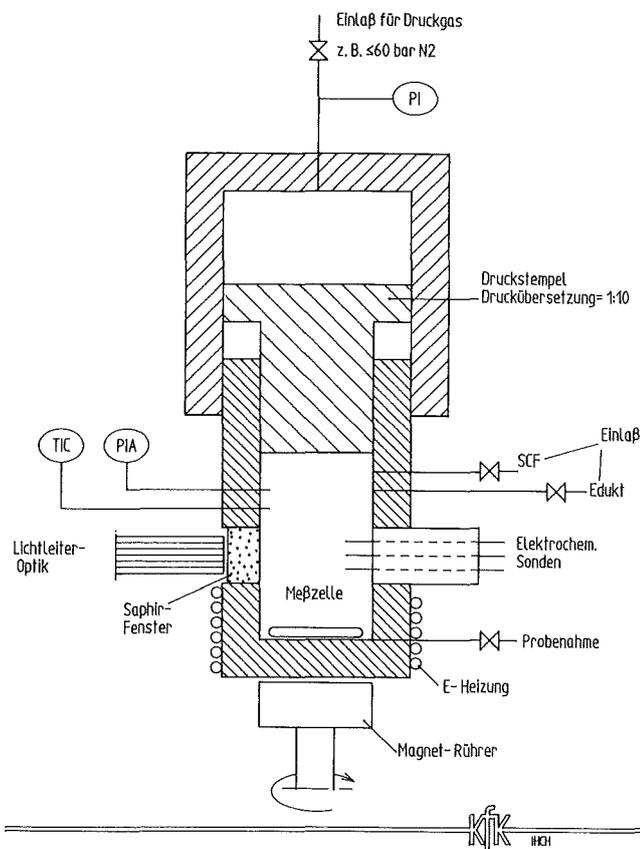


Abb. 6 Meßzellen für grundlegende Untersuchungen im SCF.

## REINIGUNG VON WÄSSERN UND FESTSTOFFEN DURCH ÜBERKRITISCHE EXTRAKTION

Die zunehmende Attraktivität der überkritischen Extraktion für industrielle Anwendungen basiert neben den oben erwähnten physikalisch-chemischen Vorzügen vor allem darauf, daß wegen der steigenden Energiekosten nach Ersatz für energieintensive Trenntechniken (Destillation) und nach ökologisch unbedenklicheren Solvents im

Falle der Extraktion gesucht wird (22, 23). Dies zeigt sich auch bei Entsorgungsverfahren. Für die Eindampfung von Sickerwasser wird mit Kosten von etwa 150 DM/t und für die Verbrennung von Sickerwasser in einer Sonderabfallverbrennungsanlage mit mehr als 300 DM/t (24) gerechnet. Unsere Kostenschätzungen zeigen, daß für eine Sickerwasser-Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid und angekoppelter Reststoffzerstörung für einen Anlagendurchsatz von ca. 1 t/h mit eher geringeren Kosten zu rechnen ist, als sie für die Verbrennung angenommen werden. Bei der Dekontamination von organisch kontaminierten Feststoffen (Glasschleifschlamm, Metallbearbeitungsabfälle) dürfen sogar Kosten erwartet werden, die deutlich niedriger sind als die heute üblicher Entsorgungsverfahren.

Solvent	kritische Temperatur °C	kritischer Druck bar	Dichte am kritischen Punkt gcm <sup>-3</sup>
CO <sub>2</sub>	31,1	72,8	0,46
N <sub>2</sub> O	36,5	71,7	0,45
SO <sub>2</sub>	157,2	77,5	0,52
NH <sub>3</sub>	132,5	111,5	0,24
H <sub>2</sub> O	374,2	218,0	0,32
Ethan	32,3	48,2	0,21
Ethen	9,7	50,5	0,22
Propan	96,7	41,9	0,22
Oktan	296,0	24,6	0,23
Benzol	288,5	47,7	0,30
CF <sub>3</sub> Cl	28,9	38,7	
CCl <sub>3</sub> F	198,1	43,5	

KIK  
IHCH

Tab. 3 Kritische Bedingungen und Dichte

Neben dem für Trennungen am häufigsten benutzten und am besten untersuchten Kohlendioxid gibt es eine Reihe anderer SCF, die sich für den hier diskutierten Zweck anbieten. Tab. 3 zeigt die kritischen Bedingungen und die zugehörige Dichte für einige ausgewählte Stoffe. Wird nach dem Kriterium milde Bedingungen und Dichte bei der Extraktion geordnet, bieten sich neben CO<sub>2</sub> vor allem N<sub>2</sub>O, Ethan, Ethen, Propan und Propen sowie Trifluorchlormethan als Solvent an. Wobei allerdings die Anwendung der niederen Kohlenwasserstoffe durch ihre gute Brennbarkeit an Attraktivität verliert. Die Nutzung von N<sub>2</sub>O ist durch seine Reaktionsfähigkeit bei höheren Temperaturen eingeschränkt. Für CO<sub>2</sub> ist als einziger Nach-

teil das fehlende Dipolmoment zu sehen, was sich im geringen Lösungsvermögen für polare Stoffe auswirkt. Dieser Nachteil kann jedoch durch Anwesenheit geringer Mengen eines zweiten Solvents (Cosolvent, Entrainer) wie z. B. Methanol umgangen werden (25). Prinzipiell kann durch Zusätze auch eine wirksame Extraktion von anorganischem Material erreicht werden.

Die technische Auslegung einer überkritischen Extraktion unterscheidet sich nur durch den erhöhten Druck und dadurch bedingte Erfordernisse von der traditionellen flüssig-flüssig bzw. flüssig-fest Extraktion. Die Abb. 7 zeigt in einem Verfahrensschema den prinzipiellen Aufbau einer Anlage für die Variante flüssig-flüssig Gegenstromextraktion und flüssig-fest Batchextraktion. Für kontaminierte Wässer wird dabei im Gegenstrom unter Betriebsdrücken von 100 bar oder mehr, abhängig von der für das Stoffsystem erforderlichen Dichte, oberhalb der kritischen Temperatur in gepackten oder auch gepulsten Siebbodenkolonnen extrahiert. Im Falle von kontaminierten Feststoffen wird das SCF im Kreislauf über einen Behälter geführt, in dem sich das kontaminierte Material befindet. Die Trennung von SCF und extrahiertem Material erfolgt im Separator durch Temperatur und/oder Druckabsenkung. Dabei verbleibt das SCF im Kreislauf, während das Schadstoffkonzentrat der Entsorgung zugeführt wird. Bei der angestrebten quellennahen Entsorgung kann dies durch überkritische Oxidation oder die unten diskutierte Elektrooxidation geschehen.

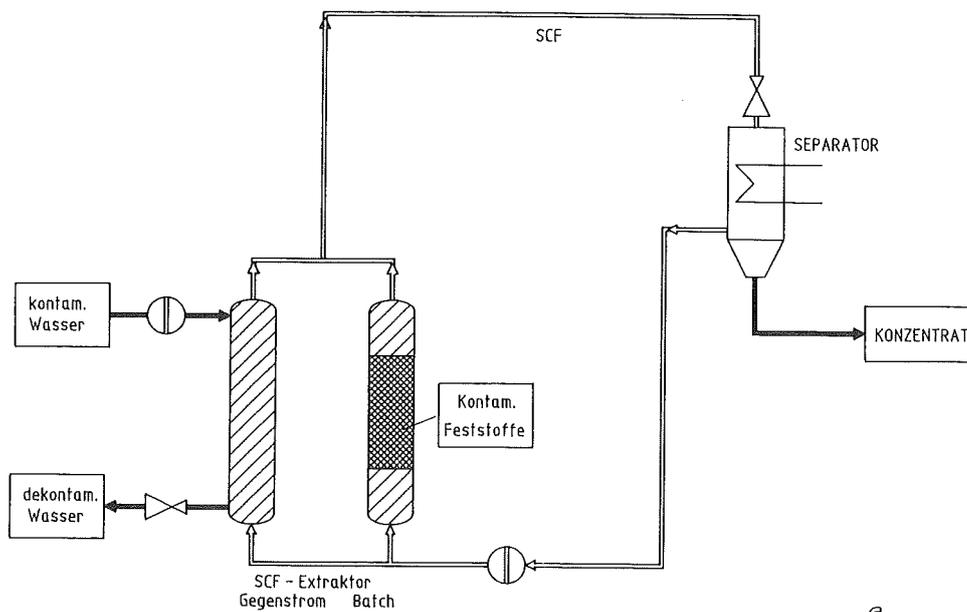


Abb. 7 Extraktion mit überkritischen Fluiden

Die chemisch physikalischen und auch verfahrenstechnischen Grundlagen des Verfahrens wurden bis zum Maßstab von Laboranlagen für einzelne Stoffe und Modellabfälle mit  $\text{CO}_2$  als SCF für Anwendungen zur Wasser- und Bodendekontamination untersucht (26). Der Entwicklungsbedarf zur technischen Umsetzung des Verfahrens kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- Ergänzende Untersuchungen zu den Verteilungsgleichgewichten von organischen Stoffen im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  unter Verwendung von Cosolvents (Mischungen von SCF) und Entrainern (Komplexbildner).
- Untersuchungen zur Schwermetallextraktion unter Verwendung von Entrainern.
- Untersuchungen zur Phasentransferkinetik für flüssig-flüssig und flüssig-fest Systeme.
- Untersuchungen zur Optimierung des Kolonnentyps.
- Pilotanlagenbetrieb mit realen Edukten.
- Modellierung des Prozesses. Optimierung der Leittechnik mit dem Ziel der Anlagenautomatisierung.

Seit Ende 1991 werden Untersuchungen zum Extraktionsverhalten von ausgewählten Modellsubstanzen und von einem industriellen Glas-

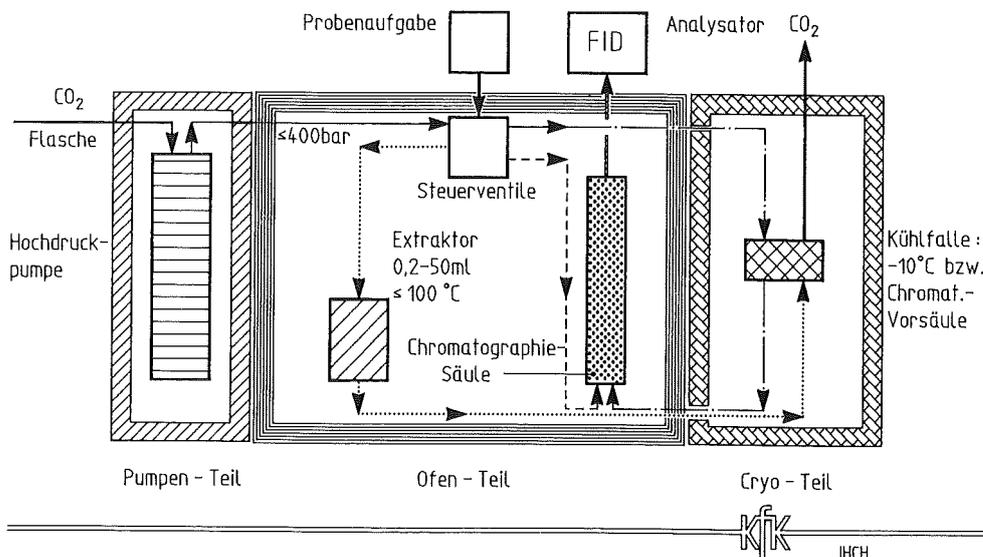


Abb. 8 Laboranlage: Superkritische Extraktion/Chromatographie

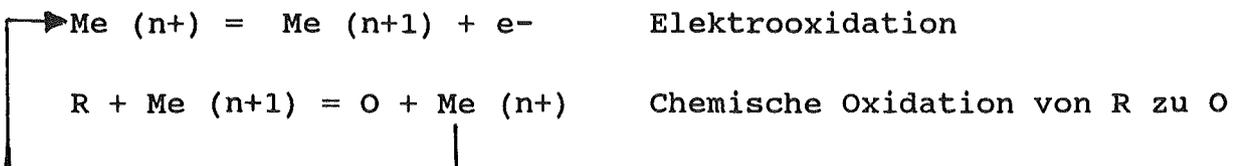
schleifschlamm der organisch kontaminiert ist, durchgeführt. Dabei wird eine Laborapparatur zur SCF-Extraktion, die mit einer Chromatographie-Säule zur Auftrennung des Extraktionsproduktes kombiniert ist, benutzt (s. Abb. 8). Die ersten Ergebnisse mit dem Glasschleifschlamm haben die in die Methode gesetzten Erwartungen bestätigt.

Für Löslichkeitsuntersuchungen und Verteilungsgleichgewichte wurde ein Laborautoklav Anfang 1992 mit einem Volumen von 25 ml in Betrieb genommen, mit dem bei Temperaturen bis zu 200 °C und Drücken bis zu 400 bar gearbeitet werden kann.

#### ELEKTROCHEMISCHE ZERSTÖRUNG VON ORGANISCHEN SCHADSTOFFEN

Für Anwendungen im Umweltschutz wurden zahlreiche elektrochemische Verfahren vorgeschlagen; eine zusammenfassende Darstellung hat G. Kreysa publiziert (27). Auch für den Abbau organischer Schadstoffe durch direkte Elektrooxidation finden sich in der Literatur Vorschläge (s. z.B. 28), während uns für die indirekte Elektrooxidation, die auf totalen Umsatz der Schadstoffe zu CO<sub>2</sub> zielt, nur ein Verfahren bekannt geworden ist. Dabei wird das aus der Kernbrennstoff-Wiederaufarbeitung stammende, verbrauchte Tri-n-butylphosphat mit Ag (II) als Oxidationsmediator behandelt (29).

Bei indirekten Elektroredoxverfahren, deren Potential hauptsächlich auf dem Gebiet der organischen Elektrosynthese zu suchen ist (30), wird der elektrochemisch erzeugte Mediator -der häufig ein Übergangsmetall in reduzierter (Reduktionsmediator) oder oxidierte Form (Oxidationsmediator) ist- mit dem organischen Edukt, meist in einem separaten Schritt, zur Reaktion gebracht und nach Reaktionsende wieder elektrochemisch regeneriert. Allgemein kann dieser Vorgang am Beispiel einer Oxidation wie folgt formuliert werden:



Wird das Verfahren kontinuierlich in einem integrierten Reaktor/Separator ausgeführt (vgl. Abb. 4), ist für organische Synthesen sowohl eine Erhöhung der Selektivität als auch der Ausbeute gegenüber traditionellen chemischen Verfahrensweisen zu erwarten. Als Mediatoren eignen sich zahlreiche Redoxpaare, wie z. B.:

Oxidation:	Ag (II)/Ag (I)	1.98 V (SHE)
	Co (III)/Co (II)	1.82 V
	Ce (IV)/Ce (III)	1.6 V
	Mn (III)/Mn (II)	1.5 V
	Cr (VI)/Cr (III)	1.33 V
Reduktion:	V (III)/V (II)	- 0.259V
	Cr (III)/Cr (II)	- 0.41 V

Für das hier diskutierte Ziel, der totalen Umsetzung von organischem Material zu  $\text{CO}_2$ , empfehlen sich Mediatoren mit hohem Oxidationspotential, die aus Wasser Sauerstoff freisetzen können, wie Ag (II) und Co (III).

Das Anwendungsgebiet der indirekten Elektrooxidation für die organische Schadstoffzerstörung ist in erster Linie dort zu suchen, wo bei der traditionellen Entsorgung Probleme auftreten, weil die Energiekosten des Verfahrens nicht gering sind. Pro Mol  $\text{CH}_2$ -Gruppe werden theoretisch 160.8 Ah benötigt. Zu problematischen Stoffen bei der Abfallverbrennung gehören halogenierte Kohlenwasserstoffe, die zu erhöhter PCDD- und PCDF-Bildung führen können und die entsprechenden Rauchgaswäscher belasten, so daß für diese Stoffe hohe Kosten entstehen.

Darüber hinaus ist das Verfahren als Gaswäsche für Abluft geeignet, die mit organischen Stoffen (Lösungsmitteldämpfe, z. B. bei der Belüftung von kontaminierten Böden) beladen ist. Durchaus konkurrenzfähig gegenüber traditionellen Entsorgungsverfahren und vorteilhaft wegen der quellennahen Zerstörung, ist aus unserer Sicht auch eine Verfahrenskombination der vorher beschriebenen überkritischen Extraktion mit der elektrochemischen Schadstoffzer-

störung. Die Abb. 9 zeigt dazu ein Verfahrensschema. Das organische Schadstoffkonzentrat aus dem Separator der Extraktion wird dem Reaktor, in dem der Oxidationsmediator im Kreislauf geumpft wird, zugeführt und reagiert dort weitgehend ab. Das  $\text{CO}_2$  und flüchtige Reste organischer Abbauprodukte passieren danach den direkt angeschlossenen Gaswäscher, in dem die Reaktion mit Oxidationsmediator komplettiert wird. Abhängig von der Konzentratzusammensetzung ist eine gelegentliche Aufarbeitung des mit anorganischen Säuren verunreinigten Elektrolyten notwendig.

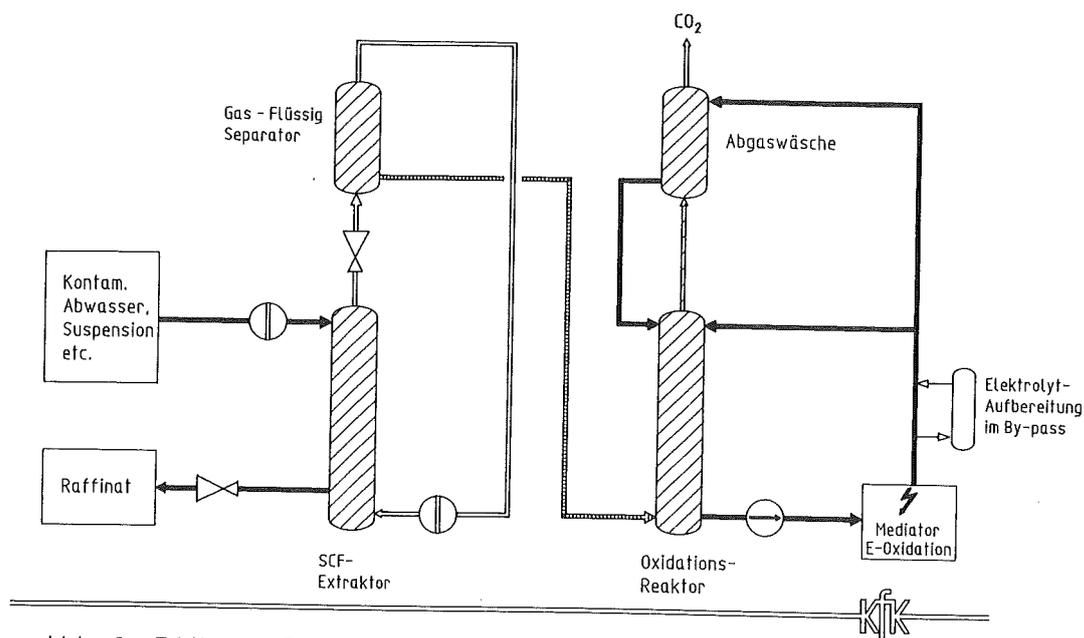


Abb. 9 Effluent Dekontamination durch SCF - Extraktion und Mediator - Elektrooxidation

Der Entwicklungsstand des Verfahrens ist geringer als der bei den vorher beschriebenen Verfahren, "Oxidation in überkritischem Wasser" und "Überkritische Extraktion". Das Potential schätzen wir jedoch im Hinblick auf zukünftige Produktionsverfahren als sehr groß ein. Der Entwicklungsbedarf für die technische Umsetzung kann wie folgt zusammengefaßt werden:

- Optimierung der Elektrolytzusammensetzung des ausgewählten Oxidationsmediator, Co (III) mit realen Edukten.
- Versuchsbetrieb zur fluiddynamischen Optimierung des flüssig-flüssig Oxidationsreaktors mit Gaswäscher im verfahrenstechnisch repräsentativen Maßstab.

- Verbundbetrieb der Elektrooxidationszelle mit den Reaktoren unter Einsatz realer Edukte.
- Kombiniertes Versuchsbetrieb von SCF-Extraktion/Elektrooxidation mit realen Edukten.
- Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens für den Elektrolyten.

Die Arbeiten zur Verfahrensentwicklung wurden 1990 mit Experimenten zur Auswahl des Oxidationsmediators und der Elektrolytzusammensetzung begonnen. Dabei wurde das ursprünglich bevorzugte Ag (II) durch Co (III) in schwefel- oder salpetersaurer Lösung ersetzt, weil sich zeigte, daß bei Verwendung von Ag (II) auf eine geteilte Zelle mit Diaphragma nicht verzichtet werden kann und Ausfällungen bei halogenierten Edukten nicht in jedem Fall vermeidbar sind. Für die Elektrooxidation von Co (II) wurde der Einfluß der wichtigsten Parameter (Säurekonzentration, Temperatur, Stromdichte) auf Umsatz und Reaktionsrate in umfangreichen Experimenten untersucht. In einem Dispersions-Laborreaktor wurden für Modellsubstanzen in Kombination mit einem Gaswäscher die Umsätze zu  $\text{CO}_2$  gemessen und Zwischenprodukte identifiziert. Für Benzol konnten dabei in der nicht optimierten Apparatur Umsätze bis zu 98 % gemessen werden.

Bis Mitte 1992 wird der Bau eines kombinierten flüssig-flüssig Gegenstromreaktors mit Gaswaschkolonne für einen Durchsatz von etwa 0,25 Mol  $\text{CH}_2$ -Gruppe/h abgeschlossen. Die zugehörige Elektrooxidationszelle zur Mediatorherstellung (s Abb. 10) wurde Ende 1991 fertiggestellt und erfolgreich getestet.

Neben diesen technologisch orientierten Vorhaben wurde eine Durchfluß-Laborapparatur zur Hochdruckelektrolyse (600 °C, 600 bar) mit einem Zellvolumen von 10 ml und umfangreicher Instrumentierung u.a. zur Potentialmessung entworfen und aufgebaut. Ziel dieser Arbeiten sind grundlegende physikalisch-chemische Untersuchungen zur Elektrolyse in überkritischen Fluiden. Auf diesem Gebiet sind nur sehr wenige Experimente bekannt geworden (31, 32). Die Versuche werden mit überkritischem Wasser im ersten Halbjahr 1992 begonnen.

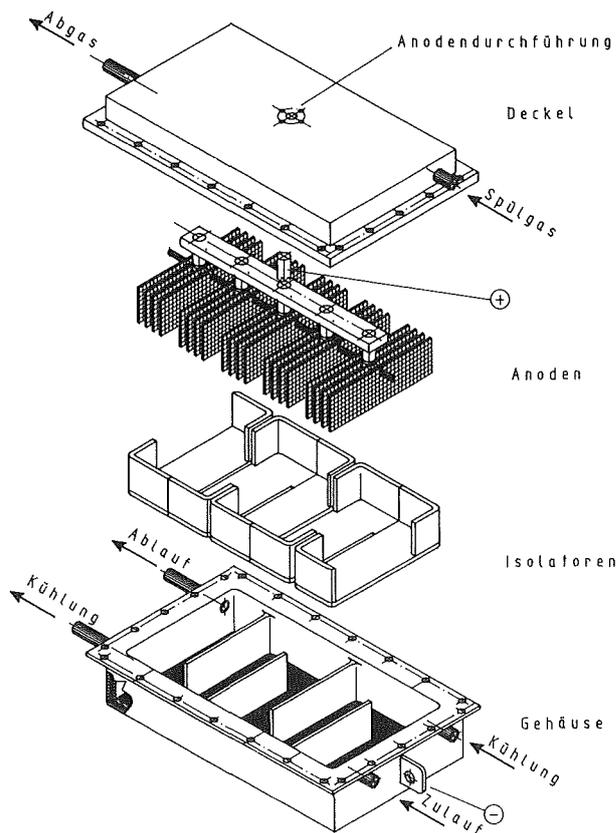


Abb. 10 Elektrooxidationszelle zur Erzeugung von Co(III) als Oxidationsmediator

Zu den **Entwicklungsvorhaben**, die im Rahmen ökologisch verträglichere Verfahren begonnen wurden, gehören noch folgende Arbeiten mit kleinerem Umfang:

- Systematische Untersuchung der physikalisch chemischen Prozesse bei der Bildung und Abscheidung von Kondensationsnebeln. Die Untersuchungen zielen auf die Abscheidung von Feinststäuben aus Abgasen verschiedener Herkunft. Für die Experimente wurde eine Anlage mit Gasdurchsätzen bis zu  $80 \text{ m}^3/\text{h}$  aufgebaut. Die Nebelbildung wird durch Gaskühler oder nach dem Mischwolkenprinzip generiert. Die Nebelabscheidung erfolgt entweder durch NaBelektro- oder Gewebefilter.
- Erarbeitung einer physikalisch chemischen Datenbasis für die Charakterisierung und Behandlung hochkontaminierter Feststoffe und Böden. Neben umfangreichen Literaturrecherchen wurde eine Reihe von Analysen- und Untersuchungsverfahren für komplexe Feststoffgemische erprobt und Erfahrungen mit gängigen Standardverfahren zur Bodencharakterisierung gesammelt. Eine Studie zur Erfassung des Standes der Technik bei der Bodendekontamination wird in Zusammenarbeit mit externen Partnern angestrebt.

- Pyrolyse von halogenierten Kohlenwasserstoffen mit Additiven. Bei den Laborexperimenten werden unter Zugabe von Metalloxiden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  u. a.) halogenierte Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  als gasförmige Hauptprodukte und Metallhalogenid bei  $600\text{--}1100\text{ }^\circ\text{C}$  und Normaldruck umgesetzt. Der Hauptvorteil der Methode ist in der Vermeidung von PCDD- und PCDF-Bildung zu sehen.

#### AUSBLICK

Für die nächste Zukunft steht die Planung und der Bau von Versuchsanlagen im verfahrenstechnisch repräsentativen Maßstab sowohl für die überkritische Oxidation und Extraktion als auch für die indirekte Elektrooxidation zur Zerstörung von organischen Schadstoffen, neben den oben genannten experimentellen Arbeiten, im Vordergrund der Tätigkeit.

Die Planungsarbeiten zur überkritischen Oxidation werden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik und bei den Werkstofffragen, mit Unterstützung des Institutes für Materialforschung durchgeführt. Die Anlage ist für einen Durchsatz von 10 kg Wasser pro Stunde mit maximal 10 % Kohlenwasserstoff und eine Betriebstemperatur bis zu  $700\text{ }^\circ\text{C}$  bei einem -druck bis 400 bar ausgelegt. Als Oxidationsmittel wird reiner Sauerstoff verwendet, wobei die Anlagenauslegung auch die Verwendung von Luft und Wasserstoffperoxid gestattet. Als Reaktor wird ein gewendertes Rohr aus einer Nickelbasislegierung mit einer noch auszuwählenden Auskleidung aus halogenbeständigerem Material verwendet. Die Länge des Reaktors beträgt mehr als 10 m und hat ein Länge/Durchmesser Verhältnis von etwa 1500. Die Edukte werden in Düsenmischern nach Vorheizung zusammengeführt. Zur Heizung und als Reaktorthermostat wird ein Sand-Wirbelbett benutzt. Als Abfalledekte sind letztlich reale Emulsionen und auch Suspensionen (Schlämme) vorgesehen, die zusammen mit den potentiellen Nutzern (Entsorgungsunternehmen, Abfallproduzenten), ausgewählt werden.

Für die Planung der Versuchsanlage zur überkritischen Extraktion für hochkontaminierte Wässer und Feststoffe werden die Erfahrungen eines eingeführten Herstellers von Hochdruckausrüstungen genutzt. Der Anlagendurchsatz ist für 2 bis 5 l Wasser pro Stunde geplant, was je nach Eduktzusammensetzung einen SCF-Fluß bis zu 30 l/h

erfordert. Für die flüssig-flüssig Extraktion führt das zu Kolonnendurchmessern von 3-4 cm, mit deren Betriebsergebnissen erfahrungsgemäß eine Hochrechnung auf größere Durchmesser noch möglich ist (scale-up). Die Anlage wird für einen Betriebsdruck bis zu 300 bar und eine -temperatur von 50 - 100 °C ausgelegt.

Für die indirekte Elektrooxidation mit Co (III) als Mediator wurde die Anlagenkonzeption für die Kombination flüssig-flüssig Reaktor und Gaswäscher schon oben beschrieben.

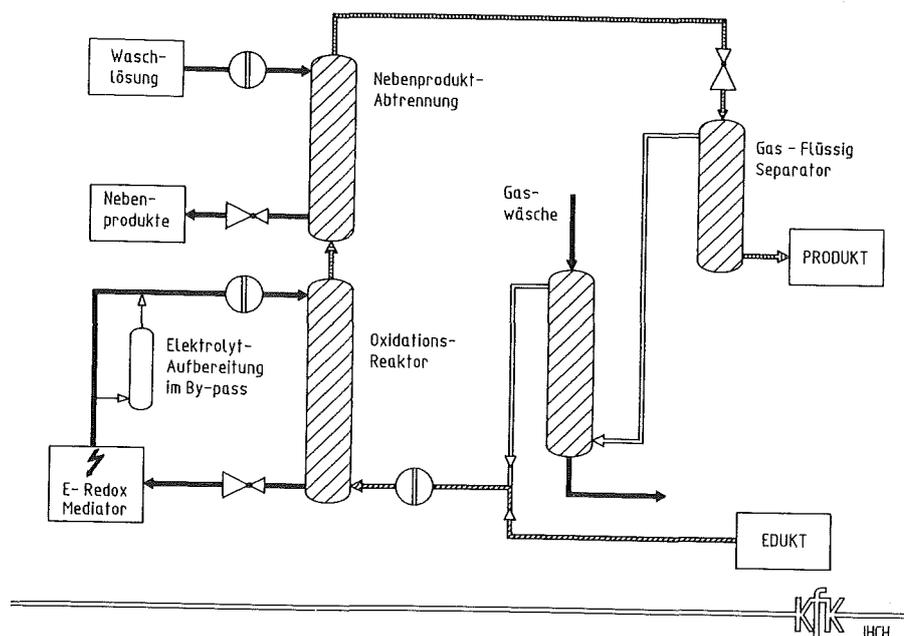


Abb. 11 Elektrosynthese mit Redoxmediator im SCF - Extraktionskreislauf

Die einzelnen Versuchsanlagen sind in ihren Durchsätzen so abgestimmt, daß ein Verbundbetrieb von überkritischer Extraktion sowohl mit der überkritischen Oxidation als auch mit der indirekten Elektrooxidation zur Schadstoffzerstörung möglich ist.

Für die mittelfristig vorgesehenen Beiträge zu ökologisch verträglicheren chemischen Produktionsverfahren sind die Arbeiten im einzelnen noch nicht definiert. Bei der Auswahl der Beiträge des Zentrums zu diesem Thema werden wesentliche Impulse von dem angestrebten Forschungsverbund zwischen Zentrum, Universitäten, Entsorgungsunternehmen und chemischer Industrie erwartet. In jedem Fall werden aber chemische Verfahrens- und Reaktionstechnik und nicht die Verfahrenscheme im Mittelpunkt dieser Arbeiten stehen.

Ein Beispiel, das schon bis zur Konzeption gediehen ist, zeigt die Abb. 11. Dabei wird mit Hilfe eines elektrochemischen Oxidations-

mediators eine organische Verbindung gezielt z. B. zu einem Aldehyd, Keton, Carbonsäure o. a. im Zweiphasen-Gegenstrom-Extraktor oxidiert, wobei das Solvent ein SCF, beispielsweise wegen seiner Oxidationsstabilität,  $\text{CO}_2$  ist. Im Prinzip kann aber auch das unverdünnte Edukt im überkritischen Zustand benutzt werden. Über die Kontaktzeit der beiden Phasen kann sowohl die Selektivität als auch die Produktausbeute beeinflusst werden. Die Nebenproduktabtrennung geschieht im unmittelbar angeschlossenen zweiten Extraktor mit einer geeigneten Waschlösung. Das Produkt wird im nachfolgenden Separator durch Druckabsenkung abgetrennt und das Fluid nach einer Gaswäsche und Rekompensation zum Reaktor recycelt. Grundsätzlich kann das Verfahrenskonzept auch für Reduktionen mit elektrochemischen Reduktionsmediatoren genutzt werden. Die Vorteile des integrierten Konzeptes von elektrochemischem Reaktor und Extraktion gegenüber einem traditionellen Verfahren mit Redoxchemikalien sind in einer drastischen Reduzierung des Abfalles und in der verbesserten Selektivität (weniger Nebenprodukte) zu sehen.

Bei der Definition der dargestellten Entwicklungsvorhaben und bei der Planung der Experimente und Versuchsanlagen hat uns Herr Prof. Dr. E. U. Franck und einige seiner Mitarbeiter mit Rat und Tat unterstützt. Dafür möchten wir an dieser Stelle unseren herzlichen Dank ausdrücken.

Unser Dank gilt auch den Herren Dr. L. Stieglitz, Dr. D. Ertel, Dr. H. Haug, Dr. R. Stahl und ihren Mitarbeitern, die uns mit moderner chemischer Analytik tiefgehenden Einblick in die Abläufe bei den einzelnen Verfahren ermöglichen, ohne den moderne Prozeßentwicklung nicht mehr denkbar ist.

#### LITERATUR

- (1) Weltkommission für Umwelt und Entwicklung (WCED); "Unsere gemeinsame Zukunft", Greven 1987
- (2) J.P.Holdren, "Die Zukunft des globalen Energiesystems", Spektrum d. Wissensch., Nov. 1990, 168

- (3) "The State of the Environment", OECD, 1991
- (4) M. Faber, G. Stephan, P. Michaelis, "Das Mengenproblem der Abfallwirtschaft", Spektrum d. Wissensch., Juni 1990, 46
- (5) H. Hulpke, "Umweltschutz als gesamtunternehmerische Aufgabe: Aktives und vorbildhaftes Umsetzen", Schweizer Maschinenmarkt, Nr. 35, 1989
- (6) M. Zlokarnik, "Einsatz von alternativen Reaktionsmedien für eine umweltverträglichere chemische Produktion", CIT 63 (1991), 10, 994-99
- (7) W. D. Luz, E. Zirngiebl, "Die Zukunft der Elektrochemie", Chemie i. u. Zeit, 23 (1989), 5, 151-60
- (8) K. D. Bartle et al., "Solubilities of Solids and Liquids of Low Volatility in Supercritical Carbon Dioxide", J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, No. 4, 713 (1991)
- (9) E. U. Franck, "Fluids at High Pressures and Temperatures J. Chem. Thermodynamics", 19, 225, 1987
- (10) R. W. Shaw, T. B. Brill, A. A. Clifford, C. A. Eckert, E. U. Franck, "Supercritical Water - A Medium for Chemistry", Chemical Engineering News, 69, No. 51, 26 (1991)
- (11) T. B. Thomason, M. Modell, "Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes," Hazardous Waste, 1, 453 (1984)
- (12) Priv. Mitteilung
- (13) B. Subramaniam, M. A. Hugh, "Reactions in Supercritical Fluids", Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (1986), 1-12
- (14) G. Petrich, "The Purex-process Computer-model, VISCO and Its Applications," ISEC'86, München 11-16 September 1986, Preprints Vol. I, p. 31
- (15) H. Schmieder, H. Goldacker, "Technical Scale Electroredox Equipment for the Separation of Plutonium", wie oben, p. 117

- (16) G. Linzbach, G. Kreysa, "Dynamische Reaktionstechnik der indirekten Elektrooxidation alkylsubstituierter Aromaten", Dechema Monographien, B. 112, S. 97 (1989)
- (17) "Elektrochemische Prozesse", Studie zur Vorbereitung des Teilprogramms Chemische Technik-Rohstoffe, Prozesse und Produkte; Dez. 1975 im Auftrag des BMFT, S. 195
- (18) T. Fritsch, E. Henrich, J. Römer, "Fixierung und Lagerung des Spaltkryptons in Metallen", KFK-Bericht 4177, 257 (1986)
- (19) S. Amin, Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1975
- (20) M. Modell, "Treatment of Pulp Mill Sludges by Supercritical Water Oxidation", US-DOE Report DOE/CE/40914-T1, July 1990
- (21) J. W. Tester et al., "Supercritical Water Oxidation Technology: A Review of Process Development and Fundamental Research", ACS Symposium Series Paper on Emerging Technologies for Hazardous Waste Management, 1991
- (22) M. McHugh, V. Krukonis, "Supercritical Fluid Extraction", Butterworths, 1986
- (23) G. Brunner, S. Peter, "Industrial Processing Principle and Possibilities of Using Compressed Gases for Material Separation", VDI Berichte, Band 391, 561 (1979)
- (24) Priv. Mitteilung
- (25) S. H. Page, S. R. Goates, L. L. Milton, "Methanol/CO<sub>2</sub> Phase Behavior in Supercritical Fluid Chromatography and Extraction", The J. of Supercritical Fluids, 4, 109 (1991)
- (26) D. Ghonasgi, S. Gupta, K. M. Dooley, F. C. Knopf, "Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction of Organic Contaminants from Aqueous Streams", AIChE Journal, 37, No. 6, 944 (1991)
- (27) G. Kreysa, CIT, 62, 357 (1990)
- (28) K. J. Müller, "Waste Water Purification by Packed Bed Electrolysis", Dechema Monographien, Bd. 123, S. 199, VCH Verlagsgesellschaft 1991

(29) UKAEA Dounreay, priv. Mitteilung

(30) "Organische Elektrochemie-Angewandte Elektrothermie", Dechema Monographie, Bd. 112, VCH Verlagsgesellschaft, 1989

(31) H. Boll, "Elektrolyse überkritischer, wässriger Lösungen und deren Mischungen mit verschiedenen Gasen bei Temperaturen bis 500 °C und Drucken bis 4000 bar", Thesis, Universität Karlsruhe, 1969

(32) W. A. Flarsheim, A. J. Bard, K. P. Johnston, "Pronounced Pressure Effects on Reversible Electrode Reactions in Supercritical Water", J. Phys. Chem. 93, 4234 (1989)