

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6289

**Das SUWOX-Verfahren
zur Zersetzung wäßriger
Schadstoffe in
überkritischem Wasser
Entwicklung und Ergebnisse**

**H. Schmidt, V. Casal, S. Baur, L. Pawlak,
K. Thomauske, E.-M. Lessle, M. Gegenheimer**

Institut für Kern- und Energietechnik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

September 1999

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6289

**Das SUWOX-Verfahren zur Zersetzung
wässriger Schadstoffe in überkritischem Wasser
Entwicklung und Ergebnisse**

H. Schmidt, V. Casal, S. Baur, L. Pawlak,
K. Thomauske, E.-M. Lessle, M. Gegenheimer

Institut für Kern- und Energietechnik
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

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

Kurzfassung

Ausgehend vom Stand der Technik des überkritischen Wasseroxidations-Prozesses (SCWO-Prozeß) zur Zersetzung toxischer organischer Schadstoffe werden die Entwicklungsschritte beschrieben, die zu dem SUWOX-Verfahren des IKET führten.

Das SCWO-Verfahren bietet die Vorteile effizienter, vollständiger Schadstoffzersetzung innerhalb eines geschlossenen Prozesses, es hat jedoch die Nachteile hoher Werkstoffkorrosion und schlechter Salzlöslichkeit.

Für die Behandlung wäßriger Schadstoffe bietet das SUWOX-Verfahren eine Lösung für die beiden Probleme an. Die Materialkorrosion wird durch den Einsatz eines Doppelwand-Reaktors ausgeschaltet, beispielsweise durch die Anwendung von Oxidkeramik im Falle von Säurebildung.

Das Ausfallen von Salzen wird durch die geeignete Wahl der Betriebsbedingungen verhindert. Durch Steigerung der Dichte werden die Salze in Lösung gehalten und durchlaufen den Prozeß. In besonderen Anwendungsfällen kann für einen geringen Teil schwerlöslicher Salze eine Vorabscheidung erforderlich werden.

The SUWOX-Process for the destruction of aqueous waste in supercritical water Process development and experimental results

Abstract

Starting from the state achieved in the technical application of the Supercritical Water Oxidation (SCWO) Process for the destruction of hazardous organic waste, the development of the SUWOX-Process realized in FZK/IKET is reported.

The SCWO-Process offers the advantages of efficient and complete destruction of waste material in a fully contained system, but it has also the drawbacks of high material corrosion and restricted solubility of salts.

For the treatment of aqueous waste the SUWOX process resolves these problems. The material corrosion is eliminated by the use of a double wall reactor, in which alumina is applied in case of acid formation.

The precipitation of salts is prevented by the suitable adjustment of the operating conditions. The augmentation of the density causes the salts to remain in solution and to pass through the process. In special cases the preseparation of minor portions of low soluble salts may be required.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung.....	1
2.	Stand der Technik.....	3
3.	Das Behälter-Konzept.....	11
3.1	Anlagenaufbau, Behälter-Reaktor	12
3.2	Experimente zum Stoffabbau	13
3.3	Experimente zum Verhalten von NaCl	14
3.4	Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion	16
3.5	Der Einsatz von Oxidkeramik	17
4.	Das Wendelrohr-Konzept.....	19
5.	Das horizontale Doppelrohr-Konzept.....	22
5.1	Anlagenaufbau, horizontaler Doppelrohr-Reaktor (SUWOX 3)	22
5.2	Experimente mit Dichlormethan	24
5.3	Experimente mit Materialproben.....	25
6.	Das vertikale Doppelrohr-Konzept.....	26
6.1	Anlagenaufbau, vertikaler Doppelrohr-Reaktor (SUWOX 4)	27
6.2	Strömungstechnische Untersuchungen des Reaktionsraumes	28
6.3	Experimente mit Dichlormethan	30
6.4	Experimente zum Verhalten von Salzen	31
6.5	Experimente mit Toluol.....	31
6.6	Experimente mit dem Sickerwasser einer Hausmülldeponie.....	32
6.7	Experimente mit dem Sickerwasser einer Sondernülldeponie.....	34
6.8	Experimente zur Salzvorabscheidung	35
7.	Ermittlung der Aufarbeitungskosten.....	36
8.	Entwicklungsstand.....	39
9.	Literatur.....	41
10.	Abbildungen.....	47
11.	Tabellen.....	80
12.	Abkürzungen.....	97

1. Einleitung

Die Zersetzung von umweltschädlichen Schadstoffen in überkritischem Wasser ist seit der Patentschrift von M. Modell aus dem Jahre 1982 bekannt [1]. Das Verfahren wird als überkritische Wasseroxidation (Supercritical Water Oxidation = SCWO) bezeichnet. An dem SCWO-Prozeß sind drei Medien beteiligt: Wasser, Schadstoff und Sauerstoff. Dabei übt das Wasser zwei Funktionen aus, es dient als Lösemittel und als Reaktionsmedium. Die Voraussetzungen hierzu sind in den grundlegend geänderten physikalischen Eigenschaften des überkritischen Wassers begründet [2]. Das Zustandsdiagramm von Wasser zeigt Abb. 1, die [3] entnommen ist. Das Ende der Koexistenzlinie Wasser/Wasserdampf wird im kritischen Punkt bei $p = 221$ bar und $T = 374$ °C erreicht. Oberhalb dieses Punktes liegt Wasser als eine homogene fluide Phase vor. Die Änderung der hier wesentlichen physikalischen Eigenschaften beim Übergang in dieses Gebiet zeigt Abb. 2 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem konstanten Druck von $p = 400$ bar. Man sieht eine starke Abnahme der Viskosität, eine moderate Abnahme der Dichte sowie eine signifikante Abnahme der Dielektrizitätskonstante (DK) [4]. Die geringen Werte der DK und als Folge davon die starke Verminderung der Wasserstoffbrückenbindungen verursachen zusammen mit der Abnahme der Teilchendichte die hohe Löslichkeit für unpolare Stoffe, wie organische Verbindungen und Gase (O_2 , N_2 , CO_2).

Im Druck- und Temperaturbereich des technischen Prozesses bei $p = 250 - 500$ bar und $T = 400 - 600$ °C liegen somit die reagierenden Medien Schadstoff und Sauerstoff gelöst in überkritischem Wasser, also innerhalb einer fluiden Phase vor. Die transporthemmenden Grenzflächen mehrphasiger Systeme fehlen. Als Folge davon sind die Oxidationsraten sehr hoch, und es werden hohe Konversionsraten innerhalb eines kleinen Volumens eines völlig geschlossenen Systems erzielt [5]. Viele Kohlenwasserstoffe enthalten jedoch Heteroatome, wie z. B. Chlor und andere Halogene oder Schwefel und Phosphor, die im SCWO-Prozeß zu Säuren reagieren. Diese Säuren bilden zusammen mit dem in überkritischem Wasser gelösten Sauerstoff ein hochkorrosives System, dem heute bekannte Druckbehälterwerkstoffe nicht standhalten [6]. Eine mögliche Neutralisation der Säuren im Prozeß führt zu einer Bildung von Salzen. Diese Salze zusammen mit den Salzen, die in der Regel in den industriellen und kommunalen Schadstoffströmen gelöst enthalten sind, fallen aus dem überkritischen Wasser aus und führen zum Verstopfen der Anlagen [7]. Trotz des

hohen Potentials des SCWO-Prozesses sind es die beiden Probleme der Korrosion und der Verstopfung durch Salz, die bis heute die industrielle Anwendung des Verfahrens behindern. Die ingenieurmäßige Forschung ist auf diese beiden Schlüsselprobleme gerichtet. Bei der Lösung des Korrosionsproblems ging man zunächst von bekannten Werkstoffen mit hoher mechanischer Festigkeit und gutem Korrosionsverhalten aus. Die technisch häufig eingesetzten Nickel-Basis-Legierungen wie z. B. Inconel 625 und 718 sowie Hastelloy C-276 oder Edelstähle wie beispielsweise 1.4980 sind zwar geeignet für die Hochdruck-Hochtemperatur-Anwendung, erwiesen sich allerdings nicht korrosionsresistent unter SCWO-Bedingungen [8, 9, 10]. Auch der Einsatz von Edelmetallen wie Gold und Platin erbrachte nicht die erhoffte Beständigkeit in sauren, chlorid- und sauerstoffhaltigen Lösungen [11].

Mit der im IKET erfolgreich eingesetzten Al_2O_3 -Keramik als Reaktionsbehälterwerkstoff im Jahre 1994 [12] richtet sich neuerdings das werkstoffkundliche Interesse auf oxidkeramische Werkstoffe und deren gute chemische Beständigkeit [13].

Zur Handhabung der unter überkritischen Bedingungen ausfallenden Salze werden verschiedene Verfahrensvorschläge gemacht. Diese reichen von der Entfernung der Salzablagerungen mit Molchkonzepten [14], über das gezielte Abscheiden in speziellen Anlagenteilen [15] sowie über den Versuch des Salzaustrages in fester Form mittels Zyklonabscheidern [16] bis hin zum flüssigen Austrag in Form einer konzentrierten Salzlösung [17]. Auch wurde der Gedanke verfolgt, die Salze durch Mikrofiltration während des SCWO-Prozesses abzutrennen [18]. Ein anderer Vorschlag [19] geht davon aus, die in den Schadstofflösungen enthaltenen Salze durch bipolare Membranen vor dem Eintritt in den SCWO-Prozeß abzutrennen. Alle diese Vorschläge führten jedoch bisher nicht zu einer im technischen Maßstab einsetzbaren Verfahrensweise.

Ein erfolgversprechender Weg wird neuerdings im IKET verfolgt, in dem der Systemdruck bei einer gegebenen Reaktionstemperatur so hoch gesetzt wird, daß die Salze am Ausfallen gehindert und in Lösung gehalten werden [20]. Dies bedeutet, daß bei Zersetzungstemperaturen von $400 \div 550 \text{ }^\circ\text{C}$ für Mehrkomponenten-Schadstoffströme Systemdrücke von 500 – 750 bar erforderlich werden.

2. Stand der Technik

Für den SCWO-Prozeß wurden in den zurückliegenden 20 Jahren verschiedene Verfahrens- und Reaktorkonzepte entwickelt bzw. vorgeschlagen. Dabei wird das Ziel verfolgt, die Problemkreise Korrosion und Salzkrustenbildung durch ingenieurmäßige Ansätze zu lösen. Die entwickelten Reaktorkonzepte können in drei Typen eingeteilt werden: Rohr-Reaktor-, Tank-(Behälter-)Reaktor- und Doppelrohr-Reaktorkonzepte. Auch bei den Einrichtungen, die sich mit dem SCWO-Prozeß beschäftigen, kann eine Dreiteilung vorgenommen werden: Universitäten, Forschungsstätten und Unternehmen. Der Schwerpunkt der SCWO-Aktivitäten liegt in den USA. Bei den Universitäten sind besonders die SCWO Research Groups des MIT in Boston und der Universität of Texas in Austin zu nennen, bei den National Laboratories sind die Sandia National Labs in Kalifornien sowie das Los Alamos Nat. Lab in New Mexiko hervorzuheben. Auf der Industrieseite sind es im wesentlichen drei Firmen, die sich kontinuierlich mit dem SCWO-Prozeß beschäftigt haben: die Modar Inc. sowie Eco Waste Technologies, beide in Texas und General Atomics in Kalifornien.

In Japan gibt es in den letzten Jahren starke Aktivitäten, den SCWO-Prozeß in die technische Anwendung zu führen. Auch in Europa beschäftigt man sich mit dem SCWO-Prozeß in Frankreich, Italien, Portugal, Schweiz, Holland und England. In Deutschland befassen sich die Universitäten Karlsruhe, Bochum, Göttingen, Hamburg, Erlangen sowie in der Schweiz die ETH-Zürich mit Reaktionen in überkritischen Fluiden. Im Forschungszentrum Karlsruhe und im Institut für Chemische Technologie der Fraunhofer Gesellschaft in Berghausen (FhG-ICT) wird an überkritischen Prozessen gearbeitet. Die eingeführten Industrieunternehmen in Deutschland, wie beispielsweise die chemische Großindustrie, zeigen sich gegenüber dem SCWO-Prozeß zwar interessiert, sind jedoch hinsichtlich gemeinsamer Entwicklungsziele oder Kooperationen äußerst zurückhaltend. Die Ursache hierfür mag einerseits darin liegen, daß offensichtlich derzeit noch andere Entsorgungswege offen stehen, andererseits darin, daß der SCWO-Prozeß bisher nicht in die industrielle Anwendung geführt werden konnte. Hierzu werden speziell in USA und Japan zur Zeit verstärkte Anstrengungen unternommen [21].

Nach unserem Kenntnisstand ist heute eine einzige SCWO-Anlage in industriellem Einsatz. Sie wurde in dem petrochemischen Betrieb der Huntsman Corporation in Texas von der Firma ECO-WasteTechnologies errichtet und 1994 in Betrieb genommen [22]. Die Anlage ist für die Stoffzersetzung von C-H-O-N-Verbindungen, im wesentlichen Alkohole, Glykole und Amine ausgelegt. Sie hat einen Durchsatz von 1,1 m³/h mit einer TOC Fracht von > 50 g/l. Die Abbauraten des TOC betragen 99,988 %, die der Amine 99,929%. Im Ausfluß wird ein TOC – Wert von < 10 mg/l gemessen und eine Menge an Aminen von < 3 mg/l. Damit kann der Ausfluß der Anlage in das örtliche Abwassernetz eingeleitet werden.

Die Anlage arbeitet bei einem Systemdruck von 250 – 280 bar und einer Temperatur von 540 – 650 °C. Der Reaktor ist aus einer hochnickelhaltigen Legierung hergestellt. Die Zusammensetzung wird nicht angegeben. Die Anlage ist ausgelegt für eine tägliche Betriebszeit von 24 h. Im Jahr ist die Anlage 320 Tage in Betrieb. Abwässer mit CKWs und solche mit Salzfrachten kann die Anlage nicht verarbeiten.

Vorbereitet wurde die Entwicklung durch den Betrieb einer Pilot-Anlage bei der Universität von Texas (J. J. Pickle Research Campus). Diese Anlage ist für einen Durchsatz von 150 l/h ausgelegt. Neben Abwässern können in dieser Pilotanlage auch Schlämme behandelt werden.

In Deutschland wurde Mitte der 90er Jahre im FhG-ICT eine SCWO-Pilotanlage in Betrieb genommen. Beteiligt waren die amerikanische Firma Modec, ein Pharmakonsortium der Firmen Gödecke, Thomae und Boehringer Ingelheim sowie die Firma Lentjes als Anlagenbauer. Das Verfahren beruhte auf dem Kenntnisstand der Modell Development Corporation, Massachusetts [14]. Das Konzept bestand aus einem langgestreckten Rohr-Reaktor von etwa 150 m Länge und 7 mm Innendurchmesser, der von außen elektrisch beheizt wurde. Als Oxidationsmittel wurde Sauerstoff zur SCWO-Zersetzung von Abwässern aus der Pharmaproduktion verwendet. Die Salzfracht der Abwässer verursachte starke Verstopfungsprobleme, die nach unserer Kenntnis zum Scheitern des Vorhabens führten.

Die Entwicklung des SCWO-Prozesses in den zurückliegenden Jahren kann anhand der Arbeiten der Modar, Inc. in Houston, Texas beschrieben werden. Diese Firma besteht seit 1984; zu Beginn der 90er Jahre bestand eine Zusammenarbeit mit ABB

Lummus Crest Inc. in Bloomfield, New York und seit 1996 ist Modar im Besitz von General Atomics, San Diego, Kalifornien. Den Verfahrensentwicklungen liegen im allgemeinen die Betriebsdaten $p = 250 \text{ bar}$, $T > 400 \text{ °C}$, verdichtete Luft als Oxidationsmittel sowie autotherme Reaktionsführung zugrunde. Die Schadstoffzersetzung wird überwiegend in Behälter-Reaktoren durchgeführt und die Handhabung von Salzen durch ingenieurmäßige Lösungen angestrebt.

Das schematische Verfahrensfließbild in Abb. 3 ist [16] entnommen. Im Wastetank erfolgt durch gezieltes Zumischen geeigneter Energieträger (z. B. Benzol oder Toluol) zu dem wäßrigen Schadstoff eine Einstellung des Heizwertes in dem Maße, wie es die ausgelegte Prozeßtemperatur im Reaktor erfordert. Nach einer Vorwärmung der Feedlösung und der Zumischung verdichteter Luft erfolgt die SCWO-Zersetzung in einem Behälter-Reaktor bei 250 bar, 600-650 °C Reaktionstemperatur und Verweilzeiten zwischen 20 und 30 sec. Unter diesen Bedingungen ist die Wasserlöslichkeit der anorganischen Komponenten sehr gering, es werden Feststoffpartikel gebildet, die in einem nachgeschalteten Zyklon von den fluiden Reaktionsprodukten getrennt werden. In diesem 1984 veröffentlichten Verfahren wird also das Ausschleusen der anorganischen Bestandteile in Form von Feststoffpartikeln angestrebt.

Das Konzept der Feststoffabscheidung wird auch in [15] aus dem Jahr 1987 beibehalten, allerdings werden zwei unterschiedliche apparative Verfahrensvorschläge für die SCWO-Reaktion gemacht.

Das erste Verfahrenskonzept geht von zwei hintereinander geschalteten Behälter-Reaktoren aus. Wäßriger Schadstoff sowie zusätzlicher Brennstoff, als Energieträger für die SCWO-Reaktion, werden unter Systemdruck in den Reaktor gepumpt. Als Oxidationsmittel ist hier neben Luft auch die Verwendung von Flüssigsauerstoff, der vor dem Einleiten in den Reaktor verdampft wird, vorgesehen. Des weiteren besteht die Möglichkeit, dem Reaktor in Wasser gelöste Base zuzuführen, um entstehende Mineralsäuren direkt zu neutralisieren. Die dabei entstehenden Salze werden am Boden des Reaktors abgezogen. Die fluiden Reaktionsprodukte verlassen den ersten Reaktor und werden in zwei Teilströme aufgespalten. Ein Teilstrom wird zur Steuerung der Reaktionstemperatur wieder in den Hauptreaktor zurückgeführt. Der verbleibende Teilstrom wird einem zweiten Reaktor zugeleitet. Dadurch wird die Verweilzeit unter SCWO-Reaktionsbedingungen gesteigert und eine vollständige Oxida-

tion erreicht [23]. Das in [15] vorgestellte zweite Verfahrenskonzept kehrt wieder zu dem Oxidationsmittel Luft zurück, allerdings wird ein Rohr-Reaktor als erster Reaktor vorgeschlagen. Die Reaktionsprodukte durchströmen einen nachgeschalteten Zyklon zur Feststoffabscheidung der Salze und treten dann in einem Behälter-Reaktor zur vollständigen Oxidation des eingebrachten Schadstoffes und zur Konversion von CO in CO₂ ein [24].

Bei Modar wird den Verfahren mit Feststoffaustrag im Jahre 1987 eine neue Reaktionsführung gegenübergestellt, bei der der Austrag der Salze in gelöster Form vorgenommen wird [17]. In einem senkrecht stehenden Behälter-Reaktor tritt der Schadstoff zusammen mit dem Oxidationsmittel am Kopf des Behälters ein, der in vertikaler Richtung mehrere Temperaturzonen besitzt (Abb. 4). Im oberen Reaktorteil befindet sich die überkritische Reaktionszone. In dieser Zone fallen ursprünglich vorhandene anorganische Bestandteile oder in der SCWO-Reaktion gebildete Salze als feste Partikel aus. Durch Trägheits- und Gravitationskräfte sinken diese Partikel nach unten, durchlaufen eine Zwischenzone und gelangen in eine Zone, die durch Einspeisen von kaltem Wasser und/oder durch gezielte Wärmeabfuhr auf unterkritischer Temperatur gehalten wird. Die Feststoffe lösen sich in dem nunmehr unterkritischen Wasser wieder auf und werden in gelöster Form am Fuß des Behälters abgezogen. Die organischen Reaktionsprodukte durchströmen am Kopf des Reaktors einen kleinen Filter, bevor sie als überkritisches Fluid den Behälter verlassen. An diesem Filter werden sehr kleine Feststoffpartikel, die in dem ausströmenden Prozeßfluid transportiert werden, abgeschieden. Dieser Reaktor wird nach Abb. 5 aus [17] als erster von zwei Reaktoren mit den Funktionen Oxidation und flüssige Salzseparation in das im vorangegangenen Abschnitt beschriebene, als Modar Supercritical Water Oxidation Process bezeichnete Verfahrensfliessbild integriert.

Im Jahre 1988 setzt sich Modar mit dem Einsatz des SCWO-Verfahrens zur Abfallaufbereitung und Wasserrezyklierung im bemannten Langzeitraumflug auseinander [25]. Der flüssige Austrag von Salzen ist in diesem Einsatzgebiet unerwünscht, da Wasser dem Kreislauf verloren geht. Statt dessen ist die Abscheidung und der Austrag von Salzen als Feststoff wünschenswert. In [23] konnte nachgewiesen werden, daß die SCWO-Behandlung von menschlichen Ausscheidungen zur Bildung von Feststoffpartikeln führt, die ein ähnliches Verhalten wie das von Natriumchlorid auf-

weisen. Gleichzeitig wird ausgeführt, daß NaCl, das aus überkritischem Wasser ausfällt, unweigerlich (invariably) zu Ablagerungen führt. Die eingehende Untersuchung der Zyklonabscheider zeigt, daß der größere Anteil der abzuscheidenden Feststoffpartikel sich an den Zyklonwandungen ablagert und sehr feste Anbackungen bildet, die zur totalen Blockade des Zyklons führen können. Es wird gefolgert, daß bei der Bildung von Salzpartikeln in der SCWO-Reaktion deren Ablagern an den Wänden der Anlagenteile nicht vermieden werden kann.

Als Problemlösung wird ein Aufprallbehälter (Impingement Canister) vorgeschlagen. Feststoffe, die entweder mit der Feedlösung eingetragen oder in der SCWO-Reaktion gebildet werden, prallen auf die von außen beheizte Wand des Behälters und haften dort gezielt an. Die Ausleitung des überkritischen Abstromes kann entweder an Kopf oder Fuß des Behälters erfolgen, wobei Keramik- oder Metallfilter vorgeschaltet sind, um den Austrag kleiner Feststoffpartikel zu verhindern. Nach einer bestimmten Betriebszeit ist der Behälter mit Feststoff gefüllt und muß gegen einen anderen ausgetauscht werden.

Mit dem Problem des Anhaftens von Salzen bei überkritischen Bedingungen beschäftigt sich auch die Veröffentlichung [26] aus dem Jahr 1991. Modar gemeinsam mit ABB Lummus Crest Inc., New Jersey, greifen den in [17] beschriebenen Zonenreaktor mit dem Salzaustrag in gelöster Form wieder auf. Auch hier verursacht ein von oben nach unten abnehmender Temperaturverlauf in dem vertikal angeordneten Reaktor die Ausbildung von drei Zonen: überkritische Zone, Zwischenzone und unterkritische Zone [Abb. 4]. Beim Betrieb dieses Reaktors wurde beobachtet, daß Feststoffpartikel, die während der SCWO-Reaktion gebildet wurden, oder solche, die mit dem Feed eingetragen wurden, sich im oberen und mittleren Teil des Reaktors ablagern. Dies wird durch einen neuen Verfahrensschritt verhindert. Dabei wird Wasser mit unterkritischer Temperatur in Höhe der oberen, überkritischen Zone in den Reaktor eingeleitet und über einen Ringverteiler auf der Behälterinnenwand so verteilt, daß sich ein Wasserfilm ausbildet. Die in der SCWO-Zone gebildeten Feststoffe werden beim Annähern an die Behälterwand durch den "kalten" Wasserfilm gelöst, nach unten in die unterkritische Zone getragen und in gelöster Form aus dem Reaktor ausgeschleust. In ähnlicher Weise wird von ABB Lummus Crest und Modar in einem gleichzeitig erteilten Patent [27] die Entsalzung des überkritischen Abstromes aus dem Reaktor angegangen. In einem nachgeschalteten Behälter wird dabei das

überkritische Fluid mit Wasser gewaschen und auf diese Weise ein feststofffreier Wasserdampf-Strom und eine salzbeladene Quench-Lösung geschaffen.

Der erreichte Entwicklungsstand ist in [5] und [28] zusammenfassend dargestellt. Danach ist, basierend auf dem Zonenreaktor, Ende 1991 ein Verfahren entwickelt, das an der Schwelle zum kommerziellen Einsatz steht.

In den Jahren 1990 bis 1993 beschäftigte sich Modar auch mit der Entwicklung unterkritischer Wasseroxidations-Verfahren, die hier der Vollständigkeit halber kurz angeführt werden. Die Betriebsbedingungen liegen dabei in dem Druckbereich von 25 bis 220 bar und dem Temperaturbereich von 500 bis 800 °C. In den Patentschriften [29] und [30] werden Verfahren beschrieben. In [31] wird der Einsatz einer Zirkoniumoxid-Keramik zum Schutz der Reaktorwand gegen Korrosion vorgestellt. Schließlich beschäftigt sich Modar in [32] mit dem Einsatz von Reaktionsbeschleunigern in unterkritischen bzw. nah-kritischen Wasseroxidationsprozessen.

Im SCWO-Prozeß spielt die Korrosion eine dominante Rolle. Da bis heute ein geeigneter Werkstoff fehlt, der Druck-, Temperatur- und Korrosionsfestigkeit für dieses Einsatzgebiet auf sich vereinigt, werden vielfach ingenieurmäßige Problemlösungen verfolgt. Einer dieser Lösungswege besteht in dem sogenannten Doppelwandkonzept, das entsteht, wenn man die Funktion der Druck- und Temperaturfestigkeit von der der Korrosionsfestigkeit trennt. Man kommt dabei zu dem Konzept, bei dem ein äußerer Druckbehälter einen inneren Reaktionsbehälter aufnimmt. Da der Innenbehälter nur auf Korrosionsfestigkeit ausgelegt ist, und der Außenbehälter den Systemdruck aufnimmt, muß zwischen beiden Behältern ein Druckausgleich erfolgen. Für die Wahl des Reaktionsbehälters gibt es prinzipiell zwei Lösungsvarianten: die fluiddurchlässige und die fluiddichte Reaktorwand. Die fluiddurchlässige Wand muß dabei nicht unbedingt korrosionsbeständig sein, da die Wand von außen nach innen durchströmt werden kann und auf diese Weise eine gegen Korrosion schützende Grenzschicht aufgebaut werden kann. Hierzu gibt es eine Reihe von Lösungsvorschlägen.

In [33] aus dem Jahr 1995 berichtet eine US-amerikanische Firmengruppe über den Einsatz und Test eines wanddurchströmten Reaktors (transpiring wall platelet reactor) für die SCWO-Zersetzung von Schadstoffen. Abb. 6 ist dieser Veröffentlichung entnommen und zeigt den aus geflanschten Rohren zusammengesetzten coaxialen Aufbau des Reaktors. Die Hauptkomponenten sind das äußere Druckrohr aus Inco-

nel 625 und das innenliegende, in radialer Richtung durchlässige Reaktionsrohr aus 304 L stainless steel. Dieser rohrförmige Reaktor ist im Verfahrensschema (Abb. 7) vertikal angeordnet. Der Schadstoff tritt in wäßriger Lösung zusammen mit dem Oxidationsmittel mit einer Temperatur von 320 °C am Kopf, zentral in den Reaktor ein. Jedes der beiden über einen Ringspalt radial nach innen durchströmten Reaktionsrohrsegmente hat zwei Speisestrom-Zuleitungen. Durch die oberste Zuleitung wird Wasser mit 600 °C eingeleitet, um die SCWO-Reaktion in Gang zu bringen und die angestrebte Reaktionstemperatur von 550 °C aufrecht zu erhalten. Durch den zweiten und dritten Stutzen tritt das Schutzwasser (protection water) mit einer Temperatur von 450 °C ein; es durchströmt die vielen Öffnungen des Lamellen-Reaktors und bildet auf dem Umfang der Rohrinneenseite einen Schutzfilm, der die Temperatur des Innenraumes von 550 °C annimmt. Durch den untersten und letzten Einleitungsstutzen tritt kaltes Wasser, um die überkritischen Betriebsbedingungen vor dem Verlassen des Reaktors auf unterkritische Bedingungen abzukühlen. Im Innern des Reaktors herrscht ein Druck von 275 bar. Der Druck im Ringraum zwischen der Innenwand des Druckbehälters und der Außenwand des Reaktionsrohres beträgt 290 bar.

Im gleichen Jahr 1995 erfolgt in [34] die patentrechtliche Absicherung des Platelet-SCWO-Reaktors durch die Forster Wheeler Development Corporation in New Jersey. Neben weiterer, jedoch zu dem vorstehend beschriebenen Grundprinzip ähnlichen Verfahrensvarianten werden dort auch verschiedene Ausführungsarten der Perforation der Rohrwandung vorgestellt.

In [35] aus dem Jahr 1997 ist der letzte veröffentlichte Entwicklungsstand dieses Verfahrens beschrieben. Eine dünne, flächenschützende Grenzschicht auf der Innenseite der perforierten Rohrwand, die der SCWO-Reaktion zugekehrt ist, wird durch den in Abb. 8 gezeigten Aufbau erreicht. Man sieht, daß die Wand aus einer Vielzahl sehr dünner Bleche (Folien) aufgebaut ist, in die unterschiedliche Strömungskanäle eingeätzt sind. Die untereinander diffusionverschweißten Folien sind so angeordnet, daß, ausgehend von einigen wenigen Eintrittsöffnungen in der äußeren Folie, die Strömung beim Durchtritt durch die nachfolgenden Folien stetig immer weiter verzweigt wird, bis mit dem Erreichen der letzten inneren Folie, die eine homogene, dichte Perforation trägt, eine flächendeckende Ausströmung erreicht wird. Auf diese Weise soll eine stabile Filmströmung geschaffen werden, durch die ein wir-

kungsvoller Wandschutz erwartet wird. Dieser Reaktor wurde mit wäßriger Na_2SO_4 -Lösung getestet. Der Betriebsdruck lag bei 276 bar, und es wurde die um drei Größenordnungen gesteigerte Löslichkeit bei 350 °C gegenüber der bei 400 °C genutzt (keine weiteren Angaben). In [35] wird abschließend die Folgerung gezogen, daß mit diesem Reaktorkonzept die Salzablagerung und Korrosion minimiert werden kann, und die wirtschaftliche, kommerzielle Nutzung des SCWO-Prozesses möglich sein wird.

Das Konzept der durchströmten Reaktionsbehälterwand wird auch von McGuinness, Summit Research Corporation, New Mexico, jedoch mit unterschiedlichen konstruktiven Lösungsansätzen verfolgt [36, 37]. Die Abb. 9 ist der Patentschrift [37] entnommen und zeigt die Funktionstrennung von Druckaufnahme und Reaktionsort in einer Behälteranordnung. Der vorgewärmte wäßrige Schadstoff wird mit dem Oxidationsmittel im Stöchiometrieverhältnis von 1 gemischt und tritt von oben in den Reaktionsbehälter. Zusätzliches Oxidationsmittel tritt zusammen mit überkritischem Wasser seitlich am Kopf des Druckbehälters ein und strömt durch die permeable Wandung des Reaktionsbehälters. Dabei wird angenommen, daß sich eine gleichmäßige Durchströmung der gesamten Wandung einstellt, und dadurch die Wand gekühlt wird, Feststoffpartikel nicht an die Wand gelangen bzw. vom Innern der Wandung abgespült werden sowie eine Verdünnung der korrosiven Reaktionsprodukte entlang der Wand erzielt wird.

Die permeable Wand kann z. B. aus einer porösen Keramik bestehen, bei deren Durchströmen sich eine "reine" Permeationsströmung einstellen soll, oder aus "quasi-porösen" ingenieurmäßigen Durchströmungskörpern, wie sie beispielsweise Abb. 9 aus [37] zeigt. Solche Verteilerringe werden zu Zylindern zusammengesweißt, und man kommt dann zu Anordnungen, wie sie zur Filmkühlung von Gasturbinenbrennkammern eingesetzt werden.

Ein weiteres permeables Wandkonzept wird in [38] vorgeschlagen. Wie Abb. 10 zeigt, trennt ein poröses konzentrisches Rohr den überkritischen Reaktionsraum von dem äußeren Druckbehälter. Das poröse Rohr kann dabei sowohl aus Sintermetall als auch aus einer porösen Oxidkeramik bestehen. Das Ablagern von Salz an der Innenwand sowie der Angriff durch Korrosion soll durch Spülwasser in Form einer fallenden Filmströmung verhindert werden.

Das generelle Problem dieser Poröse-Wand-Verfahren liegt darin, daß über die gesamte Reaktorinnenfläche eine Sperrschicht erzeugt werden muß. Dies ist bei Wasser unter überkritischen Bedingungen jedoch besonders schwer zu verwirklichen, denn Wasser hat in überkritischem Zustand eine extrem niedrige Viskosität (die dynamische Zähigkeit ist gasähnlich), aber eine hohe Dichte und einen hohen Temperatureausdehnungskoeffizienten. Diese Eigenschaften erzeugen eine intensive Durchmischung des Fluids. Dies ist zur Beschleunigung der chemischen Reaktion erwünscht, läßt es aber sehr schwierig erscheinen, einen stabilen Wasserfilm auf der Behälterinnenwand zu erzeugen, um Korrosion und/oder Salzablagerung zu verhindern.

Die in diesem Kapitel zum Stand der Technik angeführte Literatur ist eine Auswahl aus einem breiten Spektrum von Veröffentlichungen zum Thema SCWO. Um einen raschen Überblick über die angewandten Reaktorkonzepte zu erhalten, sind diese geordnet nach dem Jahr der Veröffentlichung mit dem Hinweis auf die entsprechende Literatur und den/die Entwickler in Tabelle 1 zusammengestellt. Man sieht die Dominanz der amerikanischen Arbeiten sowie eine gewisse Sequenz in der Entwicklung vom Rohr-Reaktor zum Behälter-Reaktor und das Durchlaufen verschiedener Lösungsansätze bis hin zu den Doppelrohr-Konzepten.

3. Das Behälter-Konzept

In diesem und den nachfolgenden Kapiteln werden die Entwicklungsarbeiten des IKET beschrieben. Zur ersten Orientierung sind diese Arbeiten in Tabelle 2 geordnet nach dem Gang der Entwicklung zusammengestellt.

Der Aufbau der ersten Versuchseinrichtung zur Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser orientierte sich an Anlagenteilen und Komponenten, die aus vorangegangenen F+E-Aktivitäten im IKET vorhanden und bezüglich Druck- und Temperaturbeständigkeit geeignet waren. Dies führte zu einer Versuchsanlage, bei der der SCWO-Reaktor aus einem Druckbehälter bestand, und als Oxidationsmittel komprimierte Luft verwendet wurde [39]. Mit dieser Versuchseinrichtung wurden erste Experimente zur Stoffzersetzung sowie Experimente zum Verhalten von Salz in überkritischem Wasser und zur Korrosion potentieller Anlagenwerkstoffe durchgeführt.

3.1 Anlagenaufbau, Behälter-Reaktor

Die oben erwähnte Versuchsanlage ist in allen druckführenden Teilen aus Edelstahl, Werkstoff Nr. 1.4571 gefertigt und TÜV-abgenommen. Vorlagebehälter und Probenahmebehälter bestehen aus Glas. Das Versuchsschema zeigt Abb. 11.

Aus einem kalibrierten Meßzylinder (1) wird die auf Raumtemperatur befindliche, wäßrige Vorlage mittels einer regelbaren Dosierpumpe (2) auf Systemdruck gebracht und über ein Rückschlagventil (3) und ein Absperrventil (4) in den Druckbehälter (5) gefördert. Der Druckbehälter ist in den beiden Betriebsgrößen Druck und Temperatur auf das Wertepaar $p_{\max} = 500 \text{ bar}$ und $T_{\max} = 480 \text{ °C}$ ausgelegt. Das Behältervolumen beträgt 424 ml, die Behälterkonstruktion ist auf Abb. 12 zu sehen. Behälter und Deckelflansch sind aus zylindrischem Vollmaterial gefertigt. Die Dichtung besteht aus einem Edelmetall-Ovalring; die Dichtkräfte werden über Dehnschrauben aufgebracht. Der Deckelflansch verfügt über eine Zu- und eine Ableitung. Die Temperatur im Reaktionsraum wird mit vier Thermoelementen gemessen; die Meßorte sind durch die ausgefüllten Kreissymbole in Abb. 12 gekennzeichnet.

Der auslaufende Volumenstrom wird zunächst in einem Kühler (6) auf Raumtemperatur gekühlt, über ein Drosselventil (7) auf Atmosphärendruck entspannt und in einem Phasenseparator in den gasförmigen und wäßrigen Austrittsstrom zerlegt. Der Betriebszustand im Innenraum des Druckbehälters wird durch das Messen von Druck (9) und Temperatur (10) bestimmt. Die Anlage ist durch ein federbelastetes Sicherheitsventil (11) gegen Drucküberlastung gesichert. Die Temperaturzufuhr erfolgt über die Außenwandung des Druckbehälters durch einen Muffelofen mit einer geregelten elektrischen Widerstandheizung. Die Temperaturmeßstellen in der Behälterwand (12) dienen der Temperaturregelung und Temperaturüberwachung. Der einströmende Förderstrom wird über eine ebenfalls regelbare elektrische Widerstandsheizung (13) vorgewärmt.

Als Oxidationsmittel wird Luft verwendet, die dem 6 bar-Druckluftnetz des Institutes (14) entnommen wird. Nach der Reinigung in einer Filterbatterie (15) wird die Luft in einem Kompressor (16) verdichtet und durchströmt ein Rückschlagventil (17). Es folgt die Druckmessung (18) und die Überwachung mit einem federbelasteten Sicherheitsventil (19). Die verdichtete Luft durchströmt ein Absperrventil (20) und trifft in den Pufferbehälter (21) ($p_{\max} = 330 \text{ bar}$, $V = 5 \text{ l}$) ein. Die Lufteinspeisung erfolgt sequenziell mit dem Ventil (22), dem kalibrierten Meßvolumen (23), der präzisen

Druck- und Temperaturbestimmung (24) sowie dem Ventil (25). Diese erste SUWOX-Anlage ist in Abb. 13 abgebildet.

3.2 Experimente zum Stoffabbau

Nachdem die Funktionstests der Anlage mit Wasser durchgeführt waren und der überkritische Zustand über Zeiträume von Stunden konstant gehalten werden konnte, erfolgte die Überprüfung der Probennahmeeinrichtungen und der Analyseverfahren in mehreren Versuchen mit Ethanol als Modellsubstanz.

Die Abb. 14, oben, zeigt das Ergebnis einer infrarotspektroskopischen Gasanalyse einer Versuchsprobe. Die Absorption bei Wellenzahlen zwischen 2300 und 2400 cm^{-1} zeigt den CO_2 -Anteil in der Probe. Die Banden zwischen 1500 - 1700 cm^{-1} sowie zwischen 3500 - 3800 cm^{-1} sind durch Wasser verursacht, während die Absorptionsspeaks bei 2800 - 3000 cm^{-1} sowie im Bereich um 1000 cm^{-1} durch Ethanol verursacht sind. Die Anwesenheit von Ethanol zeigt, daß die Umsetzung des $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ zu CO_2 und H_2O nicht vollständig erfolgt. Der Grund hierfür liegt darin, daß der Sauerstoffanteil während der Reaktion zu gering war.

In der Abb. 14, unten, stand Sauerstoff überstöchiometrisch zur Verfügung. In diesem Fall erfolgte die Reaktion zu CO_2 und H_2O vollständig, wie das IR-Spektrum zeigt. Beide Reaktionen liefen bei Drücken von 230 bar und Temperaturen von 380 °C ab.

Mit diesen Versuchen wurde die Funktionsfähigkeit der Anlage und die Stoffzersetzung organischer Substanzen in überkritischem Wasser bei Anwesenheit von Sauerstoff in unschädliche Substanzen nachgewiesen.

In dem folgenden experimentellen Schritt sollte der Nachweis der Stoffzersetzung an einem realen Schadstoff geführt werden. Als geeigneter Schadstoff wurde das Konzentrat eines Wasch- und Extraktionsverfahrens zur Reinigung hochbelasteter Böden angesehen (Tab. 3). Dieses Bodenwaschkonzentrat besaß einen Feststoffanteil von 35 Gew.-% . Da diese Suspension nicht pumpbar war, wurde der Versuch in SUWOX 1 in Form eines Batch-Experimentes durchgeführt. Die Zersetzungsbedingungen wurden bei einem Systemdruck von $p = 242\text{ bar}$ und einer Reaktionstemperatur von $T = 382\text{ °C}$ durchgeführt, diese Werte sind als Betriebspunkt in das normierte Druck-Dichte-Diagramm in Abb. 15 eingetragen.

Wie die Firmenanalyse in Tab. 3 und die eigene Eingangsanalyse in Abb. 16 zeigen, sind in der Schadstoffsuspension folgende Stoffklassen enthalten: Benzolsulfonsäurederivate, aliphatische Alkane (auch höhermolekulare), Benzolderivate (z. B. BTX), Naphthalinderivate, PAK und CKW.

Der Nachweis der vollständigen Zersetzung dieses Schadstoffes ist in Abb. 17 geführt. Der obere Teil der Abbildung zeigt das mit GC-MS ermittelte Chromatogramm der wässrigen Phase nach der SCWO-Reaktion, auf dem die Zersetzung der organischen Schadstoffe bis unterhalb der Nachweisgrenze zu sehen ist. Der untere Teil der Abb. 17 zeigt das IR-Spektrum der Gasphase, auf der die vollständige Oxidation in die unbedenklichen Bestandteile CO_2 und H_2O zu sehen ist.

Mit diesem überzeugenden Ergebnis [39] war der Durchbruch bei dem Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren (PSA) des Forschungszentrums geschafft, und es konnte mit der gezielten Untersuchung von Schlüsselphänomenen begonnen werden.

3.3 Experimente zum Verhalten von NaCl

Diese Versuchsreihe wurde mit dem Ziel durchgeführt, ein besseres Verständnis zum Verhalten von Salz in überkritischem Wasser zu erlangen. Die Abb. 18 ist [40] entnommen und zeigt das isobare Phasendiagramm für H_2O - NaCl bei einem Druck von 250 bar. Auf der Abszisse ist in logarithmischem Maßstab die NaCl-Konzentration in wässriger Lösung in Gew.-% aufgetragen; auf der Ordinate ist die Temperatur in °C angegeben. Das wesentliche dieses Diagramms ist das Auftreten von Mehrphasengebieten oberhalb der kritischen Temperatur des Wassers von 374 °C. Die Trennungslinie zwischen dem einphasigen Gebiet und Koexistenzgebiet der Dampf/Flüssigkeits-Phase ist die Phasengrenzkurve. Im Minimum dieser Kurve liegt für $p = 250$ bar bei 387 °C und $x = 1$ % NaCl der kritische Punkt dieses Systems, in dem die Dampf- und Flüssigkeitsphasen identisch sind. Bei einer Temperatur von 450 °C stehen drei Phasen im Gleichgewicht: Dampf, Flüssigkeit und festes Salz. Die Dampfphase hat dabei eine sehr geringe Salzkonzentration von 0,02 - 0,03 % NaCl, die Flüssigkeitsphase dagegen eine von etwa 50 % NaCl. Oberhalb einer Temperatur von 450 °C existiert nur eine Gasphase mit sehr geringem Salzgehalt im Gleichgewicht mit festem Salz.

In dem Diagramm (Abb. 18) sind die eigenen Versuchspunkte, die mit 3 % NaCl-Lösung bei einem konstanten Druck von $p = 250$ bar unter Temperatursteigerung in kontinuierlichem Betrieb in der SUWOX 1-Anlage gewonnen wurden, dargestellt. Im Temperaturbereich zwischen 387 und 450 °C bilden sich im Reaktor zwei Phasenräume aus: ein unten liegender Wasserraum und ein überschichteter Dampfraum.

Die gemessenen NaCl-Konzentrationen im Ausstrom der SUWOX 1-Anlage zeigt Abb. 19. Der Betriebszustand einer fluiden Phase liegt bei einem Systemdruck von 250 bar bis zum Erreichen von $T = 387$ °C im Reaktor vor. Das Salz bleibt in Lösung, und demzufolge werden im Ausstrom gleiche Konzentrationswerte wie im Eintrittsstrom gemessen. Im Temperaturbereich von 387 bis 450 °C werden die gemäß des linken Astes der Koexistenzlinie in Abb. 18 mit steigender Temperatur abnehmenden NaCl-Konzentrationen gemessen; ebenso die noch weiter abnehmenden Konzentrationen im Dampf-Feststoff-Gebiet oberhalb 450 °C.

Die beiden Konzentrationsverläufe in Abb. 19 sind bei unterschiedlichen Betriebsweisen gewonnen. Bei der oberen Abbildung erfolgt die Einleitung der 3 Gew.-%igen Salzlösung am Kopf und die Ausleitung am Fuß des Behälter-Reaktors. Diese Anordnung führt zu Salzablagerungen im gesamten Reaktor. In der unteren Abbildung wird die Salzlösung im unteren Teil des Reaktors eingeleitet, und die Ausleitung liegt im oberen Reaktorteil. Mit dieser Anordnung gelingt es, die Salzausfällungen lokal am Boden des Reaktors herbeizuführen, also gezielt auf einen Ausfällungsort zu begrenzen.

Diese Ausfällungen liegen auf der rechten Seite der Dampf/Flüssigkeitskoexistenzlinie und sind in Abb. 20 gezeigt. Dieses Gebiet ist gekennzeichnet durch mit der Temperatur stark zunehmende Gleichgewichtskonzentrationen, das Aufkonzentrieren der wässrigen Lösung durch den kontinuierlichen Zustrom an Feedlösung und das Ausfallen von Salz an der Flüssigkeit/Feststoff-Koexistenzlinie. Das untere Bild in Abb. 20 zeigt die Struktur des aus übersättigter Lösung ausgefallenen Salzes in 500facher Vergrößerung. Man erkennt eine massive Steinsalzformation mit Einschlüssen von Hohlräumen. Das obere Bild zeigt die Formation beim Salzausfall aus übersättigtem Dampf, in der würfelförmige NaCl-Strukturen regellos aneinander gelagert sind. Das äußere rechte Foto zeigt die gesamte, aus wässriger Lösung bei $p = 250$ bar ausgefallene Salzmenge. Man sieht also, daß bei geeigneter Verfahrensführung das gezielte lokale Ausfällen einer Salzkomponente möglich ist.

Im Falle eines zweiten oder mehrerer Salze in einer Schadstofflösung ist dies jedoch kein praktikables Verfahren, da die Phasendiagramme anderer Salze ein anderes Aussehen haben und die Ausfällungen sich in abweichenden Temperatur- oder Druckbereichen ereignen. Es müssen also andere Lösungswege zur Behandlung von Salzen in überkritischer Lösung beschrrieben werden, die im Kapitel 6 beschrieben werden.

3.4 Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion

Eine erste Eignungsprüfung möglicher Behälterwerkstoffe für den SCWO-Prozeß wurde gemeinsam mit dem IMF-III vorgenommen. Dabei wurden siebzehn Blechproben aus austenitischen CrNi-Stählen, Nickelbasislegierungen und Sonderwerkstoffen sowie sechs beschichtete Inconel 600-Proben untersucht. Die Anordnung der Proben im SUWOX 1-Reaktor ist Abb. 12 zu entnehmen, die eingesetzten Werkstoffe und der Einsatzort sind Tabelle 4 zu entnehmen. Als Korrosionsmedium diente vollentsalztes Wasser, mit einer O₂-Beladung unter 40 mg O₂ pro Liter H₂O. Die Expositionszeit betrug 500 Stunden bei p = 270 bar und T = 500 °C.

Die Versuchsdurchführung und die gewonnenen Ergebnisse sind in [42] beschrieben. Dieser Veröffentlichung ist die Abb. 21 entnommen, die den Materialverlust der untersuchten metallischen Werkstoffproben sowie der beschichteten Inconel 600-Proben zeigt. In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der beschichteten Proben zusammengefaßt.

Die Prüfung der siebzehn metallischen, unbeschichteten Werkstoffen als Blechproben in sauerstoffhaltigem überkritischen Wasser (500 h, 500 °C, 270 bar) ergibt im wesentlichen zwei nach Korrosionsbeständigkeit zu unterscheidende Werkstoffgruppen. Die erste ist die der austenitischen CrNi-Stähle und Nickelbasislegierungen, die sich erwartungsgemäß als sehr beständig erwies und während der Versuchszeit nur Metallverluste von 0,17 - 1,43 µm erlitt. Erheblich unbeständiger verhielt sich die zweite Gruppe, die der Sonderwerkstoffe des chemischen Apparatebaus auf der Basis Ti, Hf, Zr und Ta, die - mit Ausnahme des Tikrutans (Metallverlust: 4,8 µm) - durch Sauerstoff- und Wasserstoff-Aufnahme übermäßigen Materialverlust erlitt und erkennen läßt, daß ihr technischer Anwendungstemperaturbereich deutlich tiefer liegt.

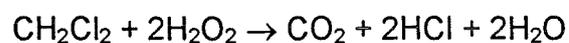
Die Versuche an den CVD-beschichteten Inconel 600-Blechproben wurden durch Haftungsprobleme vor bzw. nach dem Experiment beeinträchtigt. Immerhin kann man davon ausgehen, daß die CVD-Beschichtungsmaterialien TiN, Ti (C,N), Ti(C,N) + Al₂O₃ und Al als solche druckwasserbeständig sind, jedoch ihre Haftfestigkeit auf Inconel 600-Blechproben das eigentliche Problem darstellt. Ein solches ist für die Al-Beschichtungen nach dem Hot-dip-Verfahren weder bezüglich Haftfestigkeit noch Korrosionsbeständigkeit gegeben.

Die Zusammenarbeit mit dem IMF-III auf werkstoffkundlichem Gebiet wurde fortgesetzt, siehe hierzu das Kapitel 5.3 Experimente mit Materialproben.

3.5 Der Einsatz von Oxidkeramik

In der Regel enthalten reale Abwasserströme aus industriellen Prozessen neben den organischen Schadstoffen auch anorganische Komponenten. Die in den organischen Molekülen enthaltenen Heteroatome (z. B. Cl, S, P) führen in der überkritischen Reaktion zur Bildung von Mineralsäuren. Diese Säuren bilden im überkritischen Wasser zusammen mit dem als Oxidationsmittel anwesenden Sauerstoff hochkorrosive Bedingungen, die, wie in Kapitel 2 ausgeführt, ein Hinderungsgrund für die technische Anwendung des SCWO-Prozesses darstellen.

Mit ersten Versuchen wurde in der SUWOX 1-Anlage begonnen mit dem Ziel, Kenntnisse über den Stoffumsatz und die entstehenden Reaktionsprodukte bei der Zersetzung chlorierter Kohlenwasserstoffe zu gewinnen. Als Testsubstanz wurde das industrielle Lösemittel Dichlormethan (CH₂Cl₂) verwendet; als Oxidationsmittel wurde Wasserstoffperoxid (H₂O₂) eingesetzt. Die Reaktion läuft in überkritischem Wasser nach der Brutto-Reaktionsgleichung



unter Bildung von Salzsäure ab.

Erste Experimente wurden im Zweistoffsystem CH₂Cl₂ - H₂O, also ohne Oxidationsmittel, bei p = 270 bar und T = 390 °C durchgeführt. Der in den Reaktionsraum eintretende wäßrige Volumenstrom von 500 ml/h hatte einen CH₂Cl₂-Gehalt von 18 Gramm pro Liter Wasser. Der austretende Volumenstrom bestand nach Abkühlung und Entspannung auf Atmosphärendruck aus einer wäßrigen und einer gasförmigen Phase. Dabei wurden in der Gasphase die Bestandteile CO₂ und CO angetroffen.

Im Wasser wurden neben Salzsäure die Elemente Fe, Cr, Ni als Korrosionsprodukte aus dem Behälterwerkstoff 1.4571 sowie den Zuleitungsrohren nachgewiesen, darüber hinaus nicht umgesetztes CH_2Cl_2 in einer Konzentration von rund 10 mg pro Liter Wasser. Des Weiteren werden Spuren von Alkanen, Alkenen und Ketonen analysiert. Es wird also bei den vorliegenden Betriebsbedingungen ohne Anwesenheit von Sauerstoff in geringem Maße ein Stoffaufbau zu kettenförmigen Verbindungen beobachtet.

Die Untersuchung des Dreistoffsystems $\text{CH}_2\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ wurde bei $p = 400$ bar und $T = 450$ °C durchgeführt. Die Steigerung der Betriebsbedingungen in der Temperatur und insbesondere im Druck wird durch die starke Abhängigkeit des kritischen Punktes des Wassers von der Sauerstoffkonzentration erforderlich. Die Analyse des zweiphasigen Austrittstromes zeigt in der wäßrigen Phase Gemeinsamkeit zum ersten Versuch: in einer stark HCl-sauren Lösung werden die Korrosionsprodukte Fe, Cr und Ni gefunden. Die zweifach-stöchiometrische Anwesenheit von Sauerstoff führt jedoch zum vollständigen Umsatz des Ausgangsstoffes CH_2Cl_2 . In der Gasphase wird ausschließlich das Reaktionsprodukt CO_2 gemessen.

Die Versuche mit Dichlormethan führen zu erheblicher Korrosion. Die Abb. 22 zeigt Schliffbilder von Anlagen-Komponenten, die Betriebsbedingungen von $p = 400$ bar und $T = 390$ °C ausgesetzt waren. Im oberen Bild ist ein Segment eines Einleitungsrohres aus dem Werkstoff 1.4301 zu sehen. Der Korrosionsangriff ist so stark, daß das Verschwinden ganzer Bereiche im Metallgefüge beobachtet wird (Abb. 22, oben). Das untere Bild zeigt in einem Segment eines Druckrohres aus 1.4571 die chlortypische transkristalline Spannungsrißkorrosion. Dabei wird ein pulverförmiger oxidischer Feststoff mit den Hauptbestandteilen Fe, Cr und Ni, also den Legierungselementen des Werkstoffes 1.4571 gebildet. Die Korrosion ist sehr rasch fortschreitend; die Standzeiten der Anlage betragen < 2 h, so daß man über die Anfahrphase nicht hinaus kam.

Die Suche nach einem unter diesen Bedingungen korrosionsfesten Material führte zur Al_2O_3 -Oxidkeramik. Die gute Korrosionsbeständigkeit von Oxidkeramiken, insbesondere bei sauren Bedingungen ist bekannt. In den Firmenbroschüren der Hersteller sind die Einsatzgebiete der Keramiken häufig in Abhängigkeit von Konzentration

und Temperatur der angreifenden Lösung angegeben [43]. Auch ist das beträchtliche Wissen dieser spezialisierten Firmen leicht verfügbar. Nach eingehenden Beratungen erfolgte die Entscheidung für das Produkt Frialit Degussit Al 23, eine 99,7 % Al_2O_3 -Keramik mit sehr guter thermischer und chemischer Beständigkeit [44].

Der zunächst verfolgte Ansatz, den Reaktionsbehälter sowie die Zuleitungs- und Einleitungsrohre durch maßgerechte Rohreinsätze aus Al_2O_3 -Keramik vor korrosivem Angriff zu schützen, schlug fehl (Abb. 23). Bei diesem SUWOX 2-Konzept ging man davon aus, daß durch einen stagnierenden Wasserspalt zwischen Oxidkeramik-Außenwand und Behälter-Innenwand das Eindringen von Säure verhindert werden könnte. Dabei bestand die Vorstellung, während des Anfahrens mit Wasser die inerte Wasserschutzschicht aufzubauen, die nach dem Umschalten auf Schadstoffbetrieb als Sperrfluid wirken sollte. Dies erwies sich jedoch als Irrtum, da über die bestehenden Spalte der Stoßverbindungen der einzelnen Keramikabschnitte Säure eindiffundierte und an den metallischen Bauteilen erhebliche Korrosion verursachte. Diese zeigt sich, wie Abb. 22 unten, als die für Chlor typische transkristalline Spannungsrißkorrosion.

Die Vorteile der Al_2O_3 -Keramik sind mechanische Stabilität, gute Bearbeitbarkeit sowie die sehr gute Korrosionsbeständigkeit. Deshalb wurde der Lösungsansatz, nämlich Trennung der Funktionsbereiche in druck- und temperaturbeständigen Außenbehälter und korrosionsbeständigen Innenbehälter beibehalten. Die technische Realisierung führte jedoch zu einem anderen Reaktorkonzept, das in Kapitel 5 näher beschrieben wird.

4. Das Wendelrohr-Konzept

Zur Durchführung der SCWO-Reaktion sind verschiedene Reaktorkonzeptionen denkbar. So wurden in USA neben dem Behälter-Reaktor auch Rohr-Reaktor-Konzepte vorgeschlagen und experimentell eingesetzt. Der in [45] beschriebene Versuchsreaktor ist Bestandteil eines sehr einfachen Verfahrenskonzeptes (Abb. 24, oben). Sauerstoff, Kohlenwasserstoff und Wasser werden gemischt, auf Systemdruck und anschließend auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktion läuft in einem Kapillarrohr von 3,64 m Länge und 1,4 mm Durchmesser ab, wobei eine isotherme Reaktionsführung durch eine Isolation angestrebt wird. Die

Versuchsbedingungen sind $p = 278 \text{ bar}$, $T = 400 \text{ °C}$, dabei werden Re-Werte um 2400 erreicht.

Das Anlagenschema in Abb. 24, unten, ist [46] entnommen und zeigt einen aufwendigeren Verfahrensaufbau. Zwei Stoffströme, ein Wasser/Sauerstoff-Strom und ein Wasser/Kohlenwasserstoff-Strom werden durch Druck- und Temperaturzufuhr in den überkritischen Zustand gebracht und treten in getrennten Zuleitungen in eine Gas/Feststoff-Wirbelschicht ein. Dort werden beide Ströme gemischt und durchlaufen eine wendelförmige Reaktionskapillare von 4,71 m Länge und einem Innendurchmesser von 1,71 mm.

Die Wirbelschicht dient als Thermostatierbad und ermöglicht eine isotherme Reaktionsführung in dem Wendelrohr-Reaktor. Sie erfüllt zwei Funktionen: zum einen eine gleichmäßige Wärmezufuhr in den Reaktor, zum anderen die Wärmeabfuhr an den Stellen im Reaktor, wo durch exotherme Reaktionen im SCWO-Prozeß Temperaturerhöhungen abzubauen sind. Die Anlage wurde bei $p = 246 \text{ bar}$ in einem Temperaturbereich von $560 - 650 \text{ °C}$ betrieben. Bei isothermer Versuchsführung wurden Verweilzeiten von $5,5 + 14,8 \text{ s}$ und Re-Zahlen von $2000 - 6000$ erreicht.

Diese Anlage aus dem Jahr 1991 war danach als das fortgeschrittenste Verfahrenskonzept für den SCWO-Prozeß anzusehen und zusammen mit dem Institut für Heiße Chemie (heute ITC-CPV) sowie dem Institut für Materialforschung (IMF-III) erfolgte die Planung einer an diesem Konzept orientierten Anlage. Im Rahmen dieser Planung übernahm das IKET die Bearbeitung der Fragestellungen bezüglich der fluid-dynamischen Auslegung des Wendelrohr-Reaktors und der Wärmeübertragung.

Bei der Konzeption der Anlage wurde ein Durchsatz von etwa 10 kg/h bei Reaktionsbedingungen von $p = 250 \text{ bar}$ und $T = 400 - 700 \text{ °C}$ zu Grunde gelegt und von dem in Abb. 25 gezeigten Anlagenschema ausgegangen. Die Auslegung und Konstruktion des Rohr-Reaktors erfolgte unter Einbeziehung des Mischers für die beiden Prozeßströme und des Einflusses der Wendelform auf den Strömungszustand und den Druckverlust im Reaktor. Im Gegensatz zu den amerikanischen Arbeiten, die einen T-Mischer vorsehen, erfolgt hier die Auslegung und Dimensionierung eines coaxialen Jet-Mischers. Die Verhältnisse der Freistrahlmischung in unbegrenztem Medium werden in [47] auf das Prinzip der coaxialen Scherströmungsmischung übertragen und ermöglichen die Berechnung der Mischzeit und der Mischstrecke. Bei der Berechnung der Strömungszustände im Reaktor wurde nach [48] berücksichtigt, daß die durch die Wendelung hervorgerufenen Zentrifugalkräfte strömungsstabilisierend

wirken und somit den Umschlag von laminarer in turbulente Strömung in Abhängigkeit von den geometrischen Abmessungen der Wendel zu größeren Reynoldszahlen verschieben. Für einen Wendeldurchmesser von 10 cm und einen Rohrrinnendurchmesser von 3 mm beispielsweise liegt der kritische Reynoldswert bei $Re_{krit} = 6383$; im Gegensatz zu $Re_{krit} = 2300$ bei gerader Rohrströmung. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Berechnung des Druckverlustes, wo sich für die Wendelströmung höhere Druckverlustbeiwerte ergeben.

Zur Dimensionierung von Mischer und Reaktorwendel wurde ein Rechenprogramm erstellt [49], das in Abhängigkeit von den Betriebsvariablen die Stoffdaten errechnet. Für frei wählbare geometrische Abmessungen werden die minimalen Massenströme der beiden Prozeßströme berechnet, die erforderlich sind, damit einerseits die Kriterien für die Berechnung des Mixers erfüllt sind und andererseits sichergestellt ist, daß die Reynoldszahl des Reaktionsgemisches größer ist als die zugehörige kritische Reynoldszahl in der Wendel.

Das Programm liefert als Ergebnis die Geschwindigkeit und die Reynoldszahl sowie die Verweilzeit in dem Wendelreaktor, den Druckverlust von Mischer und Reaktor sowie die Mischzeit und die Mischstrecke und ermöglicht die fluiddynamisch optimale Dimensionierung des Wendelrohr-Reaktors.

Die Abb. 26 ist [50] entnommen und zeigt das Konstruktionsschema des Gas/Feststoff-Wirbelschicht-Thermostaten. Das Fluidisierungsmedium ist Luft, die durch eine Anströmplatte aus Poröskeramik in den Wirbelschichtraum eintritt und die Feststoffpartikel fluidisiert. In dieser Anlage wurden Versuche durchgeführt mit dem Ziel, den Wärmeübergang in einer blasenbildenden Gas-Feststoff-Wirbelschicht zu optimieren und die Fluidisierung so einzustellen, daß ein sicherer Betrieb der Anlage gewährleistet ist. Dazu wurden die Fluidisierungsgrenzen in Abhängigkeit von Partikelgröße und Wirbelschichttemperatur ermittelt. Ein weiteres Ziel war es, die Abhängigkeit des maximalen Wärmeübergangskoeffizienten vom Partikeldurchmesser bei der Berechnung von Wirbelschichten mit Feststoffpulvern kleiner 50 μm Partikelgröße abzuklären.

Die Ergebnisse der experimentell ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten α wurden in Abhängigkeit von Partikelgröße, Gasgeschwindigkeit und Wirbelschichttemperatur gewonnen. Es wurden α -Werte von $1000 \text{ W/m}^2\text{K}$ bei Gasgeschwindigkeiten von 0,5 m/s gemessen. Diese Werte gelten für Siliziumcarbid-Pulver mit einem Korndurchmesser von 80 μm , das für den technischen Einsatz vorgeschlagen wird.

Die Wendelrohr-Anlage wurde im ITC-CPV erbaut und betrieben. In [51] wird über die gewonnenen Ergebnisse berichtet.

5. Das horizontale Doppelrohr-Konzept

Die positiven Erfahrungen im Umgang mit der Al_2O_3 -Oxidkeramik in SUWOX 2 hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit, mechanischer Belastbarkeit und Bearbeitbarkeit führten zu einem grundlegenden Überdenken der konzeptionellen und konstruktiven Erfordernisse zur Erstellung eines korrosionsfesten Reaktors. Als Lösung wurde ein Doppelwandkonzept erarbeitet, bei dem der Reaktor in Funktionsbereiche unterteilt ist. Dabei wird die überkritische Reaktion innerhalb eines dichten korrosionsfesten Gehäuses geführt und davon entkoppelt die Druck- und Temperaturentlastung in einem umgebenden Gehäuse aus einem handelsüblichen, warmfesten Druckbehälterwerkstoff vorgenommen.

5.1 Anlagenaufbau, horizontale Doppelrohr-Reaktor (SUWOX 3)

Die Realisierung erfolgte in SUWOX 3 in Form eines linearen Doppelrohr-Reaktors [12], dessen Aufbau in Abb. 27 schematisch gezeigt ist. Die druckaufnehmenden Anlagenteile bestehen aus einem Einströmteil und einem Ausströmteil, beide aus Edelstahl sowie aus einem Inconel 625-Druckrohr von 15,4 mm Außendurchmesser, 8 mm Innendurchmesser und einer Länge von 1270 mm. Dieses Rohr nimmt in konzentrischer Anordnung ein Innenrohr aus Al_2O_3 -Keramik mit einem Außendurchmesser von 7 mm und einem Innendurchmesser von 4 mm auf. Somit ergibt sich ein langgestreckter Reaktor mit einer zylindrischen, metallischen Außenwand, einem coaxialen Ringspalt, einer konzentrischen, keramischen Reaktorwandung und einem zylindrischen Innenraum.

Die beiden wässrigen Reaktionsströme, Schadstoffstrom und Oxidationsmittelstrom, werden auf Druck gebracht, im Einströmteil bei Raumtemperatur gemischt und strömen in den Innenraum des Keramikrohres. Ein geringer Volumenstrom reinen Wassers durchströmt den Ringraum zwischen der Innenwand des äußeren Druckrohres und der Außenwand des inneren Keramikrohres. Die beiden Fluidströme, innerer

Reaktionsstrom und inerte Ringstrom, werden durch eine außenliegende elektrische Widerstandsheizung auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht.

Ein weiterer Stoffstrom, der aus reinem Wasser oder aus einer Neutralisationslösung bestehen kann, wird auf Druck gebracht und in den Ausströmteil geleitet. Er tritt in den konzentrischen Ringraum ein und strömt dem ersten Ringstrom entgegen. Beide Ringströme treten durch einen in Umfangsrichtung angeordneten Spalt im Al_2O_3 -Reaktionsrohr in einer radial nach innen gerichteten Strömung in den zentralen Innenraum. Dort mischen sich die beiden Ringströme mit dem inneren Reaktionsstrom und verlassen gemeinsam durch den Ausströmteil den Reaktor.

Durch den Spalt im Oxidkeramikrohr entsteht eine Verbindung zwischen Innenraum und Ringraum und dadurch ein Druckausgleich im gesamten Inneren des Druckbehälters. Durch diesen Druckausgleich wird eine Anordnung geschaffen, die das spröde Keramikinnenrohr frei von mechanischen Belastungen hält. Durch den zentralen Abstrom durch das Innenrohr wird der radiale Zustrom der Ringströmung erzwungen und dadurch der Austritt korrosiver Reaktionsprodukte aus dem Innenraum in den Ringraum verhindert. Auf diese Weise wird eine fluiddynamische Entkoppelung zwischen korrosivem Innenstrom und inertem Ringstrom erzielt und die Korrosion des Druckbehälters ausgeschaltet.

Das SUWOX 3-Reaktorkonzept basiert auf dem Ein- und Ausleiten der Stoffströme bei Raumtemperaturniveau. Aus technischen Gründen wird nach dem Einleitungsteil und vor dem Ausleitungsteil jeweils ein kleiner Wasserkühler erforderlich. Abb. 28 zeigt gemessene Verläufe von Temperaturen der Behälteraußenwand und der Reaktorinnenströmung für verschiedene Betriebsbedingungen, unterteilt in Aufheizzone, Reaktionszone und Abkühlzone. Die Teststrecke ist im Bereich der Aufheiz- und Reaktionszone gut isoliert, so daß die Wärmeverluste in diesem Bereich gering sind, und eine relativ gleichförmige Reaktionstemperatur erzielt werden kann. Der nicht vorgewärmte, gegenströmende Ringstrom aus dem Austrittsteil zusammen mit der Wärmeabfuhr durch den dortigen Kühler bewirkt einen relativ gleichmäßig abnehmenden Temperaturgradienten in der Abkühlzone.

Der Innendurchmesser des Reaktionsraumes beträgt 4 mm und ermöglicht die Realisierung eines Reaktionsstrom-Durchsatzes im Bereich von 0,5 l/h. Die Verweilzeiten im Reaktor liegen dabei im Sekundenbereich.

5.2 Experimente mit Dichlormethan

Der apparativen Entwicklung und der erfolgreichen Erprobung der SUWOX 3-Anlage folgten ausgedehnte Parameteruntersuchungen mit dem industrierelevanten Lösemittel Dichlormethan. Mit den Versuchen wurden zwei Ziele verfolgt: zum einen der Nachweis der Korrosionsbeständigkeit über einen größeren Zeitraum, zum anderen die Wirkung der Betriebsvariablen Druck, Temperatur, Verweilzeit und Sauerstoffangebot auf die Stoffzersetzung.

Der Nachweis der Funktionstüchtigkeit wurde in mehreren Versuchsreihen ohne Austausch von Anlagenteilen erbracht. So wurden beispielsweise mehrere 24h-Versuche bei Betriebsbedingungen von $p = 400$ bar und $T = 420 - 430$ °C sowie Dichlormethanbeladungen von 10 - 12,6 g/l mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel bei Stöchiometrieverhältnissen von 1 und 2 durchgeführt.

Insgesamt wurde die Anlage mehr als 1000 Betriebsstunden bei Systemdrücken von 400 bar und Temperaturen zwischen 400 und 480 °C mit Chlorgehalten ≥ 4 g/l ohne Korrosion an der Druckbehälterwandung und den Anlagenteilen betrieben.

Die in überkritischer Reaktion entstehende Salzsäure wurde in mehreren Experimenten im Prozeß neutralisiert und das entstehende Kochsalz in pH-neutraler Lösung ausgeschleust.

Die Ergebnisse des experimentellen Schwerpunktes, nämlich die Fragestellung nach der Stoffzersetzung in Abhängigkeit von den Betriebsvariablen sind in den ersten fünf Zahlenkolonnen der Tabelle 6 zusammengefaßt. Diese Tabelle ist [52] entnommen und zeigt, daß der Systemdruck und der Sauerstoffanteil die Stoffumwandlung erheblich beeinflussen. Bei Betriebsdrücken von 250 bar, also in Nähe des kritischen Druckes von Wasser von 221 bar, ist die Stoffzersetzung unvollständig. Es bleibt ein Rest des Einsatzstoffes Dichlormethan bestehen, darüber hinaus werden chlorierte C₂-Kohlenwasserstoffe gebildet sowie deutliche Anteile an Kohlenmonoxid in der Gasphase analysiert.

Diese ungünstigen Verhältnisse bestehen auch, wenn der Druck auf 400 bar erhöht, jedoch gleichzeitig die Reaktionstemperatur auf 300 °C abgesenkt wird. Auch hier

werden im Abgas Kohlenmonoxid und Spuren von Wasserstoff analysiert. In beiden Versuchsreihen bestand 100 %iger Sauerstoffüberschuß.

Bei Betriebsbedingungen von $p = 400$ bar und $T = 420$ °C sowie Oxidationsbedingungen ohne Sauerstoffüberschuß (Stöchiometrie = 1) werden ebenfalls ungünstige Ergebnisse erzielt, wobei in der Gasphase deutliche Anteile an Kohlenmonoxid und Wasserstoff analysiert werden.

Bei doppeltstöchiometrischem Sauerstoffangebot und sonst gleichen Betriebsbedingungen verbessert sich die Situation. Die Stoffzersetzung beträgt 99,98 % bei einer Verweilzeit von 38 Sekunden. Es werden geringe Mengen an chlorierten C₂-Kohlenwasserstoffen analysiert sowie immer noch deutliche Mengen an Kohlenmonoxid.

Bei $p = 400$ bar und $T = 460$ °C sowie großem Sauerstoffangebot (O₂-Stöchiometrie = 27) wird eine vollständige Stoffzersetzung erzielt (>99,99 %). Bei kurzen Verweilzeiten von 22 Sekunden wird neben sehr geringen Konzentrationen an Stoffaufbauprodukten die vollständige Oxidation zu CO₂ erreicht.

Diese Parameterstudie zeigt, daß bei kurzen Verweilzeiten im Sekundenbereich ein großes Sauerstoffüberangebot bestehen muß, um vollständige Stoffzersetzung ohne Teiloxidationsprodukte und unbedeutenden Stoffaufbau zu erzielen.

In allen Versuchsreihen lagen chlorkorrosive Bedingungen mit pH-Werten ≤ 1 vor, wobei keine aus dem Druckbehältermaterial stammenden Korrosionsprodukte (Fe, Cr, Ni) analysiert wurden.

5.3 Experimente mit Materialproben

Nachdem nachgewiesen war, daß im SUWOX 3-Doppelrohr-Reaktor die Behälterkorrosion ausgeschlossen ist, stand ein geeignetes Testbett für Materialuntersuchungen zur Verfügung. Dies wurde in Zusammenarbeit mit dem IMF-III zur Untersuchung des Korrosionsverhaltens metallischer Werkstoffe genutzt.

Es wurden Nickelbasislegierungen, Eisenbasislegierungen und oxid-dispersionsverfestigte Werkstoffe untersucht. Die Werkstoffproben hatten eine Abmessung von 10 mm Länge, 2 mm Breite sowie eine Dicke von 1–3 mm. Die Testbedingungen waren 400 bar und 420 - 430 °C. Die HCl-Korrosion wurde in überkritischer Reaktion aus einer 10 g/l CH₂Cl₂-Feedlösung und einem Oxidationsmittelstrom

von 30 Gew.-% H_2O_2 bei pH-Werten von ≤ 1 durchgeführt. Die Einsatzzeit betrug in allen Versuchsreihen 24 h.

Die Ergebnisse der Proben aus austenitischem Chromnickelstahl: Avesta 254 SMO und Avesta 654 SMO, der Nickelbasislegierungen: Inconel 625, Hasteloy 630, Haynes 214, Nicrofer 6025 HTW sowie der ODS-Legierung Ducroloy sind in [53] dargestellt und diskutiert.

Diese Ergebnisse und weitere, in SUWOX 3 bei gleichen Bedingungen eingesetzte Proben, die teilweise in Luft bei 900 °C bis zu 800 h voroxidiert waren, wurden in [10, 54, 55] veröffentlicht. Es zeigt sich, daß die eingesetzten Eisenbasislegierungen Avesta 254 SMO und 654 SMO nicht korrosionsbeständig sind. Die Probenoberfläche ist rissig und in den Eisen- und Nickelkomponenten abgereichert.

Die Nickelbasislegierungen Haynes 214 sowie Nicrofer 6025 HT und Inconel 686 wurden stark durch die in überkritischer Reaktion gebildete Salzsäure angegriffen. Die Ausnahme ist der Werkstoff Hasteloy G-30, der unter diesen Bedingungen durch die Bildung einer Cr_2O_3 -Schutzschicht befriedigende Korrosionsbeständigkeit zeigt.

Die ODS-Eisenbasislegierung Ducrolloy zeigt gutes Korrosionsverhalten. Es konnten weder Gewichtsänderungen noch sichtbarer Angriff der Proben festgestellt werden.

Die positiven Erfahrungen und die aussagekräftigen Ergebnisse der innerhalb der inertesten oxidkeramischen Reaktorwandung in SUWOX 3 durchgeführten Materialtests führten dazu, daß zusammen mit dem IMF-III ein spezieller, auf dem Doppelwand-Konzept aufbauender säurebeständige Reaktor (CORWOX) für Werkstoffuntersuchungen konzipiert und gebaut wurde. In [61] wird über die in dieser Anlage gewonnenen Ergebnisse berichtet.

6. Das vertikale Doppelrohr-Konzept

Die Konzeption, den Reaktor in Funktionsbereiche zu trennen, hat sich in der SUWOX 3-Anlage bewährt. Innerhalb einer Doppelrohranordnung wird die SCWO-Reaktion, in einem inneren, dichten, korrosionsbeständigen Reaktionsrohr eingeschlossen, geführt. Die Temperatur- und Druckaufnahme erfolgt mit einem äußeren Rohr aus einem gängigen, warmfesten Behälterwerkstoff. Zwischen äußerem Druckbehälter und innerem Reaktionsbehälter befindet sich ein enger Ringraum, der mit vollentsalztem Wasser durchströmt ist und den Druck- und Temperatenausgleich im

Behälter herstellt. Diese Verfahrensweise wurde um den Faktor 20 hochskaliert, um aus dem Labormaßstab der SUWOX 3-Anlage heraus in größere Nähe zur technischen Anwendung zu gelangen. Dabei flossen die im Betrieb der Laboranlage gesammelten Erfahrungen ein, die bei der Realisierung der SUWOX 4-Anlage zu neuen konstruktiven Lösungen führten. Das wesentliche Merkmal ist die Unterteilung des Reaktors in einen vertikalen Reaktionsteil und einen horizontalen Abströmteil. Diese Anordnung ermöglicht das gezielte Einstellen eines Temperaturprofils in der Reaktionszone und dadurch eindeutige Verhältnisse bezüglich der Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor.

6.1 Anlagenaufbau, vertikaler Doppelrohr-Reaktor (SUWOX 4)

Den Aufbau des Reaktors zeigt Abb. 29 in schematischer Form. Druck und Temperatur werden durch einen äußeren Behälter aufgenommen. Der Behälterwerkstoff besteht aus einem kommerziellen warmfesten Edelstahl. Der Einschluß der SCWO-Reaktion erfolgt in einem inneren korrosionsfesten undurchlässigen (nicht porösen) Reaktionsrohr. Zwischen der Innenwand des Druckbehälters und der Außenwand des Reaktionsbehälters besteht ein kleiner, ringförmiger Kanal, der mit Wasser durchströmt ist und die Verbindung bezüglich Druck und Temperatur zwischen Innen- und Außenbehälter herstellt.

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

In der horizontalen Abströmzone wird durch einen zweiten coaxialen Ringstrom Wärme entzogen, so daß unterkritische Betriebsbedingungen im zentralen Abströmrohr erzielt werden. Die beiden Ringströme treffen am Kopf des Reaktors zusammen und treten durch einen kleinen Ringspalt (Mischpunkt) in das Innere des Reaktors

ein. Dort mischen sie sich mit dem zentralen Reaktionsstrom und verlassen gemeinsam durch das horizontale, konzentrische Keramikinnenrohr den Reaktor.

Der Eintritt der beiden inerten Wasserströme in den Reaktor wird durch die innenliegende Abströmung erzwungen. Auf diese Weise wird der erforderliche Druckausgleich innerhalb des gesamten Druckbehälterinnenraumes geschaffen. Durch die im Mischpunkt in den Reaktionsraum eintretenden äußeren Ringströme wird der Austritt der korrosiven Reaktionsprodukte aus der oxidkeramischen Reaktionszone verhindert, womit der Korrosionsangriff an den Druckbehälterinnenwänden ausgeschlossen ist.

Das Druckbehälterrohr ist aus dem warmfesten austenitischen Stahl X 5NiCrTi 26 15 (Werkstoff-Nr. 1.4980) gefertigt. Dieser Stahl ist für Temperaturen bis 650 °C zugelassen. Das Druckrohr hat eine Länge von 1200 mm und einen Innendurchmesser von 26 mm. Es nimmt in konzentrischer Anordnung ein oben einseitig geschlossenes Al₂O₃-Keramikrohr, Degussit Al23, mit einem Außendurchmesser von 24 mm und einem Innendurchmesser von 18 mm auf. Somit steht für den inerten Wasserstrom ein Ringraum von 1mm Breite zur Verfügung.

Die Vergrößerung des Innendurchmessers von 4 mm in SUWOX 3 auf 18 mm in SUWOX 4 bedeutet für gleiche Betriebsbedingungen in Druck und Temperatur bei gleicher volumenstrombezogener Verweilzeit eine Steigerung des Durchsatzes der Reaktanten um den Faktor 20.

6.2 Strömungstechnische Untersuchungen des Reaktionsraumes

Die Trennung in einen vertikalen Reaktionsteil und einen horizontalen Abströmteil in SUWOX 4 wird wegen der ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des Wassers im überkritischen Zustand erforderlich. In Tabelle 7 sind charakteristische Größen für drei überkritische Zustände sowie für Wasser und Luft bei Umgebungsbedingungen angegeben. Man sieht hohe Dichtewerte für das überkritische Wasser, die im Bereich der Wasserdichte bei Umgebungsbedingungen liegen. Dagegen sind die dynamischen Viskositäten klein, vergleichbar der von Luft. Dies führt zu sehr kleinen kinematischen Viskositäten $\nu = \eta / \rho$ in der Größenordnung von $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ für überkritisches Wasser.

Die geringen Werte der kinematischen Viskosität im Zusammenwirken mit hohen Werten der Dichte und des volumetrischen Ausdehnungskoeffizienten führen dazu, daß neben der erzwungenen Konvektionsströmung ein zweiter Konvektionsstrom innerhalb des Reaktors an Bedeutung gewinnt: die freie Konvektionsströmung.

Die erzwungene Konvektion ist durch den Förderstrom der Pumpen getrieben und erreicht Re-Werte zwischen 300 bis 2000. Im SUWOX 4-Reaktor liegen also laminare Strömungszustände bezüglich der erzwungenen Konvektion vor.

Die freie Konvektion wird angetrieben, wenn der Dichtegradient der Schwerkraft entgegengerichtet ist. Im Falle des vertikalen Rohr-Reaktors tritt dies ein, wenn der Reaktionsstrom auf seinem Weg nach oben kälter wird, denn dies bedeutet eine Zunahme der Fluidichte und führt dazu, daß leichtere Flüssigkeit durch schwerere überschichtet ist. Dieser Zustand führt zum Absinken der schweren Flüssigkeit, was zur Anregung dieser durch die Rayleigh-Zahl definierten Konvektionsströmung führt. In Abb. 30 ist dieser Sachverhalt skizziert.

Wenn man annimmt, daß die Temperatur der Reaktanten in der Aufwärtsströmung um 1 K auf einer Länge von 1 m abnimmt, so ergeben sich mit den Stoffwerten der Tabelle 7 für die drei überkritischen Betriebspunkte Rayleigh-Zahlen von $Ra = 10^{12}$ bis 10^{13} . Diese hohen Zahlenwerte weisen auf turbulente freie Konvektionsströmungen hin. Die Ursache liegt in der geringen kinematischen Viskosität, die im Nenner der Ra-Beziehung steht. Der Rohrströmung fehlt die stabilisierende Wirkung der Zähigkeit, was das Ausbilden spontaner Wirbelstrukturen fördert, die der laminaren Grundströmung der erzwungenen Konvektion überlagert sind. In Abbildung 30 ist schematisch gezeigt, wie eine solche turbulente Wirbelstruktur aussehen könnte, wobei auch vorstellbar ist, daß anstelle des großräumigen Wirbels mehrere kleinere Wirbelzonen existieren.

Die Anwesenheit turbulenter Strukturen in der laminaren Grundströmung kann beschleunigend auf die Stoffzersetzung wirken, sie kann jedoch auch zur Ausbildung von Strömungskanälen führen, die für Teilströme des Gesamtvolumenstromes eine substantielle Herabsetzung der Verweilzeit innerhalb der Reaktionszone bedeuten kann. Dieser Umstand kann zu einer unerwünschten Herabsetzung der angestrebten hohen Stoffzersetzungsraten führen. Der Prozeß sollte also konsequenterweise so geführt werden, daß die Ausbildung derartiger Effekte verhindert wird.

Eine Voraussetzung hierzu ist die Vermeidung einer in Strömungsrichtung zunehmenden Dichte, was durch das Einstellen eines geeigneten Temperaturprofils im Reaktor erzielt werden kann. Hierzu ist es erforderlich, einen isothermen Temperaturverlauf, wie die aus [52] entnommene Abb. 31 zeigt, oder einen in Strömungsrichtung zunehmenden Temperaturverlauf, was in den Experimenten mit realen Schadstoffen [20] verwirklicht wurde, einzustellen. In Abb. 31 wird darüber hinaus die notwendige verfahrenstechnische Entkopplung zwischen "heißer" Reaktionszone und "kalter" Abströmzone deutlich. Durch die horizontale Ausleitung wird die Überschichtung eines Fluidstromes höherer Dichte vermieden, wodurch stabile Strömungszustände im vertikalen Reaktor erreicht werden.

6.3 Experimente mit Dichlormethan

Die experimentellen Arbeiten zur Zersetzung des chlorierten Kohlenwasserstoffes Dichlormethan wurden in der SUWOX 4-Anlage weitergeführt.

Die Versuche dienten zur Absicherung der in SUWOX 3 gewonnenen Ergebnisse und insbesondere zur Untersuchung des Einflusses der Verweilzeit im Reaktor auf die Stoffzersetzung. Diese wurde aus dem Sekunden-Bereich in den Minuten-Bereich gesteigert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt.

Das wesentliche Ergebnis ist, daß längere Verweilzeiten und überschüssiges Sauerstoffangebot zu größeren Stoffumsätzen und vollständigerer Oxidation führen. Bei einem Systemdruck von 400 bar und einer Reaktionstemperatur von 420 °C wurden in allen Versuchsreihen Stoffumsätze >99,98 % erzielt.

Für die O₂-Stöchiometrie von 1 und einer Verweilzeit von 160 s wird ein Verhältnis Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid von 10:1 gemessen. Bei der Verdoppelung der Stöchiometrie auf den Wert 2 und einer Verweilzeit von 224 s ist der angestrebte Betriebspunkt erreicht, bei dem der durch den Schadstoff eingebrachte Gehalt an Kohlenstoff praktisch vollständig zu Kohlendioxid umgewandelt wird. Wie die beiden schraffierten Kolonnen in Tab. 6 zeigen, muß bei einer Verringerung der Verweilzeit um den Faktor 10 bei sonst gleichen Betriebsbedingungen die O₂-Stöchiometrie um die gleiche Größenordnung gesteigert werden, damit die vollständige Oxidation zu CO₂ erreicht wird. Der Sauerstoffverbrauch beeinflusst die Betriebskosten einer

SCWO-Anlage, die Steigerung der Verweilzeit wird moderat auf die Investitionskosten wirken. Mit Blick auf die technische Anwendung des SCWO-Prozesses ist also im Falle des industriellen Lösemittels Dichlormethan der Steigerung der Verweilzeit der Vorzug zu geben.

6.4 Experimente zum Verhalten von Salzen

Der zweite Problemkreis im SCWO-Prozeß, das Ausfallen von Salzen unter überkritischen Bedingungen, wird im SCWO-Verfahren durch eine verfahrenstechnische Maßnahme, nämlich der Steigerung des Systemdruckes gelöst. Die kritische Kurve für das System H₂O-NaCl in Abhängigkeit von Temperatur und Salzkonzentration zeigt Abb. 32, die [56] entnommen ist. In diesem Diagramm tritt der Druck als Parameter auf. Man sieht das Auftreten von Mehrphasengebieten entlang der kritischen Linie, die zum Ausfallen des Salzes aus überkritischen Lösungen führen. Das Diagramm zeigt aber auch, daß bei konstant gehaltener Temperatur durch Steigerung des Druckes das homogene Lösungsgebiet beibehalten werden kann. Das bedeutet, daß durch Druckerhöhung, d. h. Steigerung der Dichte, das Ausfallen des Salzes verhindert werden kann. Wie man in Tabelle 8 sehen kann, werden bei $p = 400$ bar und $T = 420$ °C NaCl-Konzentrationen von 10 Gew.-% in Lösung gehalten und gleichzeitig eine vollständige Stoffzersetzung erzielt. Bei Anwesenheit einer zweiten Salzkomponente, Na₂SO₄, ist eine Steigerung des Systemdruckes auf $p = 480$ bar, d. h. eine Dichtesteigerung von $\rho_{400} = 0,42$ g/cm³ auf $\rho_{480} = 0,5$ g/cm³ notwendig, um beide Salze in Lösung zu halten.

Der Ansatz, Salze in gelöster Form durch den überkritischen Prozeß zu schleusen, erfordert die Realisierung hoher Dichten. Dies führt zu Betriebsbedingungen, bei denen die Zahlenwerte für den Systemdruck (in bar) über denen der Reaktionstemperatur (in °C) ($p > T$) liegen, womit die bisher übliche Vorstellung über die Betriebsbedingungen im SCWO-Prozeß, nämlich hohe Reaktionstemperaturen bei moderaten überkritischen Drücken ($p < T$), verlassen wird.

6.5 Experimente mit Toluol

Nahezu alle in der Literatur berichteten Experimente zum Nachweis der effizienten Stoffzersetzung $>99,9$ % in überkritischem Wasser werden im Druckbereich um 250

bar und im Temperaturbereich von 400 - 600 °C geführt. Stellvertretend für derartige Versuche soll der umfangreiche Report [57] stehen, in dem u. a. halogenierte Aliphaten und Aromaten untersucht wurden. Bei einem Systemdruck von 250 bar werden Temperaturen von 500 °C erforderlich, um beispielsweise Trichlorbenzol oder Dichlorbiphenyl zu >99 % zu zersetzen; für 2,3,7,8-TCDD ("Dioxin") werden 574 °C erforderlich. Die Verweilzeiten liegen dabei um 4 min. Aus derartigen Ergebnissen entwickelte sich die Vorstellung, daß Temperaturen ≥ 500 °C zur Zersetzung von Aromaten erforderlich werden.

Die Vermutung, daß eine Drucksteigerung, ähnlich wie die Steigerung der Reaktionstemperatur, zu einer Erhöhung der Stoffzersetzungsrate führt, findet in [58] eine erste Bestätigung. Die Abb. 33 zeigt drei Diagramme aus dieser Veröffentlichung über die Phenoloxidation in überkritischem Wasser. Die beiden ersten Diagramme gelten für einen Betriebsdruck von 282 bar und eine Temperatur von 380 °C. Man sieht, daß zur vollständigen Phenolumsetzung der Zeitraum von Minuten erforderlich wird und daß der Stoffumsatz mit wachsendem Sauerstoffangebot gesteigert werden kann. Im untersten Diagramm wird der Einfluß des Druckes auf den Stoffumsatz dargestellt. Man erkennt, daß mit steigendem Druck der Stoffumsatz bei gleicher Verweilzeit erheblich gesteigert wird.

Die Experimente im IKET (Tabelle 9) wurden mit Toluol bei einem Druck von 500 bar und Temperaturen von 425 bzw. 423 °C durchgeführt. Bei einer Verweilzeit von 8,6 min und einer O₂-Stöchiometrie von 17,2 wurde ein vollständiger Toluolabbau zu CO₂ erzielt. In einem zweiten Versuch wurde die Toluolmenge nahezu verdoppelt, die Verweilzeit auf 2,9 min und die O₂-Stöchiometrie auf 10,5 abgesenkt. Auch in diesem Versuch wurde ein vollständiger Stoffabbau zu CO₂ gemessen. Die Ergebnisse zeigen, daß bei relativ hohem Druck, moderater Temperatur und bei mehrfachstöchiometrischem Sauerstoffangebot sowie Verweilzeiten im Minutenbereich vollständiger Stoffumsatz erzielt wird. Diese Experimente dienten als Vorversuche für den Schadstoffabbau von Aromaten in realen, salzbeladenen Sickerwässern.

6.6 Experimente mit dem Sickerwasser einer Hausmülldeponie

Das Ziel der Versuche bestand darin, die SCWO-Zersetzung von realen Schadstoffen in der SUWOX-Anlage nachzuweisen. Hierzu wurden die Sickerwässer von Müll-

deponien verwendet. Diese Abwässer sind gekennzeichnet durch die Beladung mit organischen Schadstoffen und anorganischen Salzen. Es ist erforderlich, die Betriebsparameter so einzustellen, daß zum einen der vollständige Abbau der organischen Inhaltsstoffe, zum anderen das Ausfallen der Salzfracht verhindert wird.

Begonnen wurden die Experimente mit den Sickerwässern einer Hausmülldeponie. Die Abwässer sind, wie Tabelle 10 zeigt, weniger gekennzeichnet durch hohe oder besonders problematische Schadstoffbeladung - der DOC-Wert liegt zwischen 360 - 660 mg/l - als durch die Anwesenheit von Salzen im Bereich von g/l. Mit den anfänglich eingestellten Betriebswerten von 480 bar und 425 °C bei einer O₂-Stöchiometrie von 2,7 und Verweilzeiten von 4,8 min konnten nicht die gewünschten Ergebnisse erzielt werden. Weder der angestrebte vollständige Stoffabbau noch das Durchschleusen der Salze wurden realisiert, wie die Versuchsergebnisse in Tabelle 11 zeigen. Es werden Stoffabbaugrade von 92,9 % erreicht und neben dem Hauptoxidationsprodukt CO₂ werden in geringem Maße die Teiloxidationsprodukte CO, CH₄ und H₂ in der Gasphase gemessen. Die Wiederfindungsrate an Sulfat im Ausflußwasser beträgt 57 %, und es werden Salzablagerungen im Reaktor gefunden.

Ein zweiter mit dem Sickerwasser durchgeführter Versuch ist nicht angegeben, weil er infolge von Salzablagerungen und dadurch verursachten Schwankungen im Systemdruck zu nicht konsistenten Ergebnissen und letztlich zum Versuchsabbruch führte.

Die im dritten Versuch durchgeführte Steigerung des Systemdrucks auf 500 bar bei konstant gehaltener Reaktionstemperatur von 425 °C führt zu einer wesentlichen Verbesserung der Versuchsergebnisse, wie die Tabelle 11 zeigt. Es wird eine Stoffzersetzung von 99,32 % erreicht, wobei in der Gasphase ausschließlich CO₂ und O₂ analysiert werden und Teiloxidationsprodukte nicht nachgewiesen werden können. Die gemessenen TEQ-Werte und die Summenwerte an Dioxinen und Furanen sind unter Berücksichtigung des Anlagenblindwertes sehr gering. Während die Hauptbestandteile an Salzen (Tab. 12) Chlorid-, Sulfat-, Nitrat-, Natrium- und Kalium-Ionen nahezu vollständig in Lösung gehalten werden, sind die geringen Mengen an eingebrachten Calcium- und Magnesium-Ionen praktisch nicht im wäßrigen Auslauf auffindbar. Sie werden als dünne, lokale Ablagerungen in der Aufheizstrecke im Reaktor wiedergefunden und als CaSO₄, Mg(OH)₂ sowie zu einem geringen Teil als Ca, Mg, Si-Mischoxide analysiert.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in der SUWOX 4-Anlage die Schadstoffe des Sickerwassers einer Hausmülldeponie vollständig abgebaut werden können.

Der vollständige Austrag bezüglich Sulfat, Calcium und Magnesium konnte mit den bisher eingestellten Betriebsbedingungen nicht erzielt werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß, wie Vorversuche zeigten, in einem kleinen thermischen Abscheider diese Salze in wesentlichen Teilen zurückgehalten werden können, bevor der Eintritt in den SUWOX-Prozeß erfolgt. Auch bietet eine weitere Steigerung des Betriebsdruckes die Möglichkeit, die Löslichkeit der Salzfracht weiter zu steigern.

6.7 Experimente mit dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie

Ein wesentlich anspruchsvolleres Testmedium stellt das Sickerwasser einer Sondermülldeponie dar. Es ist gekennzeichnet durch die hohe Konzentration gelöster Salze von etwa 120 g/l, der DOC-Wert beträgt 6 g/l, der CSB-Wert beträgt 15 g/l, wie die Tabellen 13 und 14 zeigen. Die vergleichende Betrachtung des Summenparameters DOC mit den speziell nachgewiesenen Schadstoffspezies zeigt, daß etwa 5 % der gelösten organischen Verbindungen aus in hohem Maße umweltgefährdenden Schadstoffgruppen bestehen (aromatische Kohlenwasserstoffe, leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe, Chlorbenzole, Chlorphenole, polychlorierte Biphenyle und Chloraniline). Der TEQ-Wert an Dioxinen und Furanen beträgt 2 ng/l. Dieser Schadstoff, der bisher nicht in Deutschland entsorgt werden konnte, stellt einen wirklichen Härtest dar. Um mögliche Risiken zu minimieren erfolgte eine 10fache Verdünnung vor dem Einsatz in der SUWOX 4- Anlage.

Die Betriebsvariablen (siehe Tab. 14, oben) wurden mit dem anlagentechnisch maximal möglichen Druck von $p = 500$ bar und einer Reaktionstemperatur von $T = 426$ °C so gewählt, daß das im Schadstoffstrom gelöste Salz möglichst vollständig in dem überkritischen Prozeß in Lösung gehalten wird. Die Wahl der sehr hohen Werte für das Sauerstoffangebot (18fache O_2 -Stöchiometrie bezogen auf den CSB-Wert) und der Verweilzeit (8,5 min) erfolgte, um möglichst vollständige Stoffzersetzung zu erzielen.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 14, die [20] entnommen ist, angegeben. Im Abgasstrom wird neben einer beträchtlichen Menge von Restsauerstoff und geringen Spuren von Stickstoff ausschließlich CO_2 analysiert. Der angestrebte Stoffumsatz zu CO_2 und H_2O wird also erzielt. Bezogen auf den DOC-Wert wird ein Abbaugrad $>99,2\%$ erreicht. Die Dioxine und Furane werden bis in die Nähe des Anlagenblindwertes abgebaut und unterschreiten den von der Überwachungsbehörde festgelegten Direkteinleitungsgrenzwert. Das Verhalten der anorganischen Komponenten ist ebenfalls in dieser Tabelle gezeigt. Neben dem Gehalt an Ionen des eintretenden Schadstoffstromes sind die Wiederfindungsraten der Ionen des wäßrigen Auslaufs nach dem SUWOX-Prozeß angegeben. Der Gesamtionengehalt am Eintritt beträgt $19,82\text{ g/l}$, während im Auslauf 91% davon wiedergefunden werden.

Diese Analysenwerte sind in Tabelle 14, unten, graphisch aufgetragen. Man sieht, daß gut 40% der schwerlöslichen Komponenten Calcium und Silizium den Prozeß durchlaufen. Ein fehlender Rest wird als ausgefallenes CaSO_4 durch Röntgenstrukturanalyse in der Aufheizzone des Reaktors nachgewiesen, während sich die geringen Mengen an Si dieser Nachweismethode entziehen. Früher durchgeführte Versuche legen nahe, daß das Si in Form von SiO_2 ausgefallen ist.

Diese unerwünschten Ablagerungen können durch eine weitere Steigerung der Dichte, wegen der Beschränkung des maximalen Systemdruckes auf 500 bar , derzeit nicht vermieden werden. Es wird also erforderlich, die sehr geringen Gehalte an anorganischen Ionen, die im Reaktor ausfallen würden, vor dem Eintritt in den Reaktor aus dem Feedstrom abzutrennen.

6.8 Experimente zur Salzvorabscheidung

Um das unerwünschte Ausfallen der geringen Mengen schwerlöslicher Salze bei der Schadstoffzersetzung von Sickerwässern zu vermeiden, wurde eine thermische Vorabscheidung erprobt. Das Ziel ist es, den Hauptanteil ($>90\%$) an gelösten Salzen durch den SUWOX-Prozeß zu schleusen, den geringen Salzanteil ($<10\%$), der im Reaktor bei SCWO-Bedingungen von beispielsweise $p = 500\text{ bar}$, $T = 420\text{ °C}$ ausfallen würde, nicht in den überkritischen Prozeß gelangen zu lassen.

Hierzu durchströmt die wäßrige Schadstofflösung eine kleine, konzentrische Doppelrohranordnung, bevor sie mit dem Oxidationsmittelstrom gemischt wird und in den SUWOX-Reaktor eintritt, siehe Abb. 34. Der Feedstrom wird in der Aufwärtsströmung aufgeheizt und in der Rückströmung gekühlt. Die Experimente wurden mit einer wäßrigen Lösung aus Chlorid-, Sulfat-, Calcium- und Natriumionen bei zwei Systemdrücken, $p = 250$ und 500 bar, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Sie zeigen, daß das angestrebte Ausfallen von CaSO_4 praktisch vollständig erreicht wird, wohingegen die Salze einwertiger Kationen, NaCl und Na_2SO_4 , wie beabsichtigt, vollkommen in Lösung gehalten werden. Zur Veranschaulichung dieses Fällungs-/Lösungsverhaltens sind in Abb. 35 die Ergebnisse für $p = 500$ bar graphisch aufgetragen.

Die im Vorabscheider gezielt abgeschiedenen Salzablagerungen werden ausschließlich als CaSO_4 analysiert. Mit dem thermischen Salzabscheider werden die Bedingungen, die zum Ausfallen der Salze zweiwertiger Kationen innerhalb des SUWOX-Reaktors führen, vorweggenommen und in den thermischen Abscheider verlagert. Insofern zeigen die Versuche das erwartete Ergebnis und die Praktikabilität des Verfahrens, nämlich den organischen Schadstoffstrom vor dem Prozeß von den Salzen zu befreien, die im Reaktor zu Ablagerungen führen würden.

7. Ermittlung der Aufarbeitungskosten

Das Verfahrenskonzept der SUWOX 4-Anlage, die Konstruktionsmerkmale und die gewonnenen Betriebserfahrungen wurden einer Kostenermittlung für eine industrielle Anlage zugrunde gelegt. Dabei wurde von einer maßstabsvergrößerten Anlage mit einem Durchsatz von 38 m^3 pro Tag (24 h) mit einer Beladung an organischer Fracht von bis zu 5 Gew.-% Heizöläquivalent ausgegangen. Für eine solche Anlage wurden in einer früheren Arbeit die Kosten abgeschätzt. Damals zielte die Abschätzung auf die Beseitigung hochkonzentrierter organischer Lösungsmittel. Es wurde damals ein Aufarbeitungspreis für Dichlormethan von 350 DM je Tonne abgeschätzt.

Diese Kostenabschätzung läßt sich auch auf ein Deponiesickerwasser anwenden. Dann ist die Komponente H_2O des Sickerwassers selbst gleich das Lösungsmittel; es muß nicht mehr wie bei der Beseitigung von Dichlormethan dem Schadstoff zugefügt werden.

Enthalten die aufzuarbeitenden Sickerwässer nur geringe Mengen an organisch gebundenen Halogenen und Schwefel, so daß innerhalb des SCWO-Prozesses nur wenig Säure gebildet wird, so läßt sich der Aufbau wesentlich vereinfachen. Dann kann auf die Keramikeinbauten verzichtet werden. Zusätzlich entfallen auch zwei Hochdruckpumpen mit ihrer gesamten Peripherie zum Spülen der Spalte zwischen Keramikreaktor und Druckbehälter. Im folgenden wird die Kostenschätzung der eigenen Anlage in der ursprünglichen Version (mit Keramikeinbauten) mit zwei amerikanischen Kostenschätzungen [59, 60] verglichen. Dabei wird ein Dollarpreis von DM 1,80 angenommen.

Die SUWOX 4-Anlage hat einen Durchsatz von $0,120 \text{ m}^3/\text{d}$. Diese Anlage wurde auf eine Anlage mit 3 parallelen Rohren für einen Durchsatz von $12,6 \text{ m}^3/\text{d}$ je Rohr hochskaliert. Für diese Drei-Rohr-Anlage wurden für alle Apparateteile (außer Wärmetauscher) sowie für Pumpen zur Sauerstoffversorgung Preise eingeholt. Dagegen wurde der Aufwand für Meß- und Regeltechnik nur pauschal abgeschätzt. Bei der Festlegung des Personalaufwandes wurde angenommen, daß die Anlage bei verwandten chemischen Anlagen errichtet wird, so daß sowohl das Personal als auch der Aufwand an Analytik aus einem Pool erbracht werden kann.

In Tabelle 16 sind Betriebsdaten, Investitionsbedarf, Personalbedarf und Aufarbeitungskosten der eigenen Kostenabschätzungen angegeben. Die Daten unterscheiden sich deutlich. Die Anlage [60] hat Betriebsdrücke von 234 bar bzw. ≤ 275 bar und Betriebstemperaturen von 600 bzw. 540 °C. Aus [59] sind Druck und Temperatur nicht klar ersichtlich. In der eigenen Kostenabschätzung wurde ein hoher Betriebsdruck bei moderaten Temperaturen gewählt (500 bar, 400 ÷ 500 °C). Grund hierfür ist: Sowohl Sauerstoff als auch organische Stoffe (z. B. Hexan) erhöhen den kritischen Druck von Wasser beträchtlich. Will man ein einphasiges Fluid sicherstellen, so sollte der Betriebsdruck deutlich über dem kritischen Druck des reinen Wassers von 221 bar liegen. Des weiteren können bei hohem Betriebsdruck Salze in Lösung gehalten werden, während sie bei niedrigeren Drücken ausfallen, was zur Verstopfung der Anlagen führt. Hohe Betriebsdrücke und hohe Betriebstemperaturen erhöhen beide die Kosten für alle druck- und temperaturbelasteten Komponenten. Nach IKET unterscheiden sich die Preise sowohl für Pumpen als auch für die Reaktorkomponenten nicht wesentlich. Dagegen werden in [61] für Drücke oberhalb 350 bar inakzeptable Kosten angenommen. Diese Diskrepanz zwischen [60] und IKET könnte auf unterschiedlicher Wahl der Bauprinzipien beruhen. Viel wesentlicher als die An-

lagekosten sind für die Aufarbeitungskosten die jährlichen Vollasttage. Im IKET wurden 208 Tage angenommen, was einer Auslastung von 57 % entspricht. Sicher ein Wert, der sich steigern läßt. Beim gegenwärtigen Erfahrungsstand scheint uns eine Auslastung von 91 % bzw. 88 %, wie sie in [59] bzw. [60] angenommen werden, sehr hoch. So weit angegeben, unterscheiden sich die Kapitalzinsen; sie werden im IKET zu 7 % angenommen, in [59] zu 12 %. Vergleicht man die angegebenen Aufarbeitungskosten, so werden für die kleinste Anlage [60] die höchsten Kosten von $\text{DM/m}^3 = 285,-$ für die größte Anlage [59], die niedrigsten von nur $\text{DM/m}^3 = 31,-$ ermittelt.

In Abb. 36 sind die Aufarbeitungskosten über dem täglichen Anlagendurchsatz in doppellogarithmischem Maßstab dargestellt. Für einen besseren Vergleich werden die Kosten auch bei 208 jährlichen Vollasttagen ([59] und [60]) angegeben. Bei [59] wurde dabei gleichzeitig der Zinssatz von 12 % auf 7 % reduziert. Man erkennt, Anlagen vergleichbarer Größe haben gleiche Aufarbeitungskosten ([59] und IKET). Mit zunehmendem Durchsatz fallen die Kosten. Eine Erhöhung des Durchsatzes um eine Größenordnung reduziert die Aufarbeitungskosten auf ein Drittel.

Betreibt man die eigene Anlage nicht 5000 h pro Jahr (208 Tage), sondern nur 2000 h (50 Wochen, 5 Tage je Woche, 8 h je Tag), so erhöhen sich die Aufarbeitungskosten von $\text{DM } 134 \text{ je m}^3$ auf $\text{DM } 190$.

Multipliziert man die ermittelten Kosten unter der Annahme, daß die Kosten für Ingenieurleistungen, Meß- und Regeltechnik, Betriebsüberwachung oder die Betriebs- und Personalkosten unterschätzt wurden sowie des weiteren, daß die Anlage mit Gewinn betrieben werden soll, mit dem Faktor 3, so ergeben sich für eine 40 t/d-Anlage Entsorgungskosten von 400 DM/t wäßrigen Schadstoffes. Legt man einen mittleren Preis von 800 bis 1000 DM/t für die Verbrennung von Sonderabfall zugrunde, so zeigt sich, daß die SCWO-Entsorgung durchaus wirtschaftlich betrieben werden kann.

8. Entwicklungsstand

Die technische Anwendung der Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser ist bisher an zwei verfahrensspezifischen Problemen gescheitert: der Korrosion und dem Ausfallen von anorganischen Komponenten.

Die Lösung der beide Probleme wird im SUWOX-Verfahren erreicht durch:

- den Einsatz eines korrosionsbeständigen Doppelwand-Reaktors sowie
- durch geeignete Wahl der Betriebsgrößen Druck und Temperatur, um die Löslichkeit anorganischer Inhaltsstoffe im überkritischen Wasser zu steigern.

Die SUWOX-Anlagen haben eine kumulative Betriebszeit von > 1000 Betriebsstunden erreicht. Die Oxidationsreaktion unter Bildung von Säuren wird dabei sicher innerhalb oxidkeramischer Reaktorwandungen geführt. Das Konstruktionsprinzip eines konzentrisch angeordneten Reaktors innerhalb eines Druckbehälters aus Edelstahl ebenso wie die Prozeßführung in getrennten, parallelen Strömungsräumen (Kernströmung, Ringströmung) ist erfolgreich getestet. Der Korrosionsangriff an der Innenwand des Druckbehälters ist ausgeschaltet.

Das Ausfallen von Salzen unter überkritischen Bedingungen kann durch verfahrenstechnische Maßnahmen verhindert werden. Die Steigerung des Systemdruckes bewirkt eine Zunahme der Fluidichte, wodurch eine substantielle Verbesserung der Salzlöslichkeit erzielt, und somit das Durchlaufen der Salze durch den Prozeß erreicht wird. Im Falle der Anwesenheit zweiwertiger Kationen (z. B. CaSO_4) kann deren Abtrennung vor dem Prozeß erforderlich werden.

Die Verfahrensentwicklung im IKET war von Beginn an von zwei Instituten des Forschungszentrums begleitet. In der Analytikgruppe des ITC-CPV erfolgten die Analysen der wäßrigen Proben sowie die Diskussion chemischer Fragestellungen. Mit dem IMF-III wurden Korrosionsexperimente durchgeführt und Werkstofffragen diskutiert.

Das Verfahren ist im Labormaßstab entwickelt und wurde mit den realen Sickerwässern einer Hausmüll- und einer Sondermülldeponie erfolgreich getestet. Im Durchsatzbereich < 5 l/h ist ein Entwicklungsstand erreicht, der die Behandlung realer,

wäßriger Schadstoffströme, die sowohl halogenierte Kohlenwasserstoffe als auch gelöste Salze beinhalten können, ermöglicht [62].

Diese neue und saubere Technologie kann zu einer nachhaltigen Lösung bei der Wasserreinigung werden, weil sie die Verlagerung von Emissionen in andere Umweltbereiche vermeidet und sekundäre Umweltbelastungen ausschließt [64]. Die Verwirklichung erfordert die Übertragung des Verfahrens in den technischen Maßstab, die in Kooperation mit einem Industriepartner durchgeführt werden sollte.

9. Literatur

- [1] Modell, M: Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water, U. S. Patent, No. 4,338,199, July 6, 1982
- [2] Franck, E.U.: Fluids at High Pressures and Temperatures, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 19 (1987) 225-242
- [3] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition (1998), Electronic Release
- [4] NIST/ASME Steam Properties, Version 2.1 (1997), Electronic Release
- [5] Tester, J. W.; Holgate, H. R.; Armellini, F.J.; Webley, P.A.; Killilea, W.R.; Hong, G.T.; Barner, H.E.: Supercritical Water Oxidation Technology: A Review of Process Development and Fundamental Research, ACS Symposium Series Paper, Atlanta, Georgia, Oct. 1- 3, 1991
- [6] Latanision, R.M.; Shaw, R.W.: Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems, Workshop, Summary, The Energy Laboratory, MIT, May 6-7, 1993
- [7] Armellini, F.J.; Hong, G.T.; Tester, J.W.: Precipitation of sodium chloride and sodium sulfate in water from sub- to supercritical conditions: 150 °C, 100 to 300 bar, J. Supercritical Fluids, Vol. 7 (1994) 147-158
- [8] Gloyna, E.F.; Li, L.: Supercritical Water Oxidation Research and Development Update, Environmental Progress, Vol. 14, No. 3 (1995) 182-192
- [9] Boukis, N.; Franz, G.; Friedrich, C.; Habicht, W; Ebert, K.: Corrosion Screening Tests with Ni-Base Alloys in Supercritical Water Containing Hydrochloric Acid and Oxygen, HTD-Vol. 335, Proc. of the ASME Heat Transfer Division, Vol. 4 (1996) 159-167
- [10] Fodi, S.; Konys, J.; Hausselt, J.; Schmidt, H.; Casal, V.: Corrosion of high temperature alloys in a supercritical water oxidation process; Proc. of the EUROCORR '97, Trondheim, Norway, Sept. 22-25, 1997, Vol. I, 629-633.
- [11] Boukis, N.; Friedrich, C.; Habicht, W.; Schacht, M.; Dinjus, E.: Corrosion screening test in supercritical water containing hydrochloric acid and oxygen, Proc. of the EUROCORR '97, Trondheim, Norway, Sept 22-25, 1997, Vol. I, 617-622
- [12] Brans, J.; Casal, V.; Gegenheimer, M.; Schmidt, H.: Verfahren zum Schutz innerer Behälterwandungen bei der überkritischen Wasseroxidation, Patentanmeldung P4443078.7, 3. Dez. 1994

- [13] Boukis, N.; Claussen, N.; Ebert, K.; Janssen, R.; Schacht, M.: Corrosion screening tests of high performance ceramics in supercritical water containing oxygen and hydrochloric acid, *J. European Ceramic Society*, Vol. 17 (1997) 71-76
- [14] Modell, M.: Supercritical Water Oxidation Process and Apparatus of Organics with Inorganics, European Patent Specification Nr. 0595858B1, June 23, 1992, WO 93/00304, Jan. 1993
- [15] Staszak, C. N.; Malinowski, K. C.; Killilea, W. R.: The Pilot-Scale Demonstration of the MODAR Oxidation Process for the Destruction of Hazardous Organic Waste Materials, *Environmental Progress*, Feb. 1987, 39-43
- [16] Thomason, T. B.; Modell, M.: Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes, *Hazardous Waste*, Vol. 1, No. 4 (1984) 453-467
- [17] Hong, G. T.; Killilea, W.R.; Thomason, T.B.: Method for Solids Separation in a Wet Oxidation Type Process, U. S. Patent, No. 4,822,497, April 18, 1989
- [18] Goemans, M.G.E.; Li, L.; Gloyna E.F.: Separation of Inorganic Salts from Supercritical Water by Cross-flow Microfiltration; 8th Symp. on Separation Science and Technology, Gatlinburg, Tennessee, Oct. 24-28, 1993
- [19] Koops, G. H.: Experimental Study of Desalination of Leachate Streams by Electrodialysis, EMI-Twente, Dec. 1997
- [20] Schmidt, H.; Baur, S.; Casal, V.: The SCWO-Destruction of Organic Compounds in the Presence of Salt in Leachates from Dump Sites in the SUWOX-facility, Proc. of the GVC-Meeting: High Pressure Chemical Engineering, Forschungszentrum Karlsruhe, March 3-5, 1999, 99-102
- [21] Proc. of The 4th International Symposium on Supercritical Fluids ISSF '97, Sendai, Japan, May 11-14, 1997, Vol. A, B, C
- [22] Griffith, J.W.: Design and Operation of the First Supercritical Wet Oxidation Industrial Waste Destruction Facility, Eco Waste Technologies, Austin, Texas, 1995
- [23] Hong, G.T.; Fowler, P. K.; Killilea, W.R.; Swallow, K.C.: Supercritical Water Oxidation: Treatment of Human Waste and System Configuration Tradeoff Study, Proc. of the 17th Intersociety Conference on Environmental Systems, Seattle, Washington, July 13-15, 1987, SAE Technical Paper Series 871444

- [24] Swallow, K. C.; Killilea, W. R.; Malinowski, K. C.; Staszak, C. N.: The MODAR Process for the Destruction of Hazardous Organic Wastes – Field Test of a Pilot-Scale Unit, *Waste Management*, Vol. 9 (1989) 19-26
- [25] Killilea, W.R.; Hong, G.T.; Swallow, K. C.; Thomason, T.B.: Supercritical Water Oxidation: Microgravity Solids Separation, Proc. of the 18th Intersociety Conference on Environmental Systems, San Francisco, California, July 11-13, 1988, SAE Technical Paper Series 881038
- [26] Huang, C.-Y.; Barner, H. E.; Albano, J. V.; Killilea, W. R.; Hong, G.: Method for Supercritical Water Oxidation, WO 92/21621, Dec. 10, 1992
- [27] Barner, H.E.; Huang, C.-Y.; Killilea, W.R.; Hong, G.T.: Supercritical Water Oxidation with Overhead Effluent Quenching, WO 92/21622, Dec. 10, 1992
- [28] Barner, H.E.; Huang, C.-Y.; Johnson, T.; Jacobs, G.; Martch, M.A.; Killilea, W.R.: Supercritical Water Oxidation: An emerging technology, *J. Hazardous Materials*, Vol. 31 (1992) 1-17
- [29] Hong, G.T.: Process for Oxidation of Materials in Water at Supercritical Temperatures, WO 91/11394, Aug. 8, 1991
- [30] Hong, G.T.: Process for Oxidation of Materials in Water at Supercritical Temperatures and Subcritical Pressures, U. S. Patent, No. 5,106,513, April 21, 1992
- [31] Hong, G.T.; Killilea, W.R.; Ordway, D.W.: Zirconium Oxide Ceramics for Surfaces Exposed to High Temperature Water Oxidation Environments, WO 92/18428, Oct. 29, 1992
- [32] Swallow, K.C.; Killilea, W.R.; Hong, G.T.; Allain, L.: Process for the Oxidation of Materials in Water at Supercritical Temperatures Utilizing Reaction Rate Enhancers, WO 94/11310, May 26, 1994
- [33] Ahluwalia, K.S.; Young, M.F.; Haroldsen, B.L.; Mills, B.E.; Soddard, M.C.; Robinson, C.D.: Testing and Application of a Transpiring Wall Platelet Reactor for Supercritical Water Oxidation of Hazardous Waste, Supercritical Water Oxidation Workshop, Jackson, Florida, Feb. 1995
- [34] Ahluwalia, K.S.: Internal Platelet Heat Source and Method of Use in a Supercritical Water Oxidation Reactor, U.S. Patent, No. 5,571,424, Nov. 5, 1996

- [35] Young, M. F.; Stoddard, M.C.; Haroldsen, B.L; Ahluwalia, K.S.; Robinson, C.D.: The Transpiring Wall Platelet Reactor for Supercritical Water Oxidation of Materials with High Inorganic Loading, Proc. of the 4th International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, May 11-14, 1997, 167-170
- [36] McGuinness, T. G.: Supercritical Oxidation Reactor Apparatus and Method, WO 94/18128, Aug. 18, 1994
- [37] McGuinness, T. G.: Developments in Transpiring Wall SCWO Reactor Technology, Supercritical Water Oxidation Workshop, Jackson, Florida, Feb. 1995
- [38] Goldacker, J.; Abeln, J.; Kluth, M.; Kruse, A.; Schmieder, H.; Wiegand, G.: Oxidation of organic material in supercritical water and carbon dioxide, 3rd Int. Symp. on High Pressure Chem. Eng., Zürich, Oct. 1996
- [39] Schmidt, H.; Lessle, E.-M.; Kruse, A.: Zersetzung eines schadstoffbeladenen Bodenreinigungskonzentrates in überkritischem Wasser, PSA-Begutachtung, Aug. 1992
- [40] Armellini, F. J.; Tester, J. W.: Experimental Methods for Studying Salt Nucleation and Growth from Supercritical Water, 2nd Int. Symp. on Supercritical Fluids, May 20 - 22, 1991
- [41] Sourirajan, S.; Kennedy, G. C.: The System H₂O-NaCl at Elevated Temperatures and Pressures, American J. Science, Vol. 260 (1962) 115-141
- [42] Glasbrenner, H.; Kraft, R.; Leistikow, S.; Casal, V.; Gegenheimer, M.; Schmidt, H.: Experimentelle Untersuchungen zur Korrosion potentieller Anlagen-Werkstoffe für die oxidative Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser bei 500 °C, 270 bar, KfK 5401, Okt. 1994
- [43] Friatec AG, Mannheim: Korrosionsbeständigkeit von Hochleistungs-Oxidkeramiken, 1512.2.1, 95 Lä
- [44] Friatec AG, Mannheim: Lieferprogramm Oxidkeramik 977.2.VIII, 93 EB
- [45] Wightman, T. J.: Studies in Supercritical Wet Air Oxidation, University of California, Berkeley, 1981
- [46] Webley, P. A.; Tester, J. W.: Fundamental Kinetics of Methane Oxidation in Supercritical Water, American Chemical Society, Energy and Fuels, Vol. 5 (1991) 411-419,
- [47] Harnby, N.; Edwards, M. F.; Nienow, A. W.: Mixing in the Process Industries, Butterworth, 1985

- [48] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag, 5. erweiterte Auflage, 1988
- [49] Arnemann, G.: Auslegung und Konstruktion eines Wirbelschicht-Heizers, Diplomarbeit, Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe, 7. Dez. 1991
- [50] Arnemann, G.: Experimentelle Untersuchungen zum Wärmeübergang und zur Fluidisation von feinkörnigen Wirbelschichten, Dissertation, Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe, 5. Mai 1997
- [51] Schmieder, H.; Dinjus, E.; Goldacker, H.; Kruse, A.: Experiences with Supercritical Oxidation for Hazardous Waste Treatment, 4th Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications, Capri, Italy, Sept. 7-10, 1997
- [52] Casal, V.; Schmidt, H.: SUWOX - A Facility for the Destruction of Chlorinated Hydrocarbons, J. Supercritical Fluids, Vol. 13 (1998) 269-276
- [53] Fodi, S.: Korrosionsuntersuchungen an ausgewählten Legierungen während der oxidativen Zersetzung von Dichlormethan in überkritischem Wasser, Dissertation, Fakultät für Maschinenbau, Universität Karlsruhe, Aug. 1998
- [54] Fodi, S.; Konys, J.; Hausselt, J.; Schmidt, H.; Casal, V.: Corrosion Behaviour of High Temperature Alloys in a Supercritical Water Oxidation Process, 4th Italian Conference on Supercritical Fluids and their Applications, Capri, Italy, Sept. 7-10, 1997
- [55] Konys, J.; Fodi, S.; Hausselt, J.; Schmidt, H.; Casal, V.: Corrosion of High-Temperature Alloys in Chloride Containing Supercritical Water Oxidation Systems, Corrosion, Vol. 55, No. 1 (1999) 45-51
- [56] Bischoff, J. L.; Pitzer, K. S.: Liquid-vapor relations for the system NaCl-H₂O: Summary of the p-T-x surface from 300 to 500 °C, American J. Science Vol. 289 (1989) 217-248
- [57] Modell, M.: Treatment of Pulp Mill Sludges by Supercritical Water Oxidation, DOE/CE/40914-T1, July 1990
- [58] Thorton, Th. D.; Savage, Ph. E.: Phenol Oxidation in Supercritical Water, J. Supercritical Fluids, Vol. 3 (1990) 240-248
- [59] Kidman, R. B.; Tsuji, S.: Preliminary Cost Comparison of Advanced Oxidation Process, LA-12221-MD DE 9201597, 1992
- [60] Griffith, J. W.: Design and Operation of the First Supercritical Wet Oxidation Industrial Waste Destruction Facility, 1995

- [61] Konys, J.; Fodi, S.; Ruck, A.; Hausselt, J.: Comparison of Corrosion of Nickel and Chromium Based Alloys under Conditions of Supercritical Water Oxidation, Corrosion 99, Paper No. 253
- [62] EUWID Europäischer Wirtschaftsdienst GmbH: SUWOX-Verfahren zur Zersetzung halogener Kohlenwasserstoffe, EUWID Recycling und Entsorgung, Jhg.8, Nr. 31 (1998) 19
- [63] Verein Deutscher Ingenieure: VDI-Wärmeatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag, 7. Auflage, 1994
- [64] Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie: Forschung für die Umwelt, Programm der Bundesregierung, BMBF, Bonn, Okt. 1997

10. Abbildungen

- Abb. 1: Phasendiagramm des Wassers mit Angabe der Fluidichte bei $T = 500^{\circ}\text{C}$; nach [3]
- Abb. 2: Eigenschaften von Wasser bei $p = 400 \text{ bar}$
- Abb. 3: SCWO-Anlagenschema für die Behandlung wässriger Schadstoffe, [16]; Modar Inc., 1984
- Abb. 4: Behälter-Reaktor mit Salzausschleusung in gelöster Form, [17]; Modar Inc., 1987
- Abb. 5: SCWO-Verfahrensschema, [17]; Modar Inc., 1987
- Abb. 6: Doppelrohr-Reaktor, Innenwand mit Strömungskanälen, [33]; Firmengruppe USA, 1995
- Abb. 7: Verfahrensschema für Doppelrohr-Reaktor, [33]; Firmengruppe USA, 1995
- Abb. 8: Aufbau und Wirkungsweise der Innenwand mit Strömungskanälen, [35]; Firmengruppe USA, 1997
- Abb. 9: Doppelrohr-Reaktor mit permeabler Innenwand, [37]; Summit Research Corp., 1995
- Abb. 10: Doppelrohr-Reaktor mit poröser Innenwand, [38]; FZK/ITC-CPV, 1996
- Abb. 11: Anlagenschema SUWOX 1; [39]
- Abb. 12: Behälter-Reaktor SUWOX 1; [42]
- Abb. 13: Foto der SUWOX 1-Anlage
- Abb. 14: IR-Spektren, Ethanolzersetzung in SUWOX 1 bei $p = 230 \text{ bar}$, $T = 380^{\circ}\text{C}$
- Abb. 15: Normiertes Druck-Dichte Diagramm für Wasser, [39]
- Abb. 16: GC-MS Chromatogramm kettenförmiger und aromatischer Schadstoffe im Bodenwaschkonzentrat, [39]
- Abb. 17: GC-MS Chromatogramm und IR-Spektrum des in SUWOX 1 gereinigten Bodenwaschkonzentrats, [39]
- Abb. 18: Isobares $\text{NaCl-H}_2\text{O}$ Phasendiagramm bei $p = 250 \text{ bar}$, nach [40]
- Abb. 19: NaCl -Konzentration im Auslauf von SUWOX 1 bei $p = 250 \text{ bar}$ in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktor sowie dem Ort der Ein- bzw. Ausleitung

- Abb. 20: Formen der Salzablagerung im SUWOX 1-Reaktor bei $p = 250$ bar, [20]
- Abb. 21: Metallverlust verschiedener Werkstoffe in sauerstoffbeladenem überkritischen Wasser bei 500 °C, 270 bar, 500 h, [42]
- Abb. 22: Schliiffbilder von in SUWOX 1 eingesetzten Einleitungsrohren
- Abb. 23: Einsatz von Al_2O_3 -Keramik in SUWOX 2
- Abb. 24: Rohr-Reaktor-Konzepte, [45, 46]
- Abb. 25: Anlagenschema, Wendelrohr-Reaktor, [50]
- Abb. 26: Wirbelschichtapparat, Konstruktionsschema, [50]
- Abb. 27: Funktionsschema SUWOX 3
- Abb. 28: Temperaturverläufe, SUWOX 3 - Reaktor
- Abb. 29: Funktionsschema SUWOX 4
- Abb. 30: Schematische Darstellung eines möglichen Strömungszustandes im Reaktor
- Abb. 31: Temperaturprofile SUWOX 4, [52]
Betriebsbedingungen: $p = 400$ bar, $T = 420$ °C
- Abb. 32: T-x Diagramm H_2O - NaCl , [56]
- Abb. 33: Phenol-Oxidation bei verschiedenen Betriebsbedingungen, [58]
- Abb. 34: Funktionsschema SUWOX 4 mit thermischer Salzvorabscheidung
- Abb. 35: Vorabscheidung von CaSO_4 , Betriebsbedingungen: $p=500$ bar, $T=150$ °C
- Abb. 36: Aufarbeitungskosten als Funktion der Anlagenkapazität

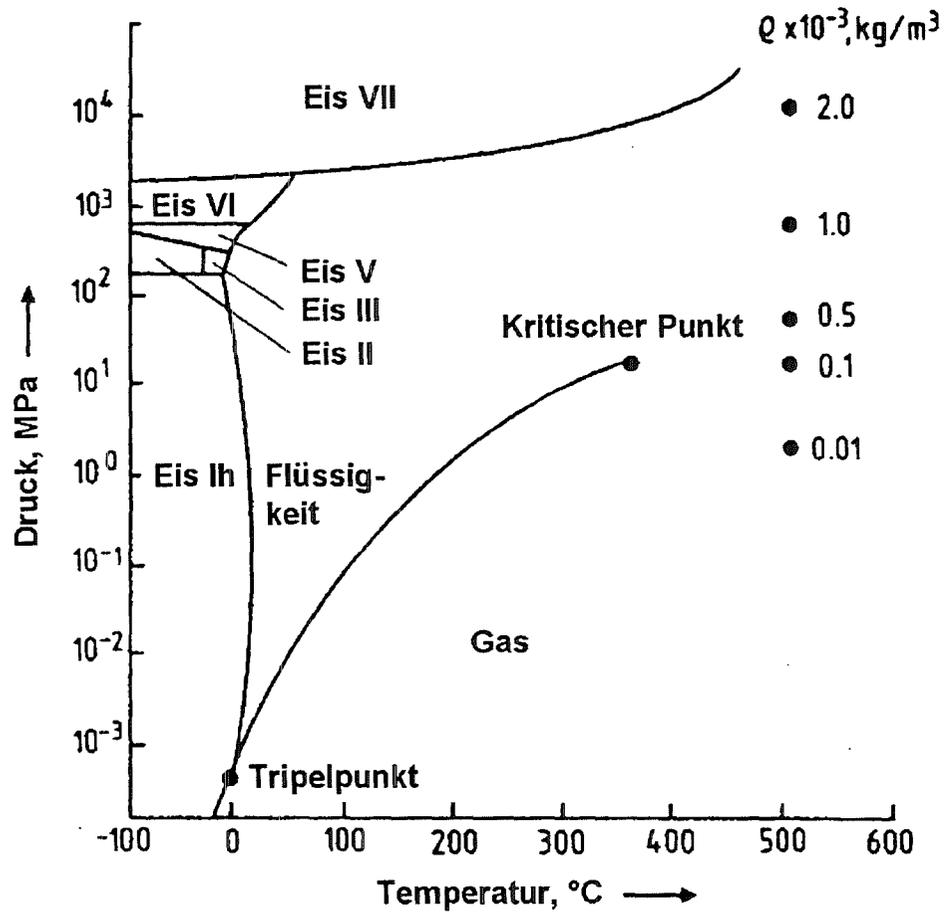


Abb. 1: Phasendiagramm des Wassers mit Angabe der Fluidichte bei $T = 500^\circ\text{C}$; nach [3]

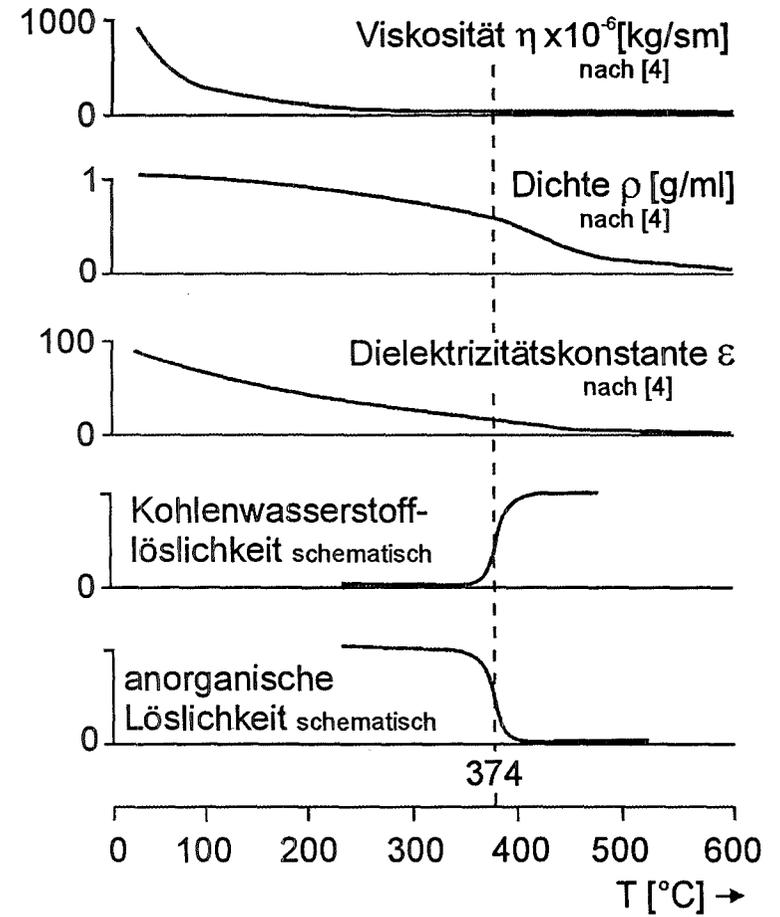


Abb. 2: Eigenschaften von Wasser bei $p = 400 \text{ bar}$

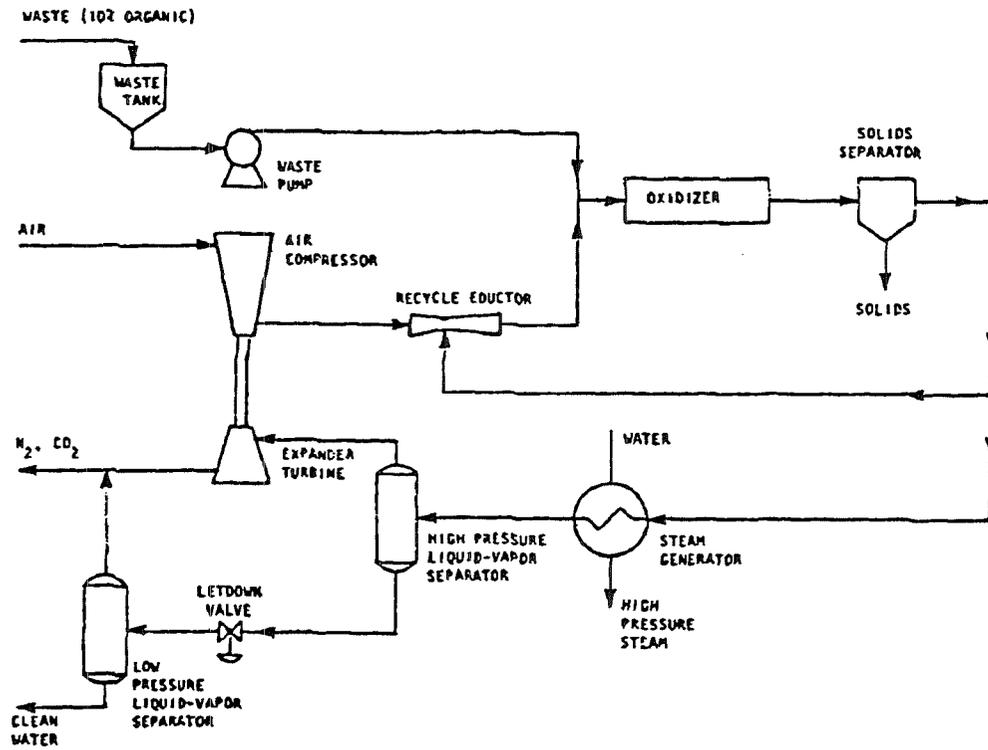
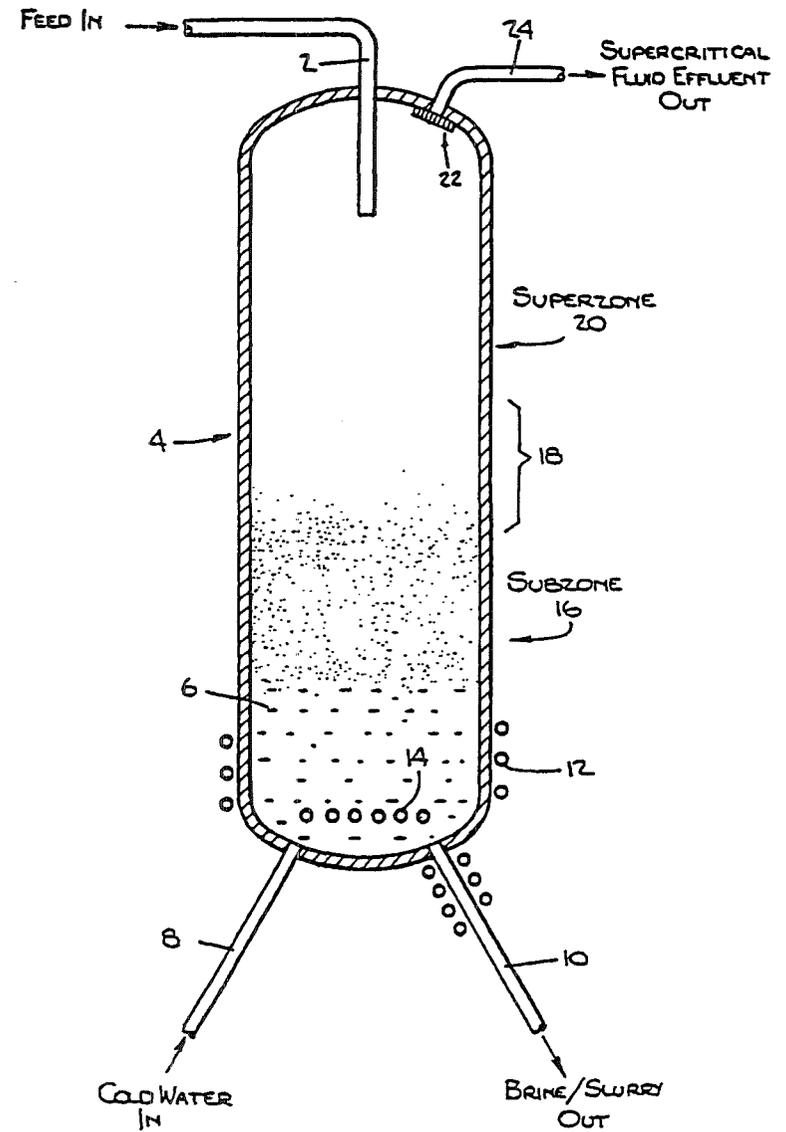


Abb. 3: SCWO-Anlagenschema für die Behandlung wässriger Schadstoffe, [16]; Modar Inc., 1984

Abb. 4: Behälter-Reaktor mit Salzausschleusung in gelöster Form, [17]; Modar Inc., 1987



⇒

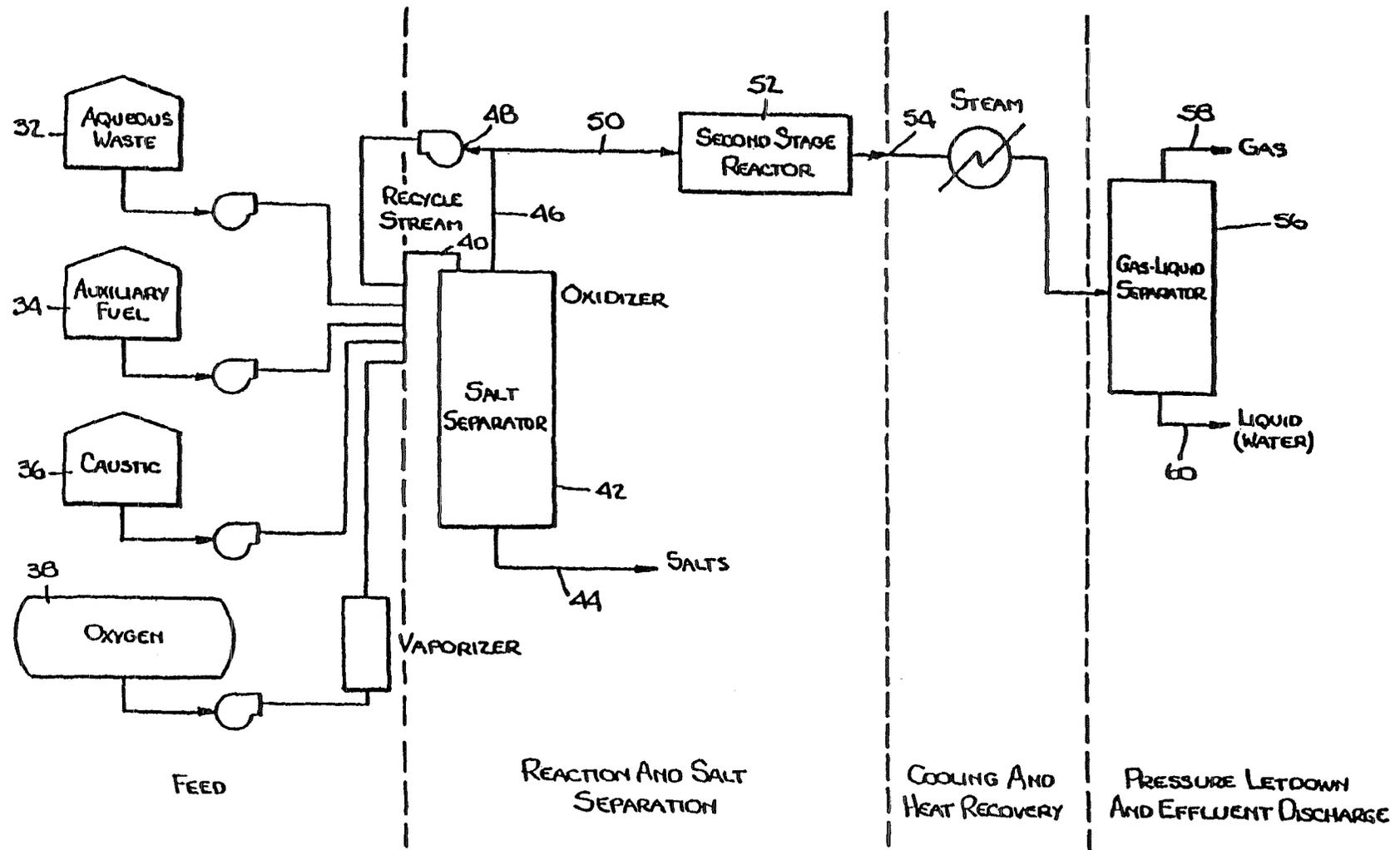


Abb. 5: SCWO-Verfahrensschema, [17]; Modar Inc., 1987

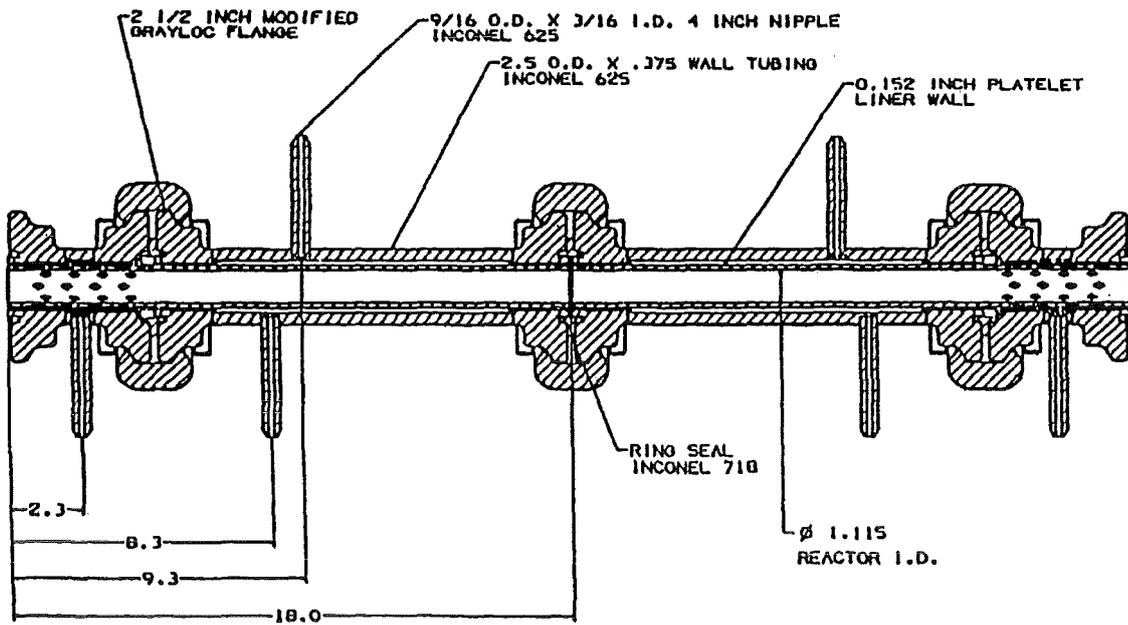


Abb. 6: Doppelrohr-Reaktor, Innenwand mit Strömungskanälen, [33]; Firmengruppe USA, 1995

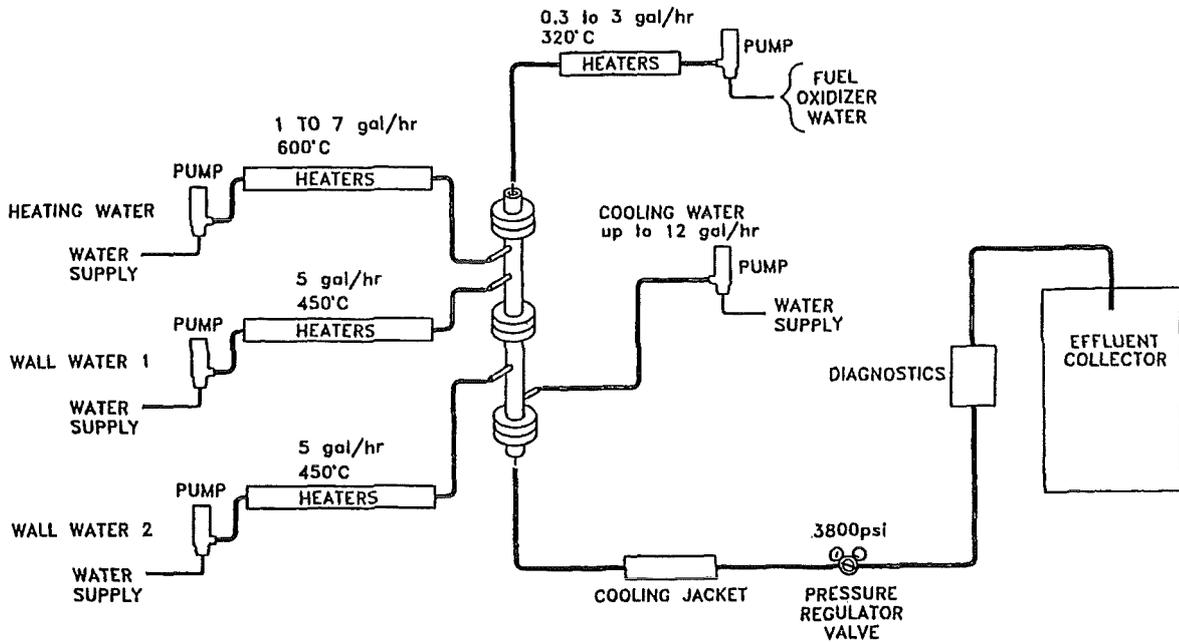


Abb. 7: Verfahrensschema für Doppelrohr-Reaktor, [33]; Firmengruppe USA, 1995

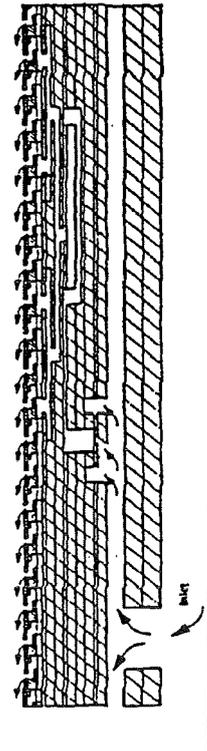
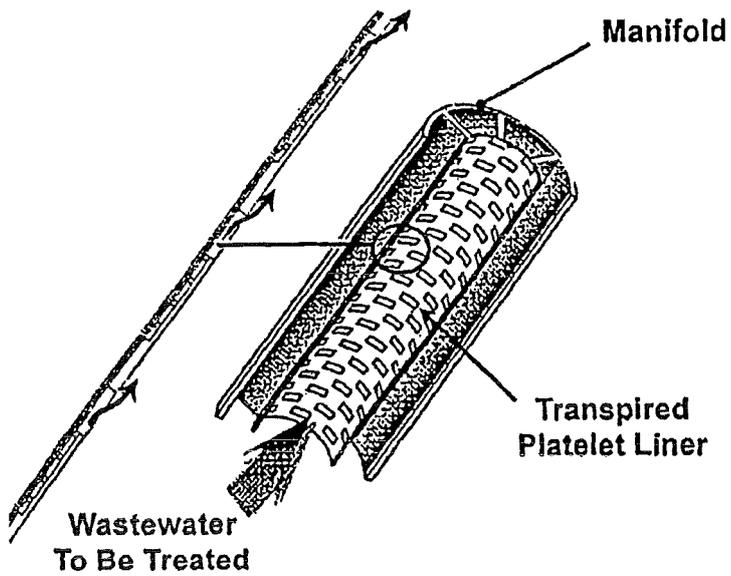


Abb. 8: Aufbau und Wirkungsweise der Innenwand mit Strömungskanälen, [35]; Firmengruppe USA, 1997

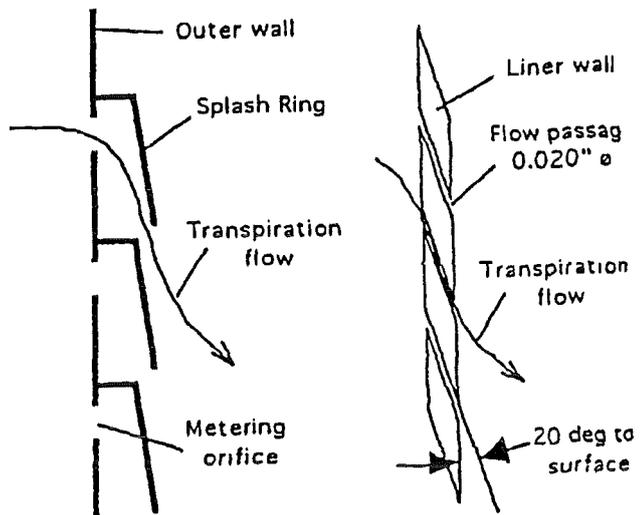
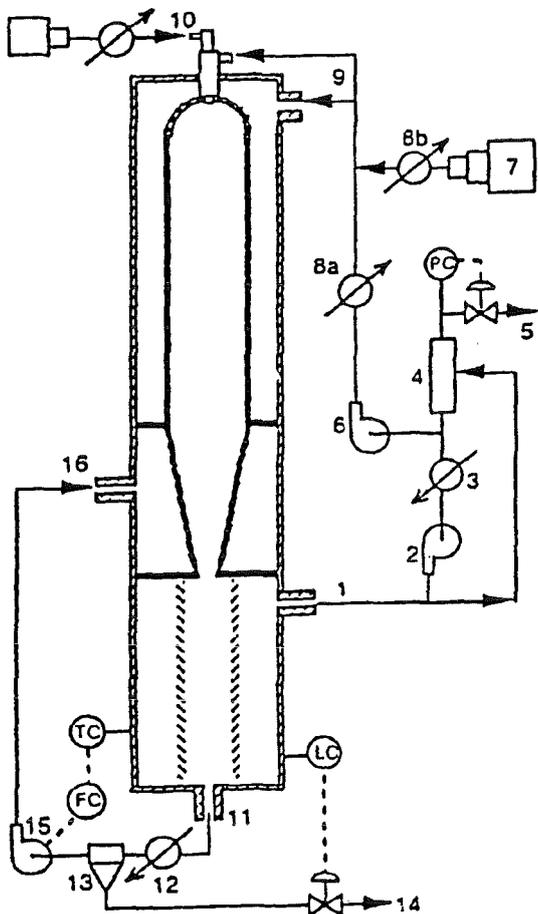


Abb. 9: Doppelrohr-Reaktor mit permeabler Innenwand, [37]; Summit Research Corp., 1995

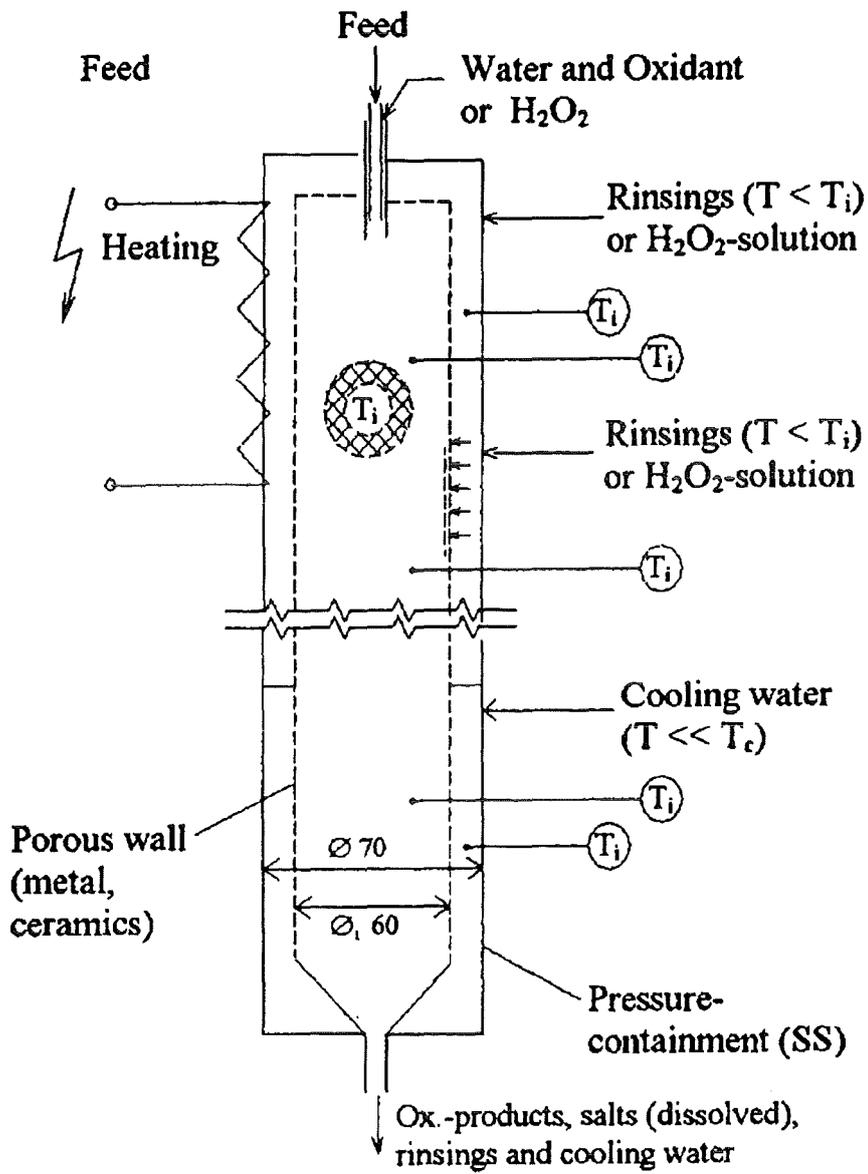


Abb 10: Doppelrohr-Reaktor mit poröser Innenwand, [38]; FZK/ITC-CPV, 1996

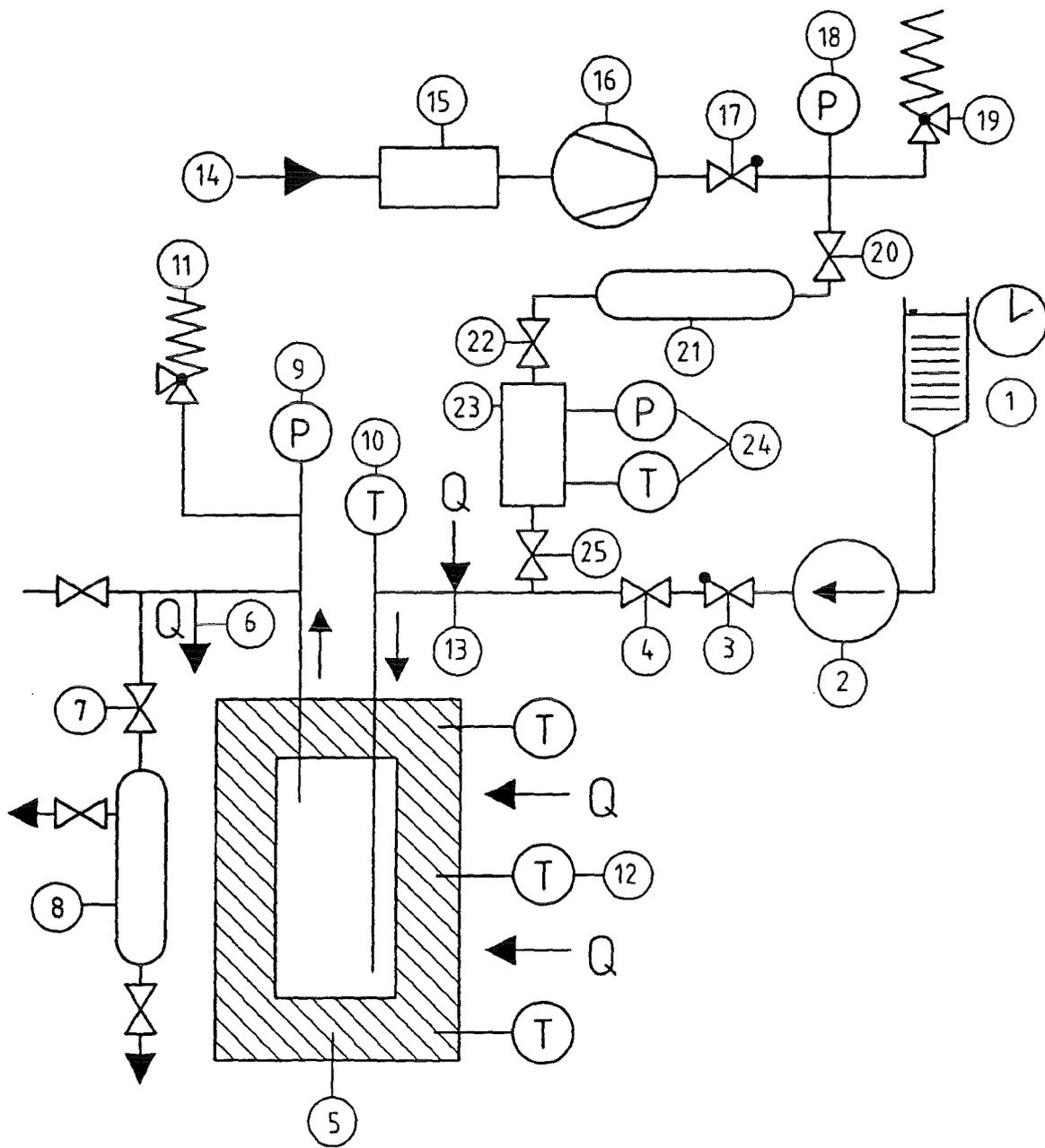


Abb. 11: Anlagenschema SUWOX 1, [39]

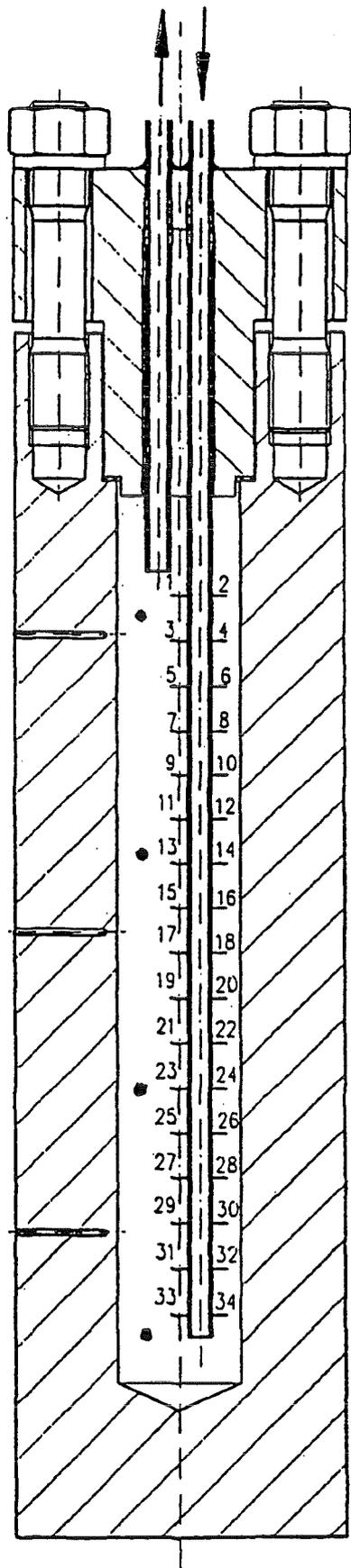


Abb. 12: Behälter-Reaktor
SUWOX 1; [42]

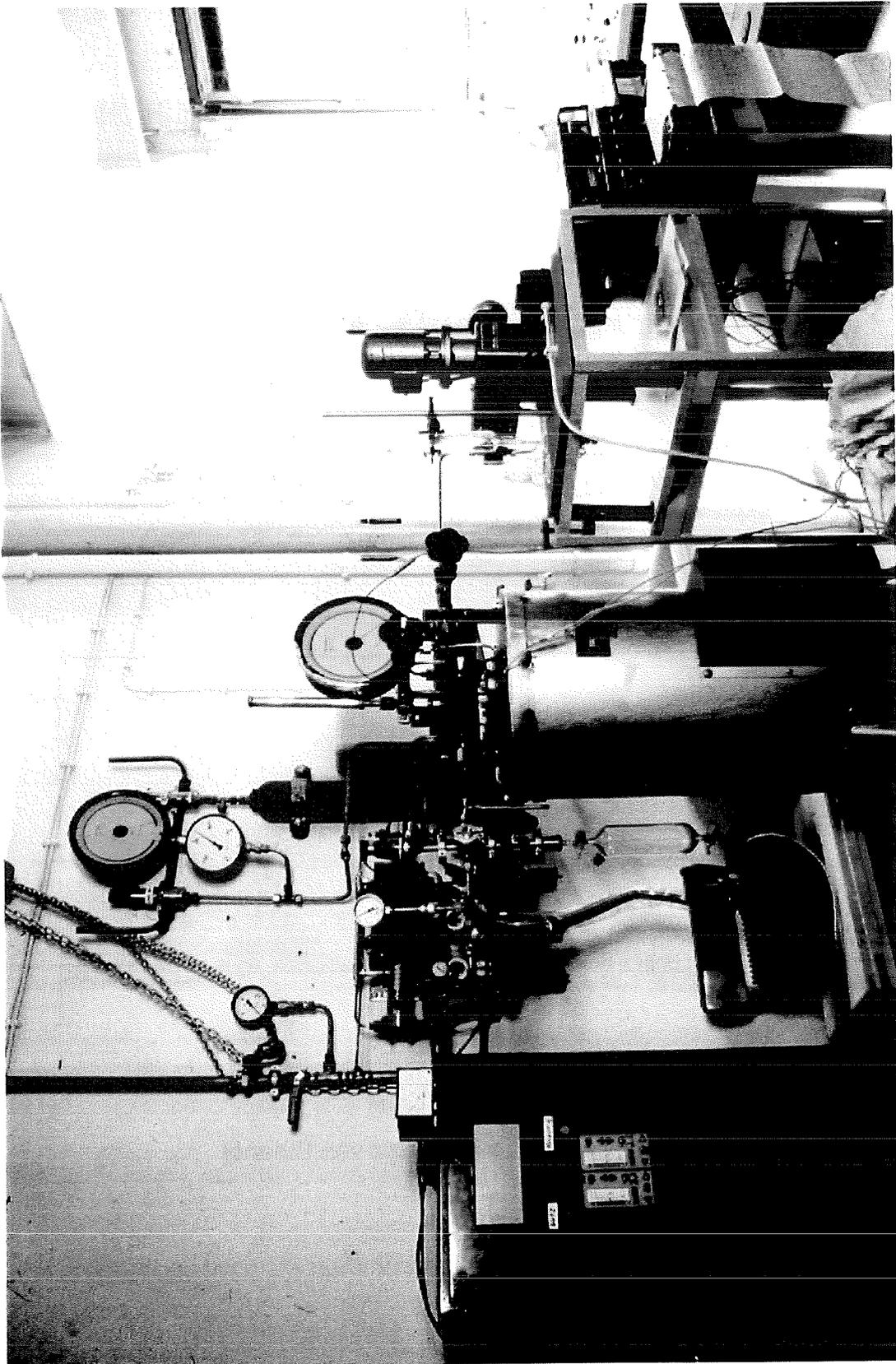


Abb. 13: Foto der SUWOX 1-Anlage

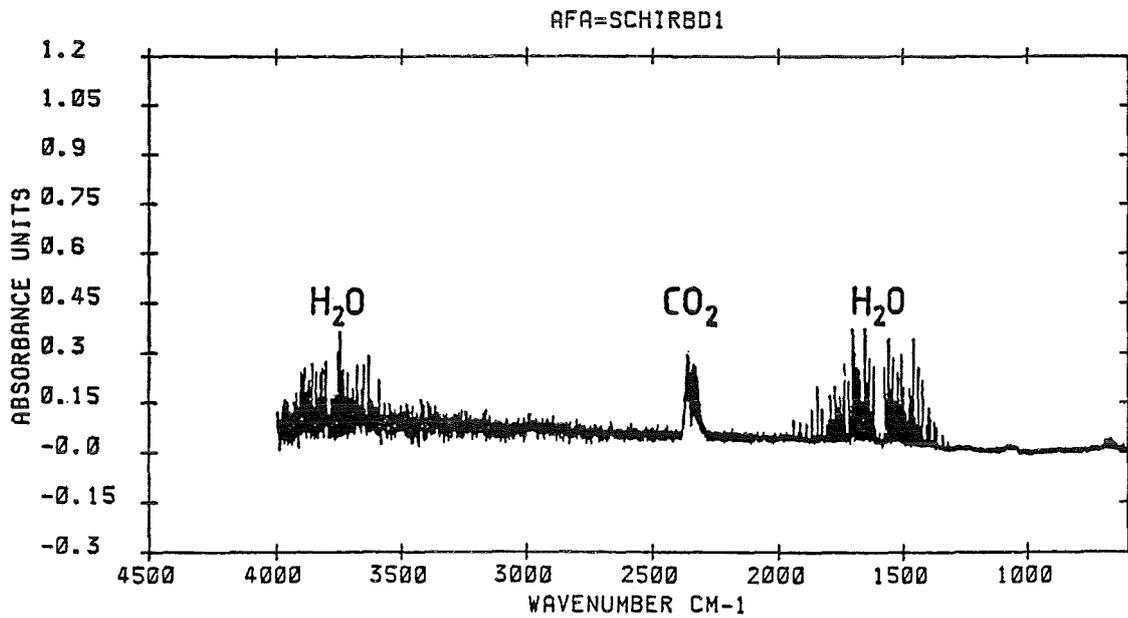
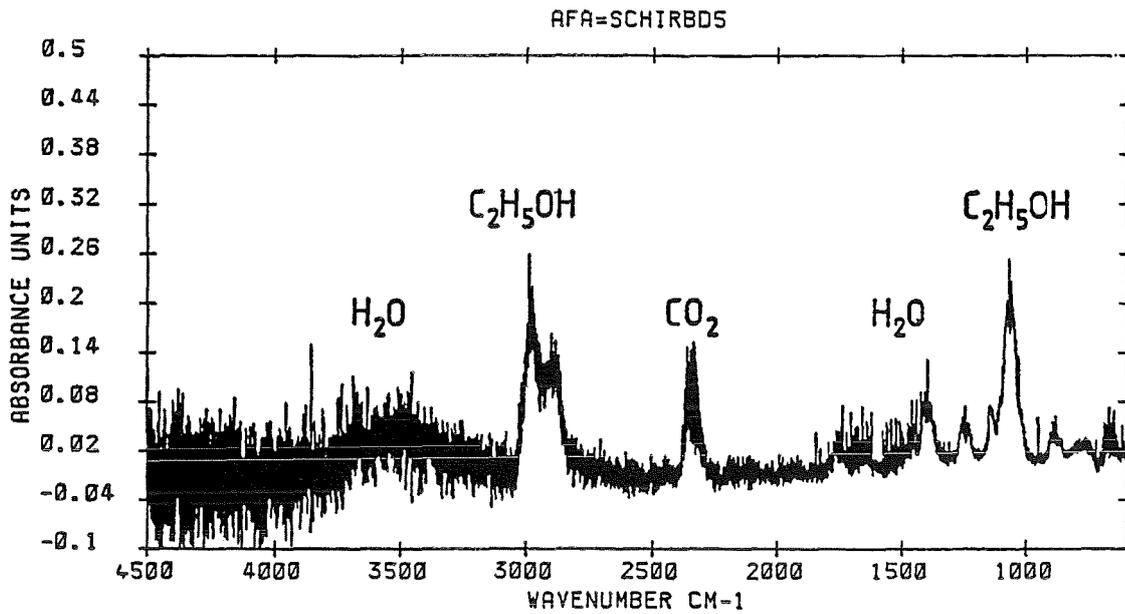
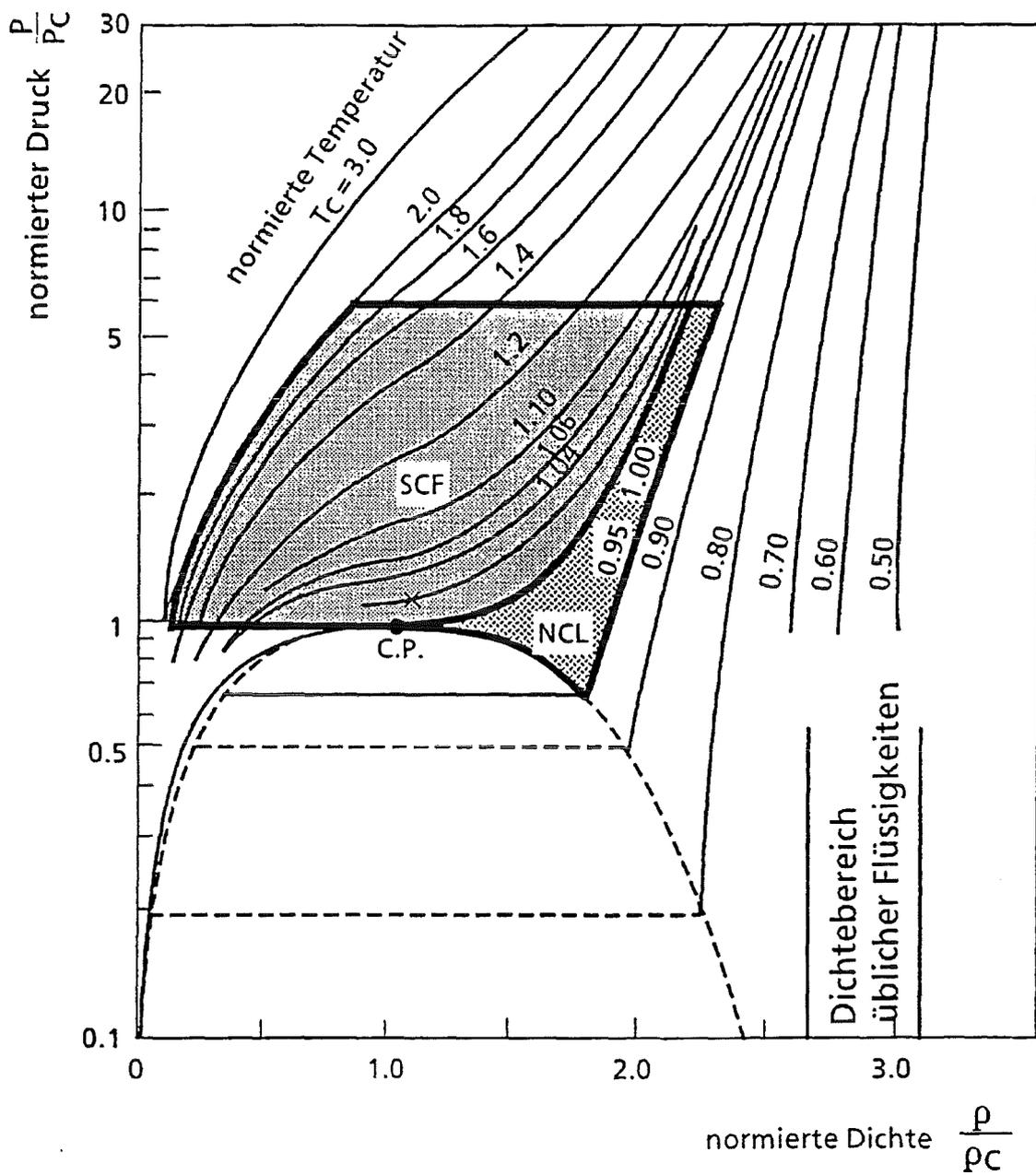


Abb. 14: IR-Spektren, Ethanolzerersetzung in SUWOX 1 bei $p = 230 \text{ bar}$, $T = 380 \text{ }^\circ\text{C}$



- C. P. = kritischer Punkt
- SCF = überkritisches Fluid
- NCL = nahkritische Flüssigkeit

Abb. 15: Normiertes Druck-Dichte Diagramm für Wasser, [39]

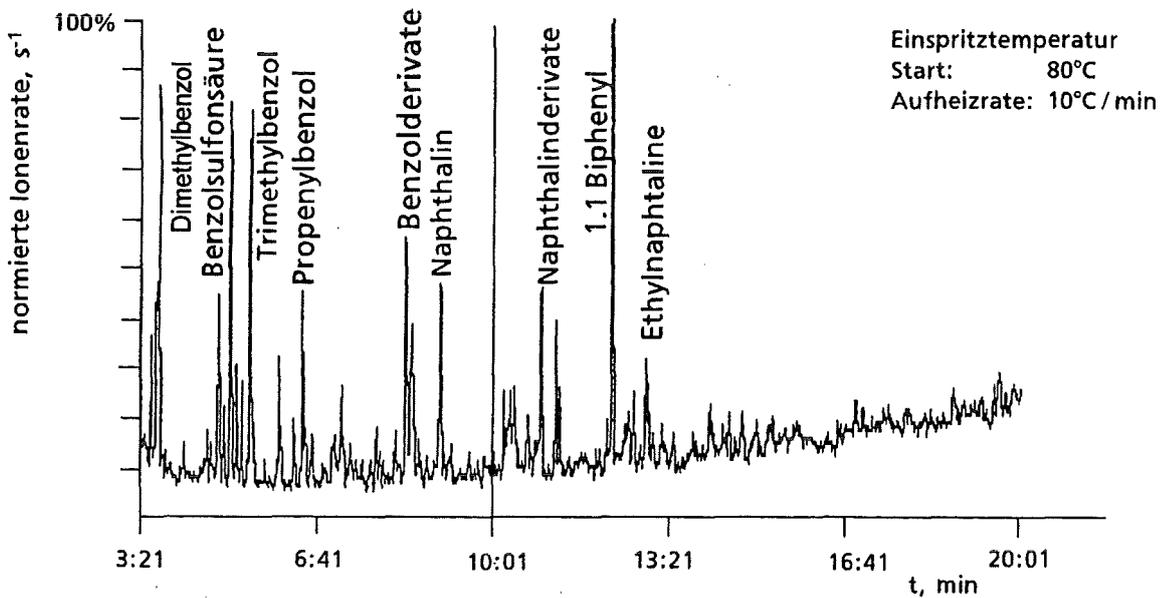
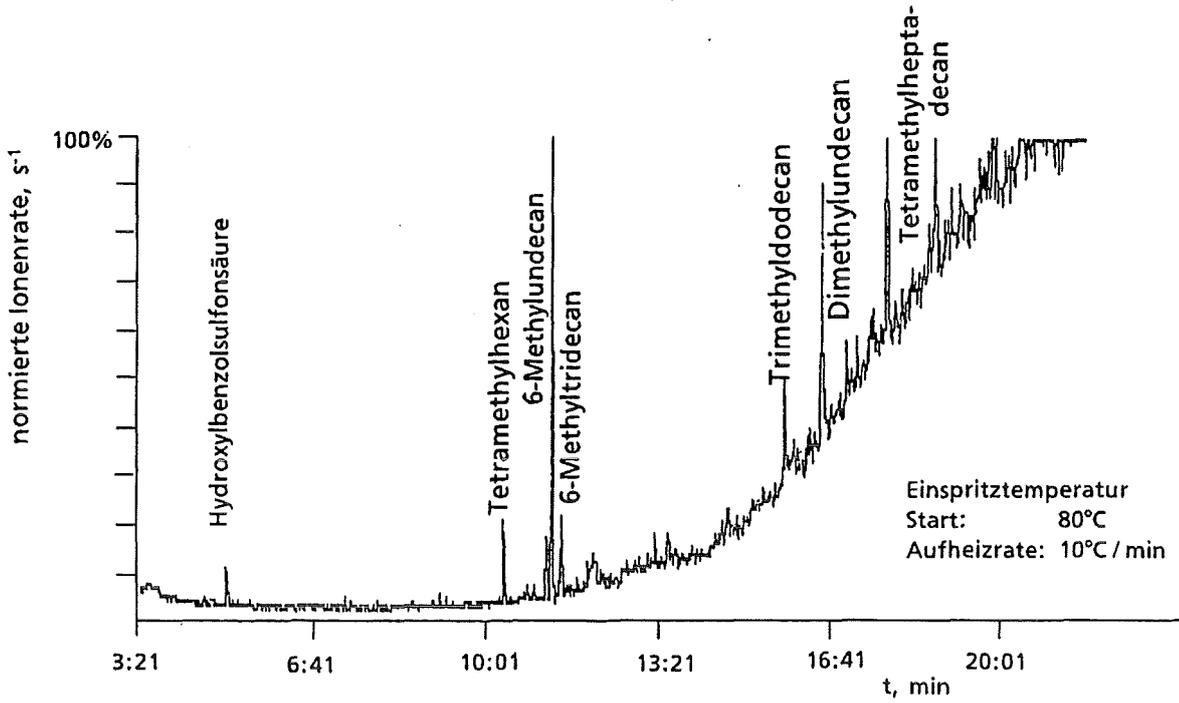


Abb. 16: GC-MS Chromatogramm kettenförmiger (oben) und aromatischer (unten) Schadstoffe im Bodenwaschkonzentrat, [39]

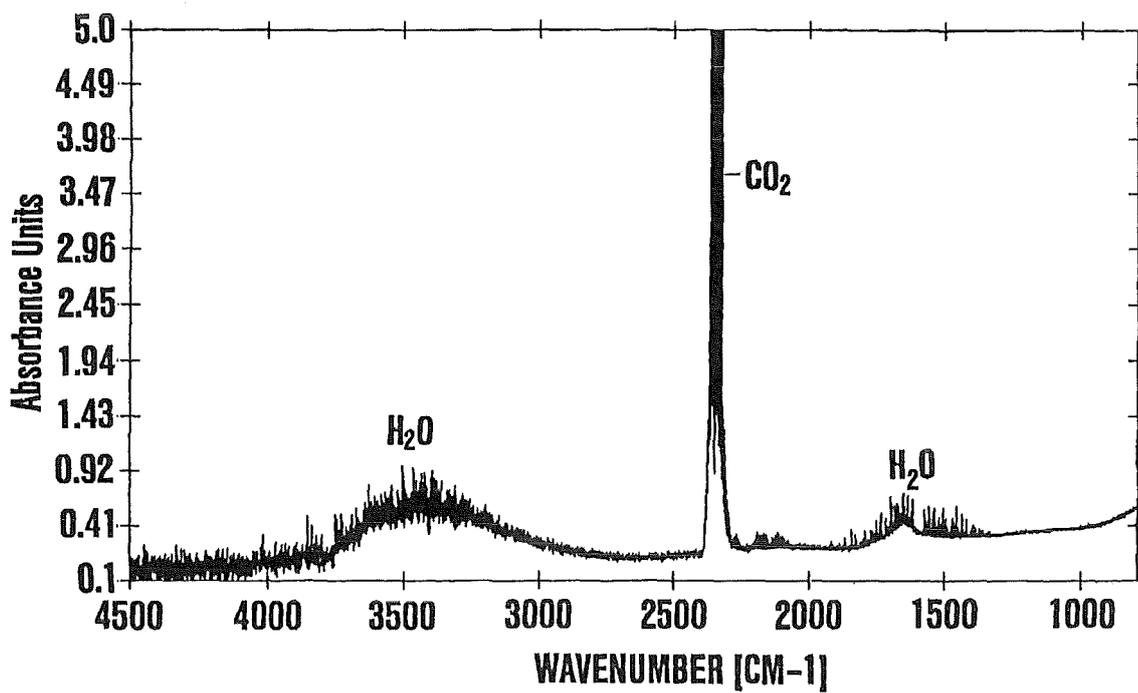
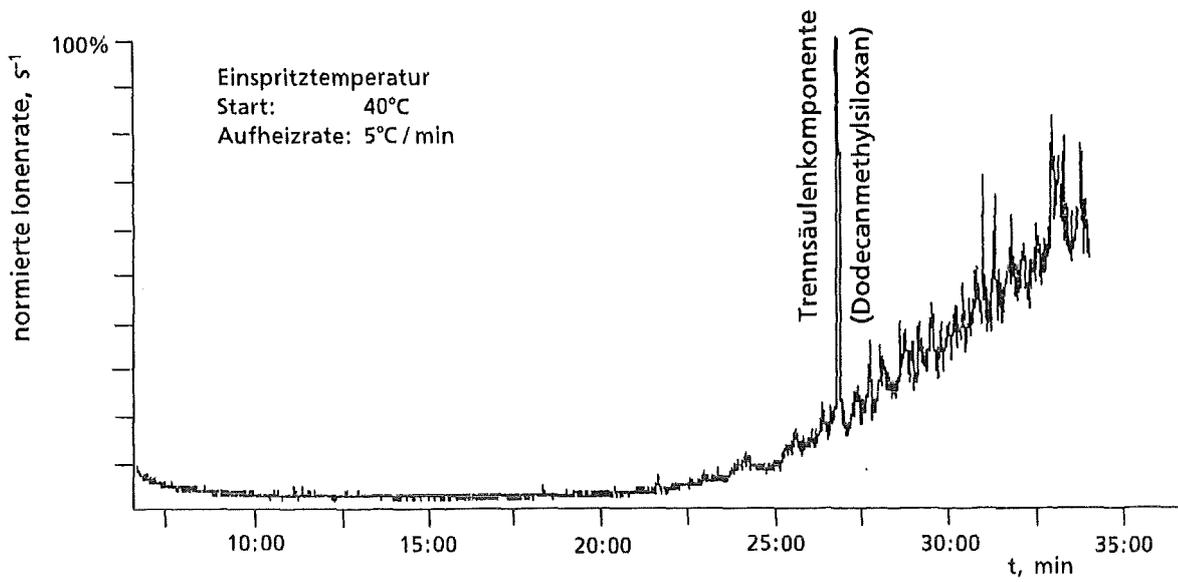
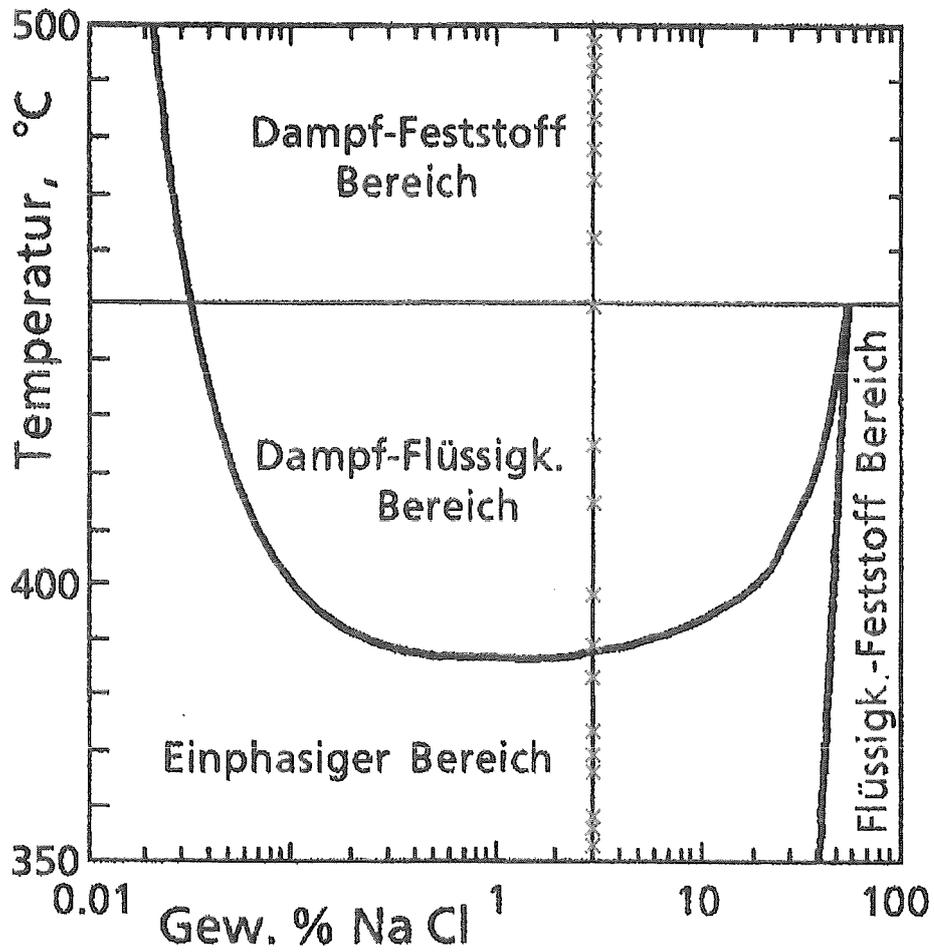


Abb. 17: GC-MS Chromatogramm (oben) und IR-Spektrum (unten) des in SUWOX 1 gereinigten Bodenwaschkonzentrats, [39]



x eigene Messungen

Abb. 18: Isobares NaCl-H₂O Phasendiagramm bei p = 250 bar, nach [40]

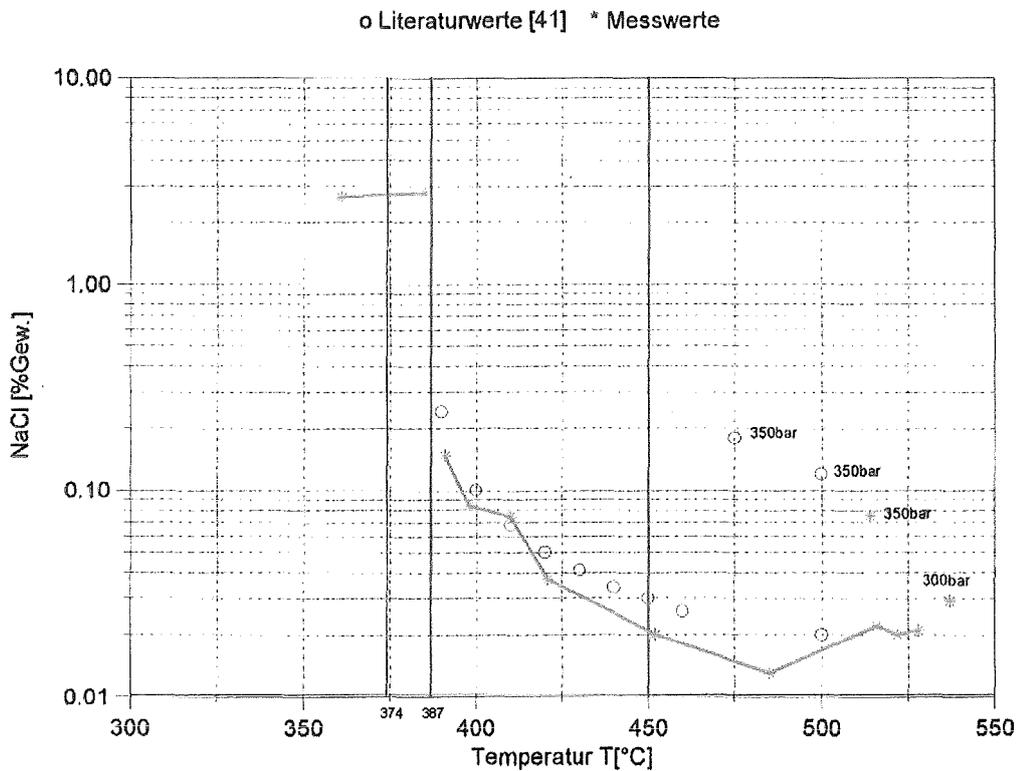
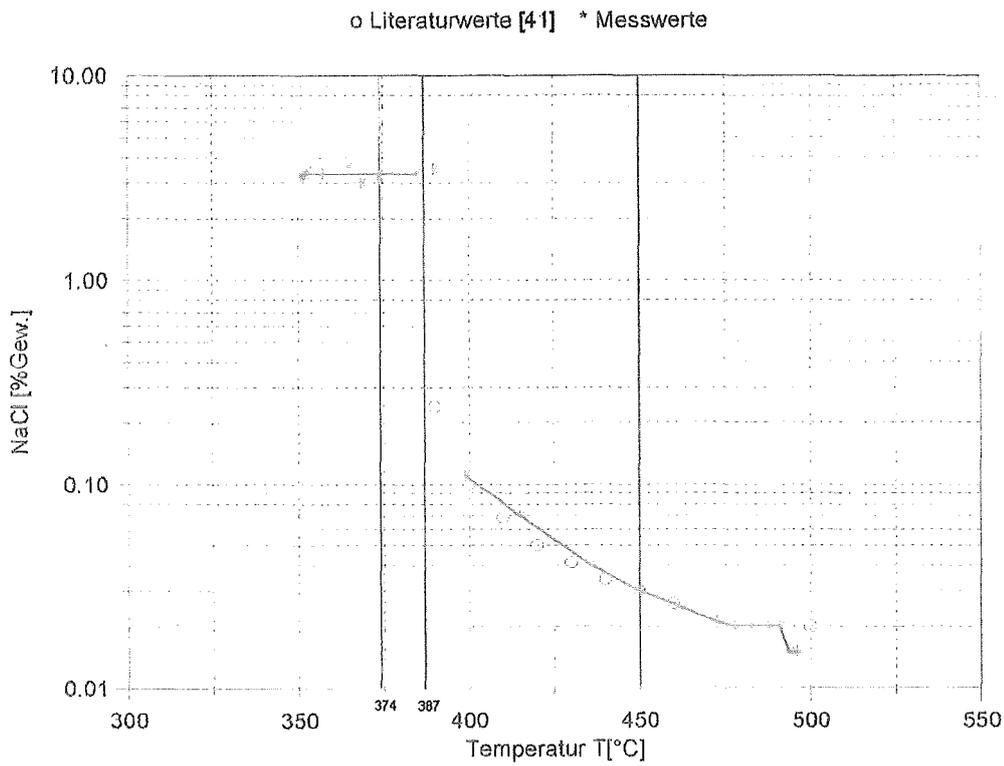


Abb. 19: NaCl-Konzentration im Auslauf von SUWOX 1 bei $p = 250$ bar in Abhängigkeit von der Temperatur im Reaktor sowie dem Ort der Ein- bzw. Ausleitung

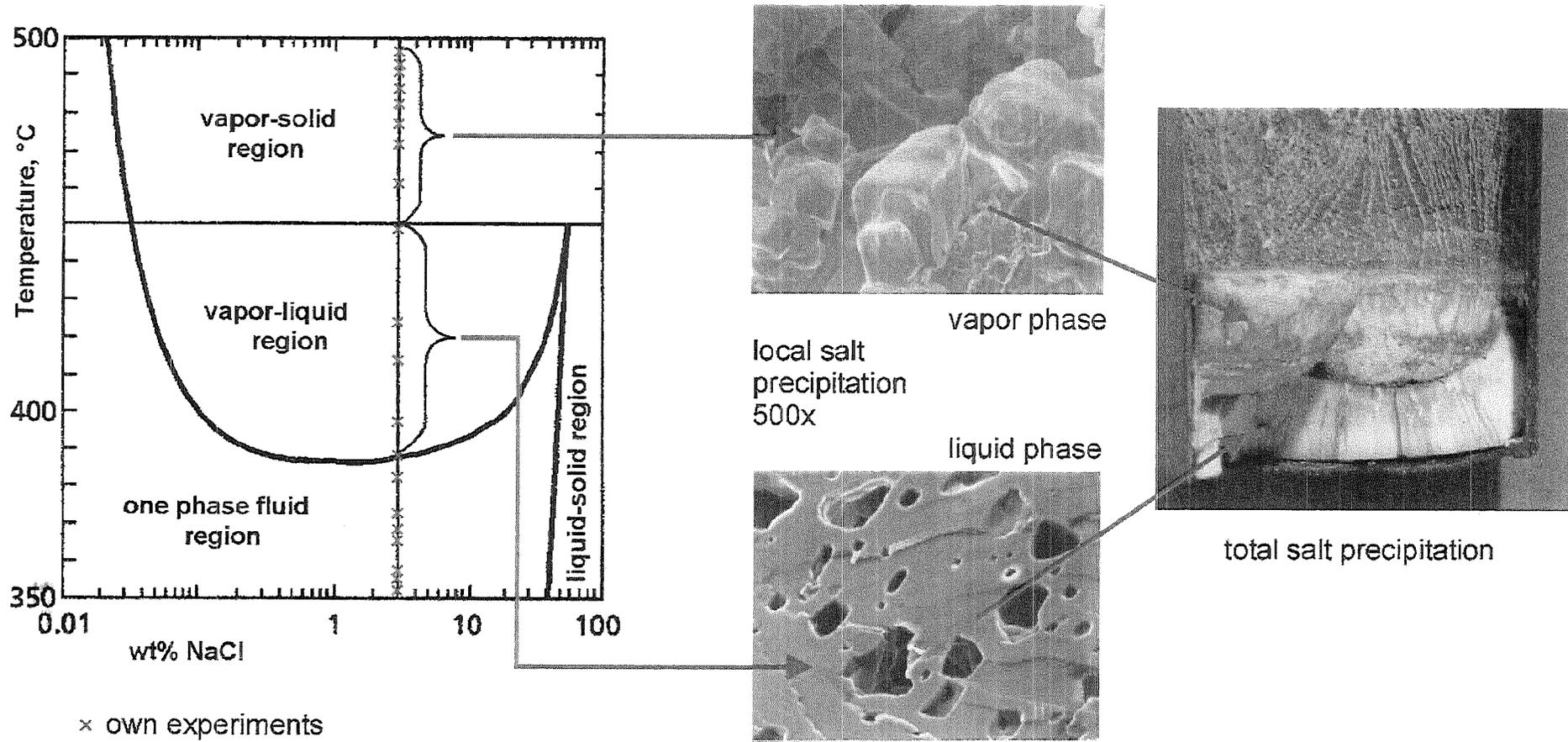


Abb. 20: Formen der Salzablagerung im SUWOX 1-Reaktor bei $p = 250$ bar, [20]

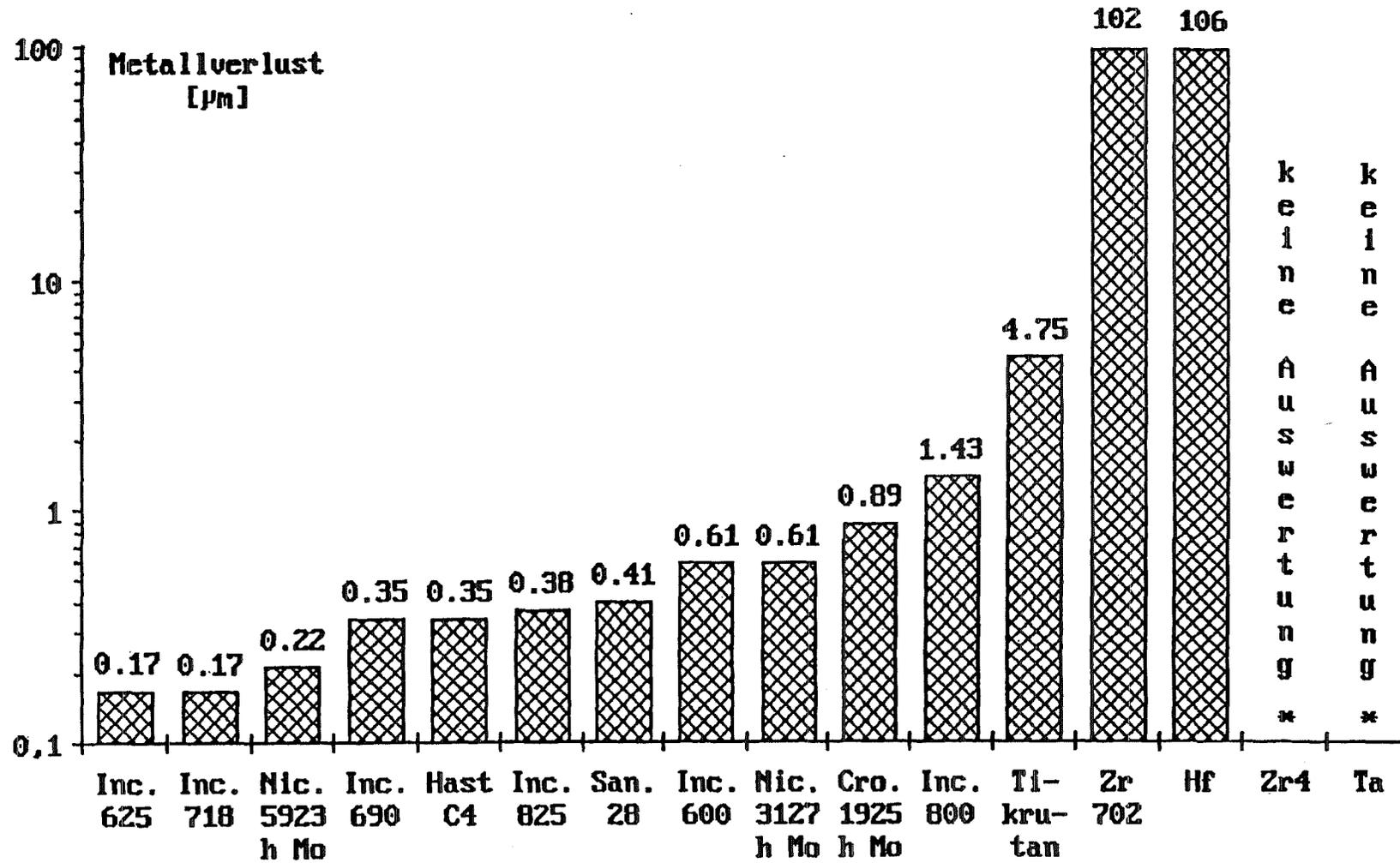


Abb. 21: Metallverlust verschiedener Werkstoffe in sauerstoffbeladenem überkritischen Wasser bei 500 °C, 270 bar, 500 h, [42]

Transkristalline Spannungsrißkorrosion

Betriebsbedingungen:

p = 400 bar

T = 390°C

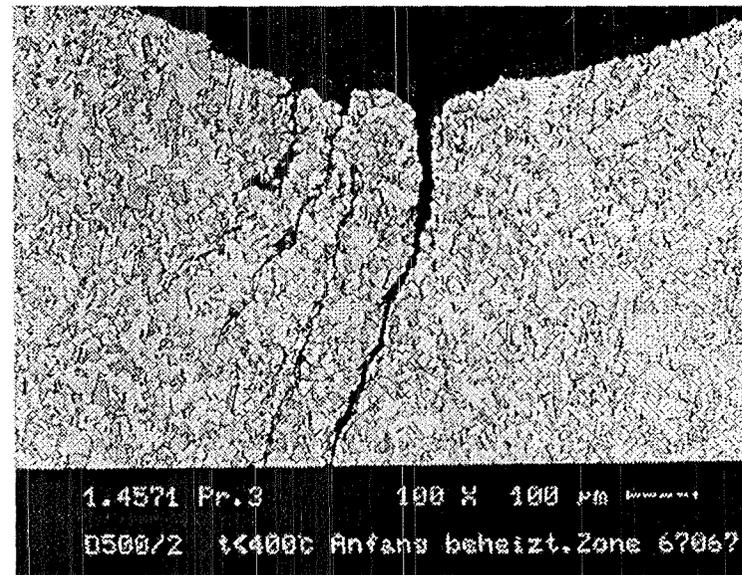
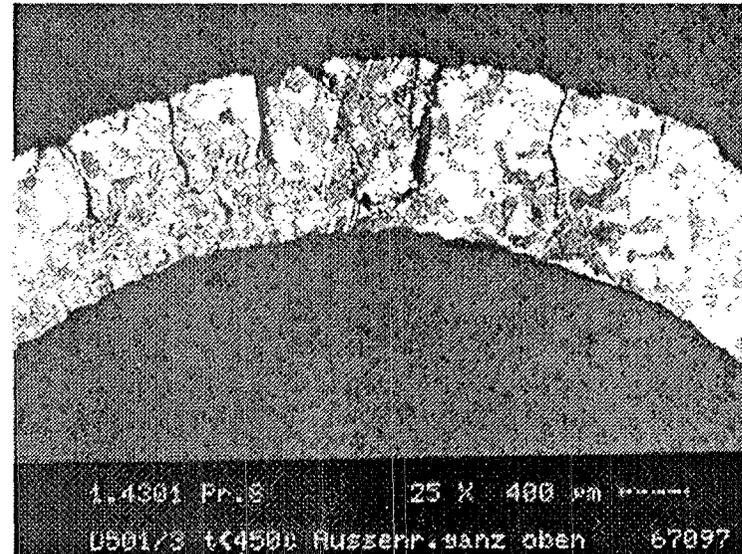


Abb. 22.: Schliffbilder von in SUWOX 1 eingesetzten Einleitungsrohren

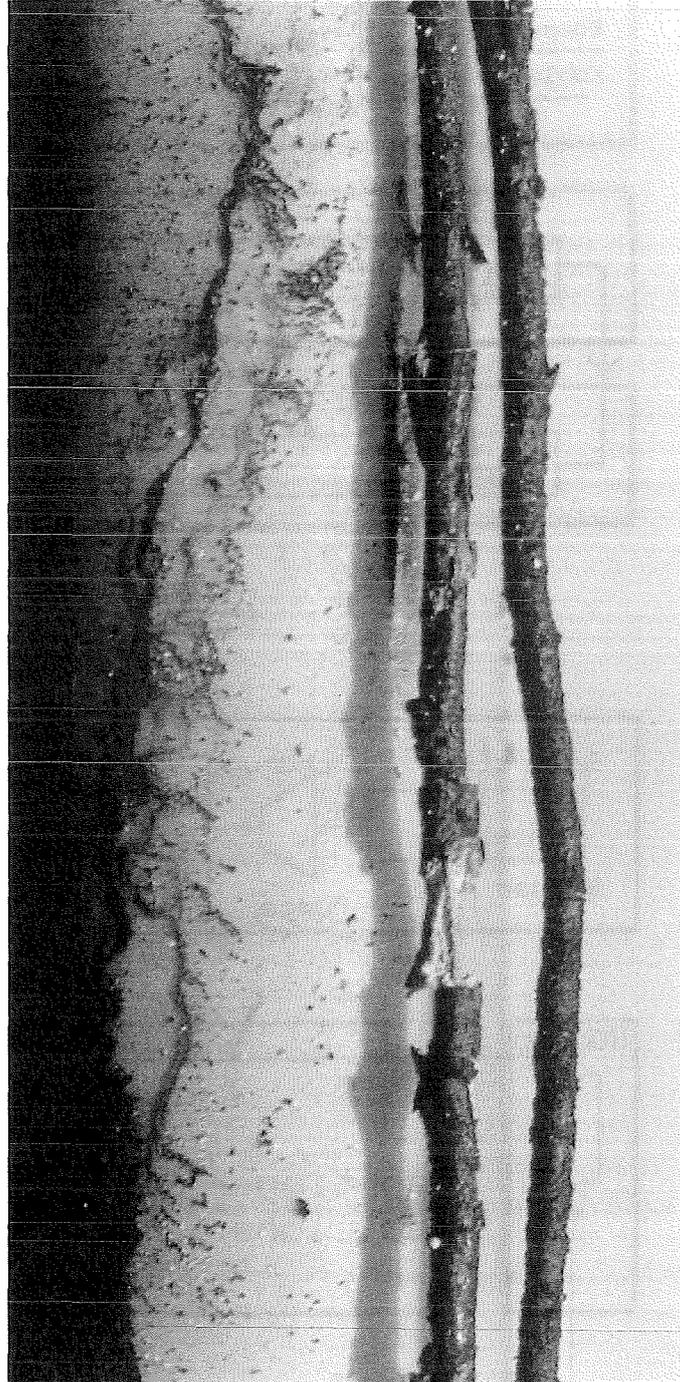
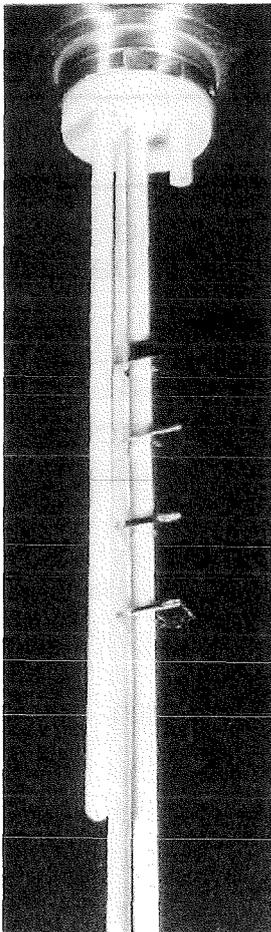
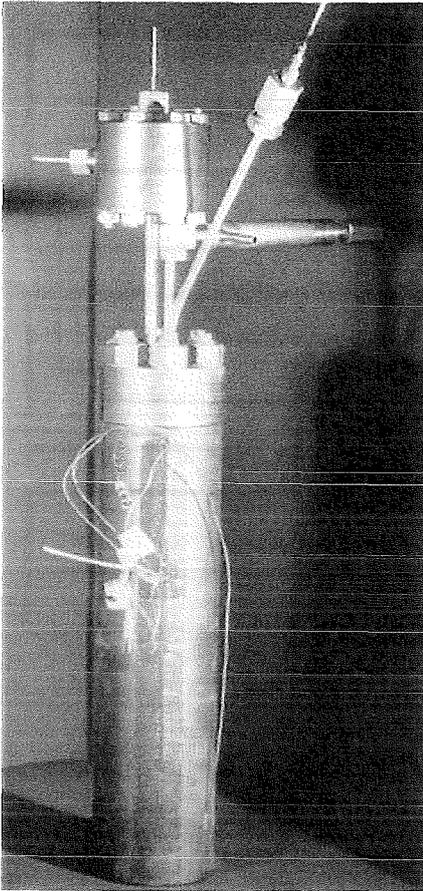


Abb. 23: Einsatz von Al_2O_3 -Keramik in SUWOX 2

- links oben: Behälter-Reaktor mit Ein- und Ausleitungen
- links unten: keramische Inneneinbauten
- rechts: Korrosionsschäden an Thermoelementen

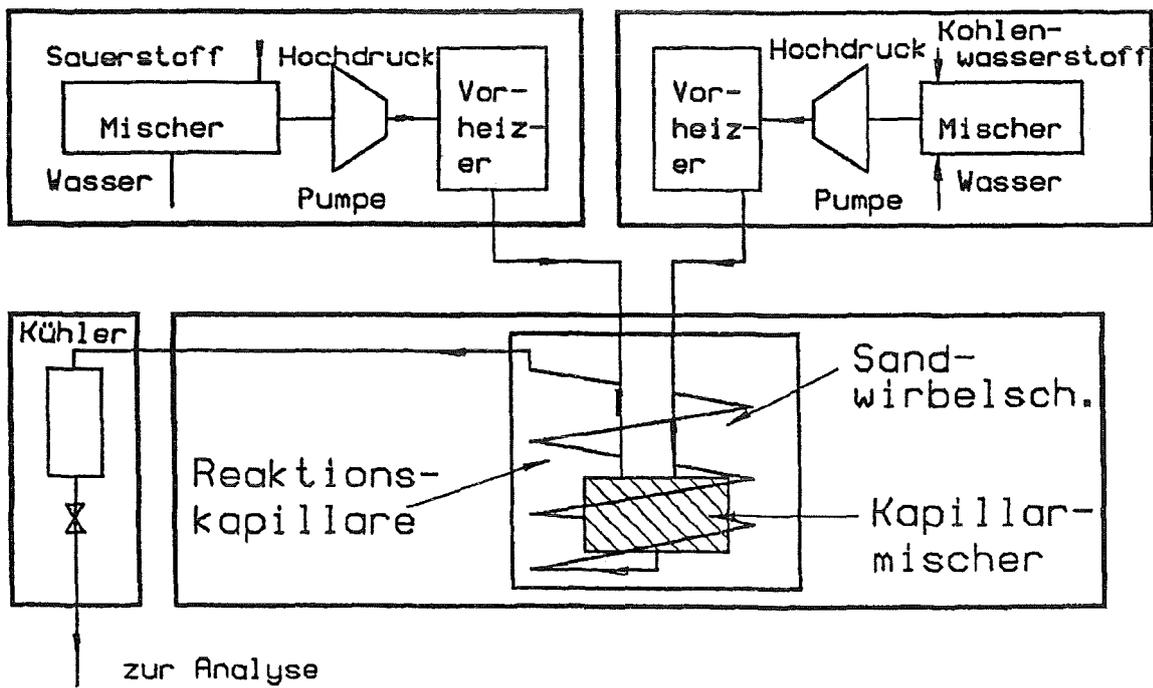
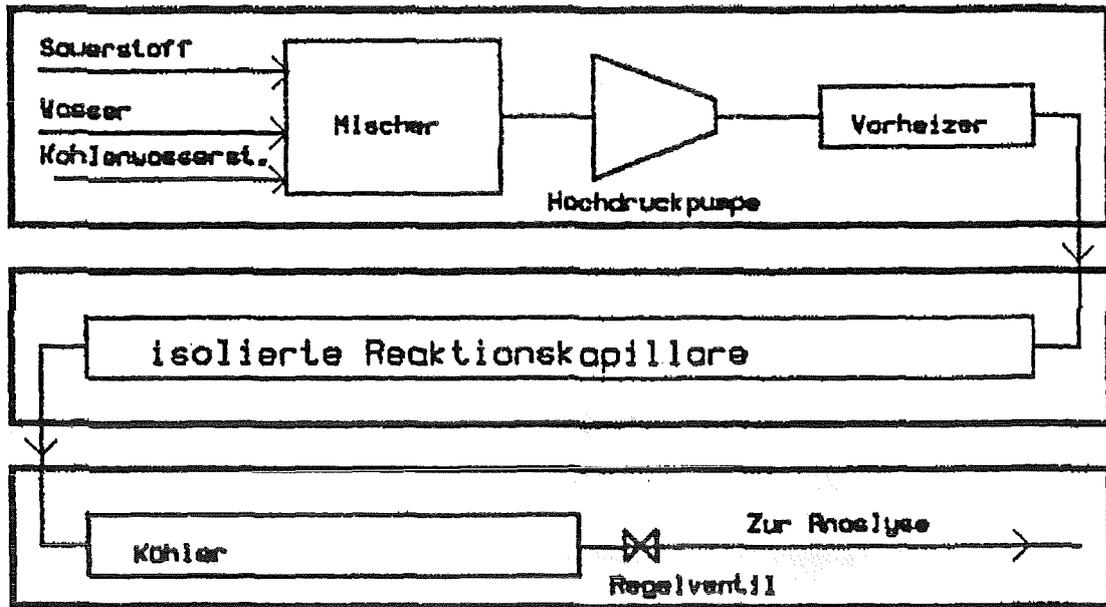


Abb. 24: Rohr-Reaktor-Konzepte, [45] oben, [46] unten

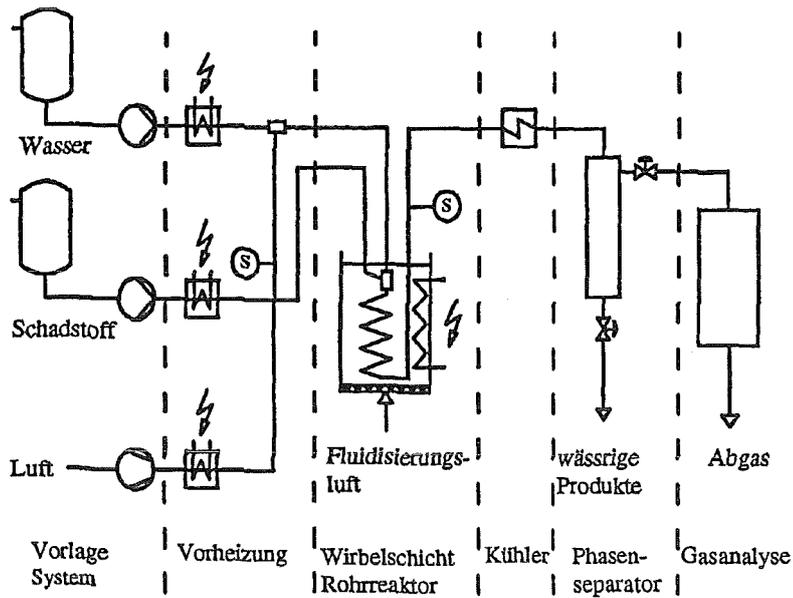


Abb. 25:
Anlagenschema,
Wendelrohr-Reaktor, [50]

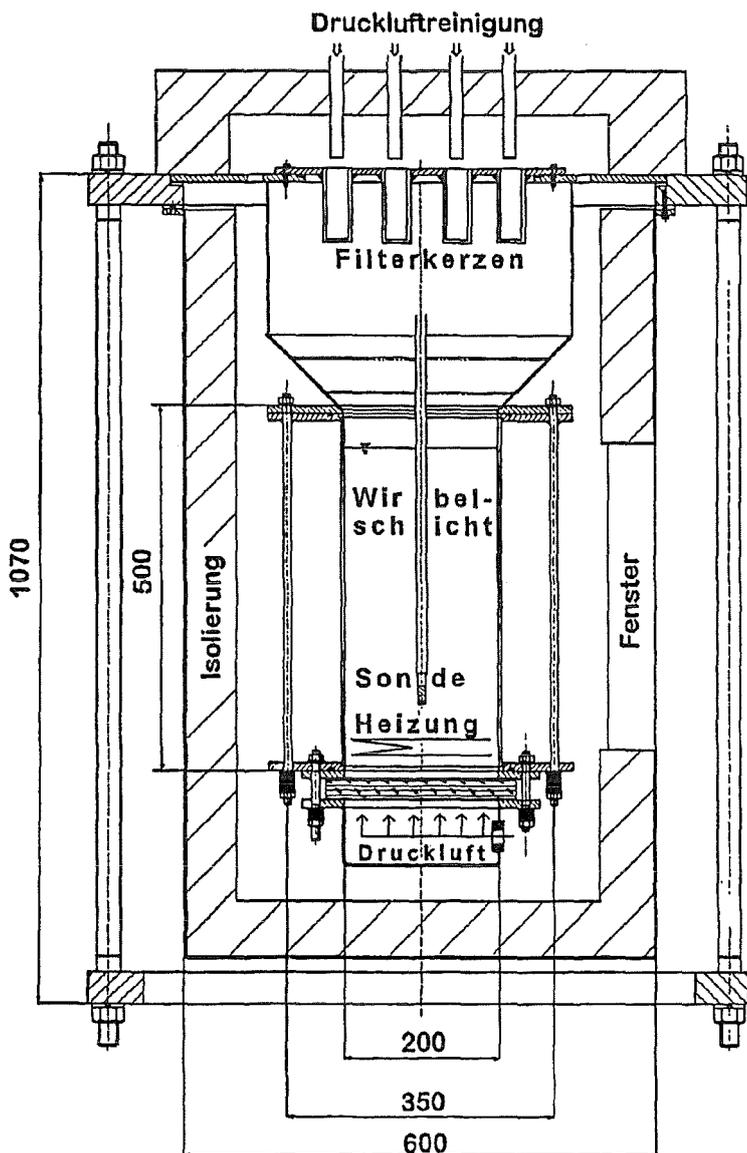


Abb. 26:
Wirbelschichtapparat,
Konstruktionsschema,
[50]

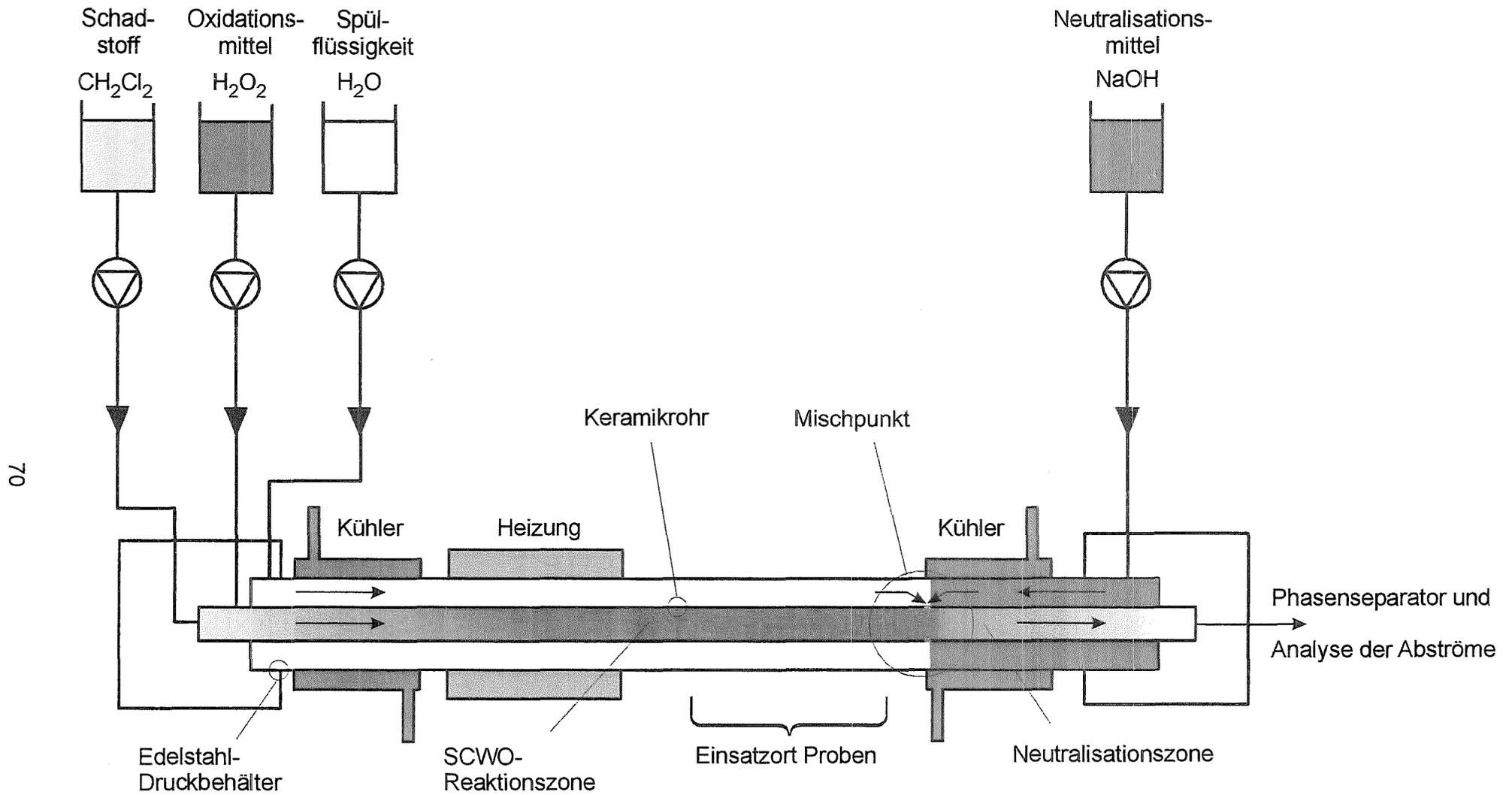


Abb. 27: Funktionsschema SUWOX 3

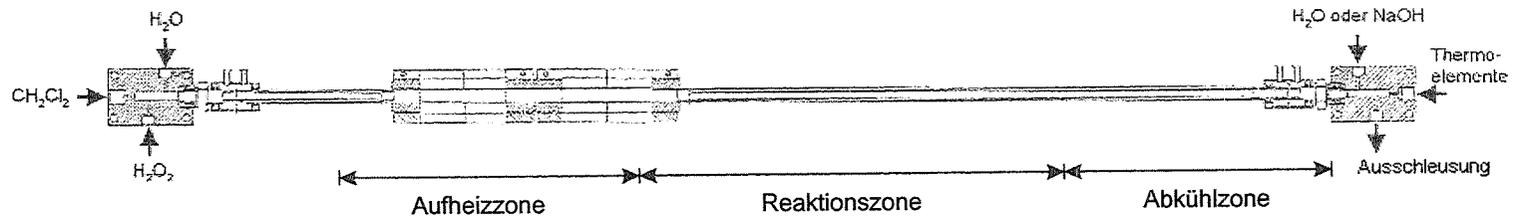
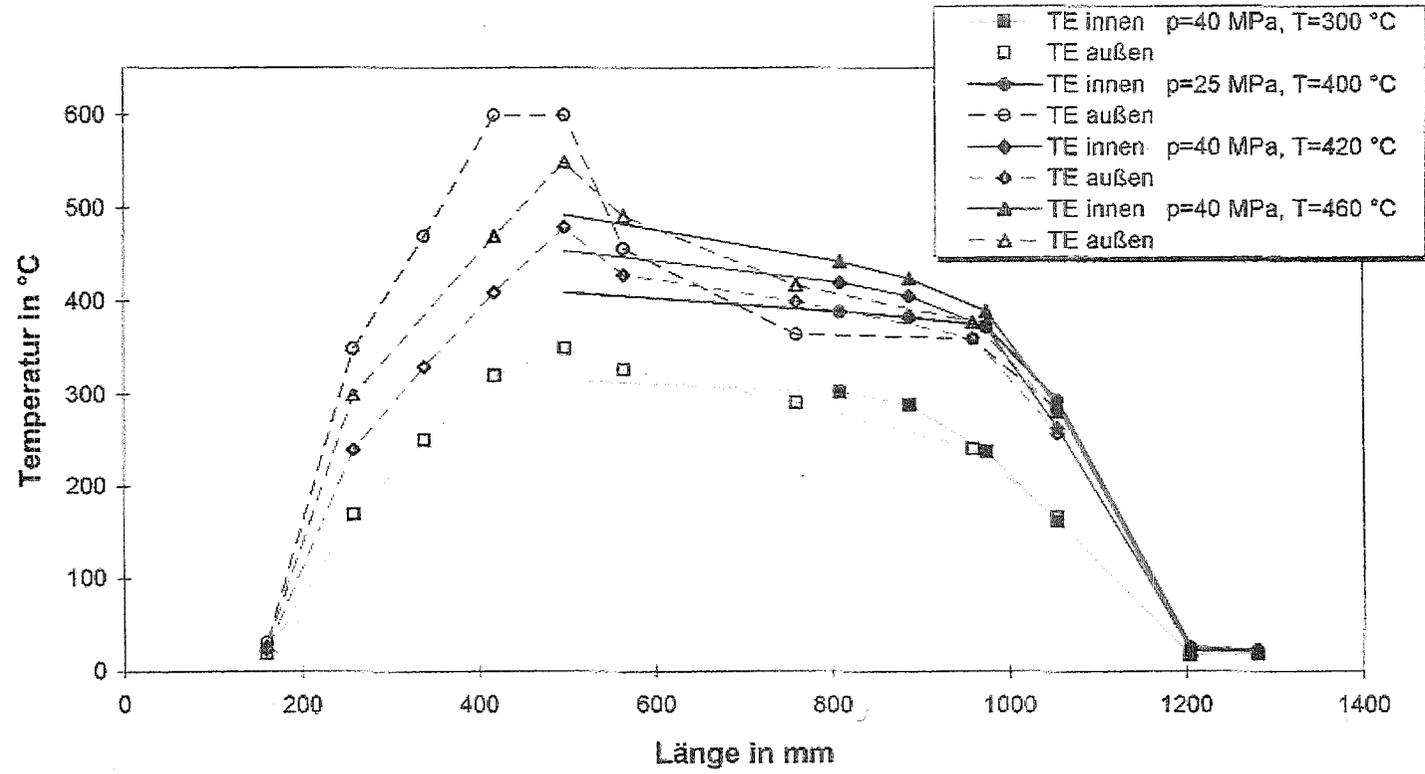


Abb. 28: Temperaturverläufe, SUWOX 3 - Reaktor

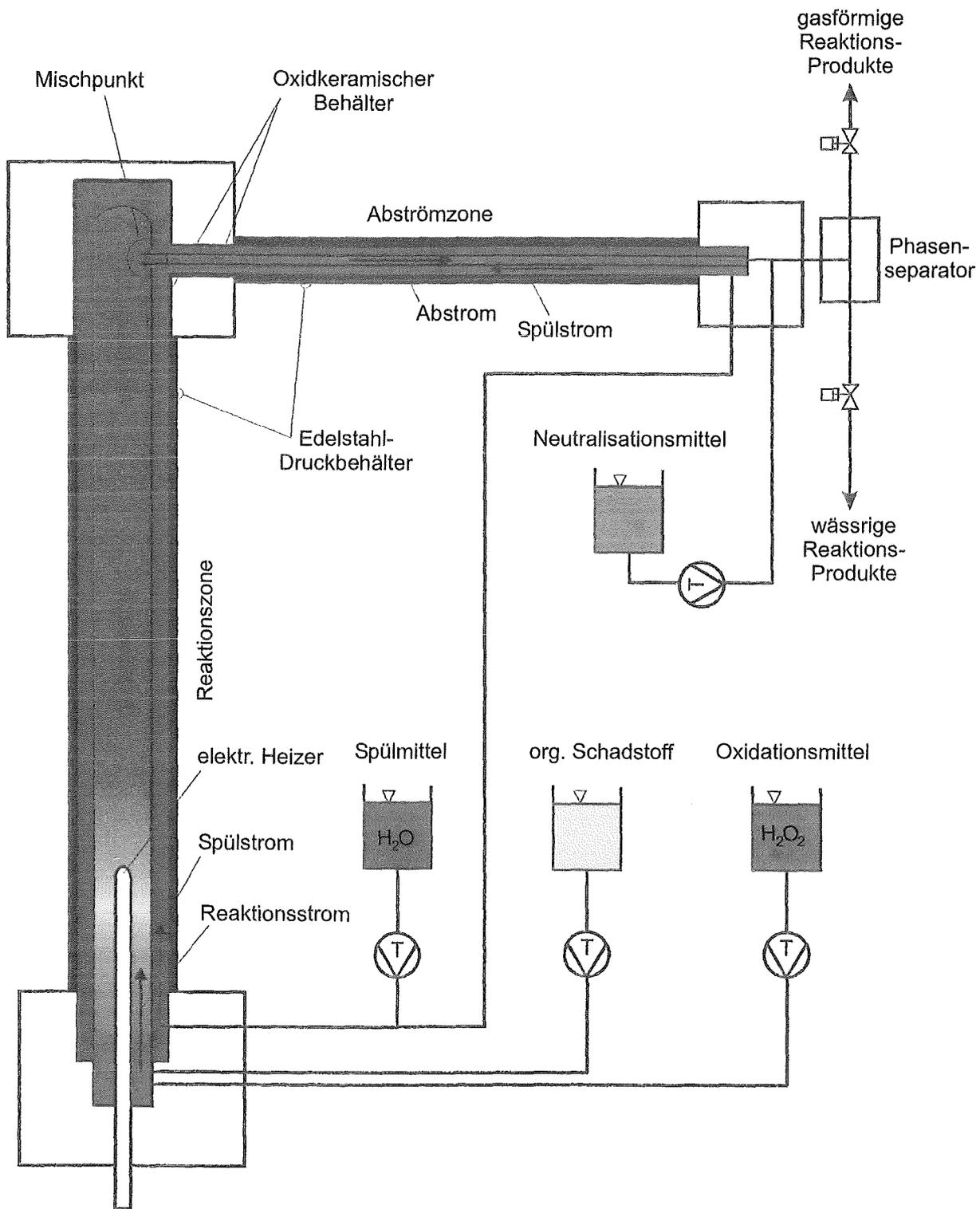


Abb. 29: Funktionsschema SUWOX 4

Erzwungene Konvektionsströmung:

$$Re = \frac{u d}{\nu}$$

Mittlere erzwungene
Konvektionsgeschwindigkeit:

$$\bar{u} = 4 \text{ mm/s}$$

Re-Zahl

$$Re = 720$$

laminar

Freie Konvektionsströmung:

$$Ra = \frac{g \cdot L^3 \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot \rho \cdot c_p}{\nu \cdot \lambda}$$

Freie konvektive
Zirkulationsgeschwindigkeit:

$$w \approx 400 \text{ mm/s}$$

Ra-Zahl

$$Ra = 1,2 \cdot 10^{13}$$

turbulent

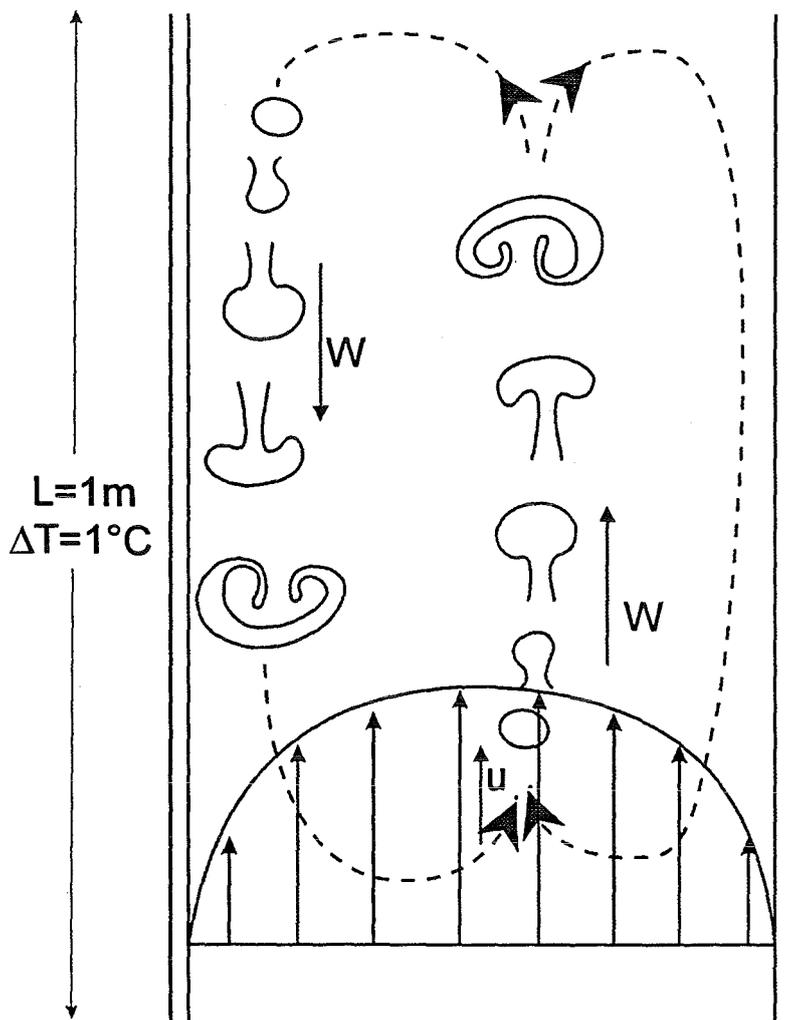


Abb. 30:
Schematische Darstellung
eines möglichen
Strömungszustandes
im Reaktor

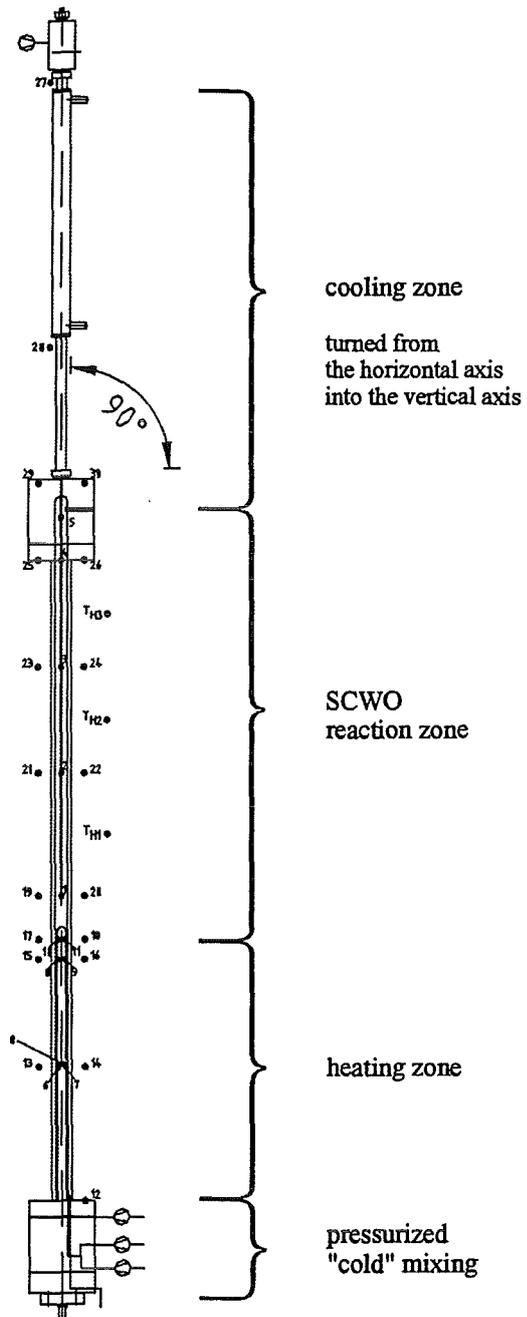
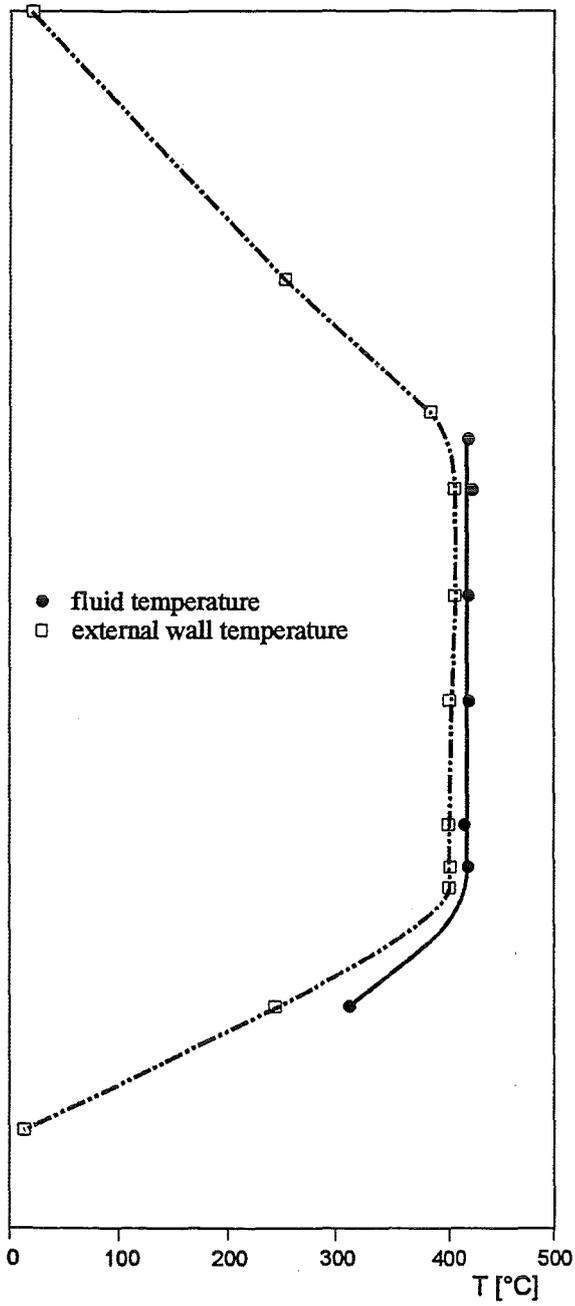


Abb. 31: Temperaturprofile SUWOX 4, [52]
Betriebsbedingungen: $p = 400 \text{ bar}$, $T = 420 \text{ °C}$

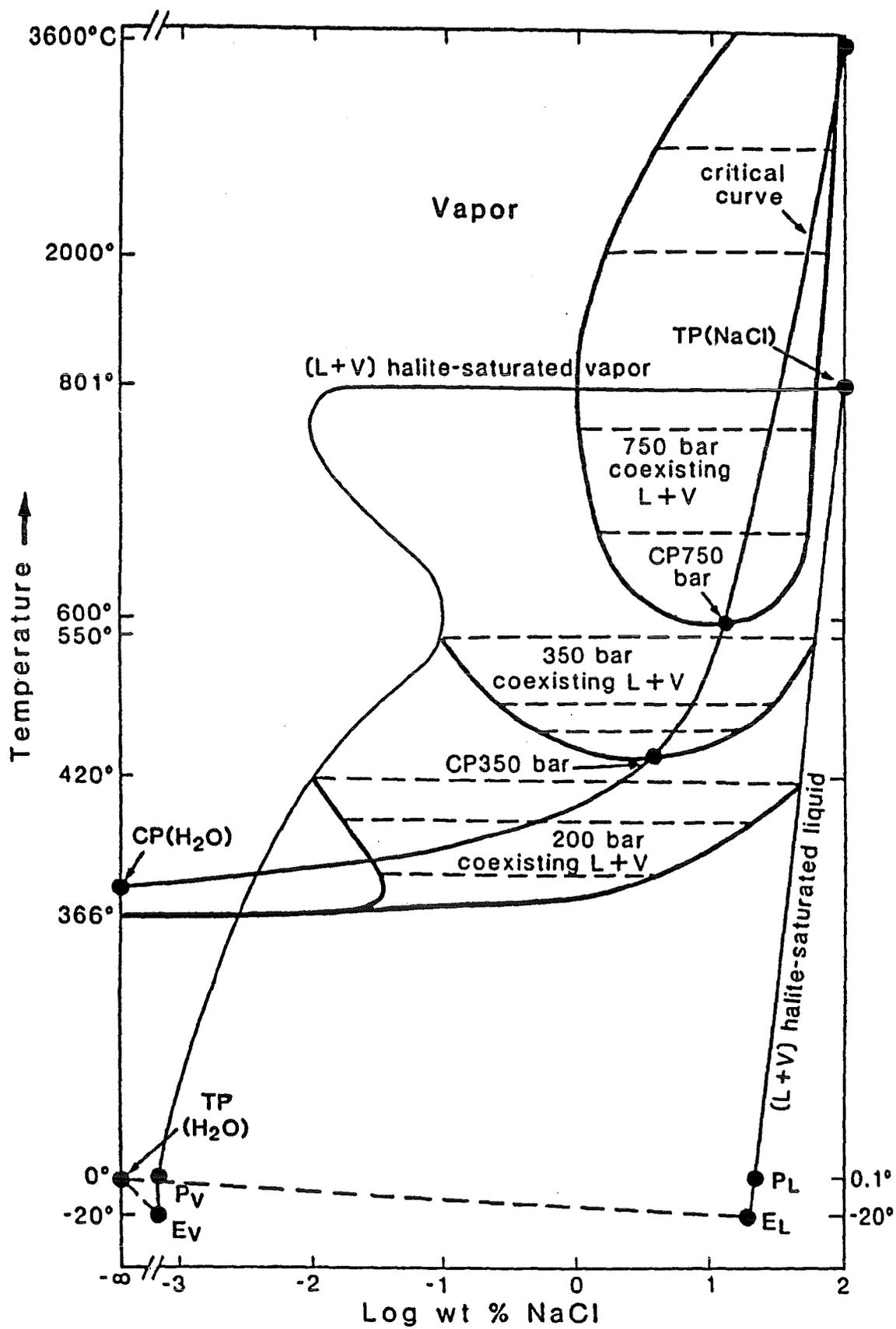
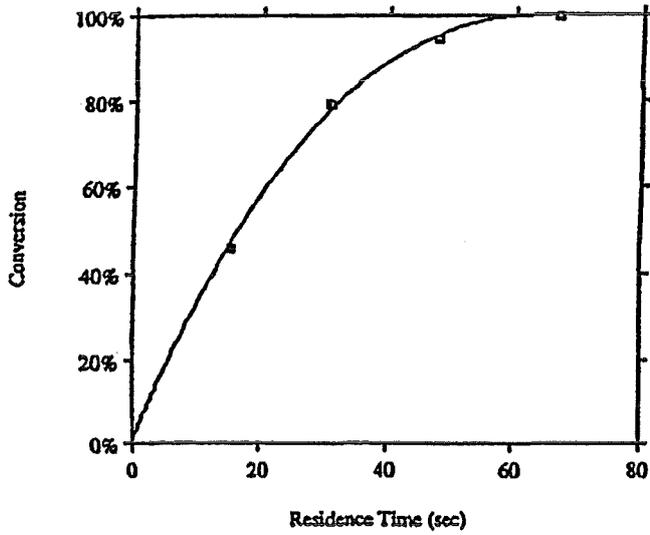
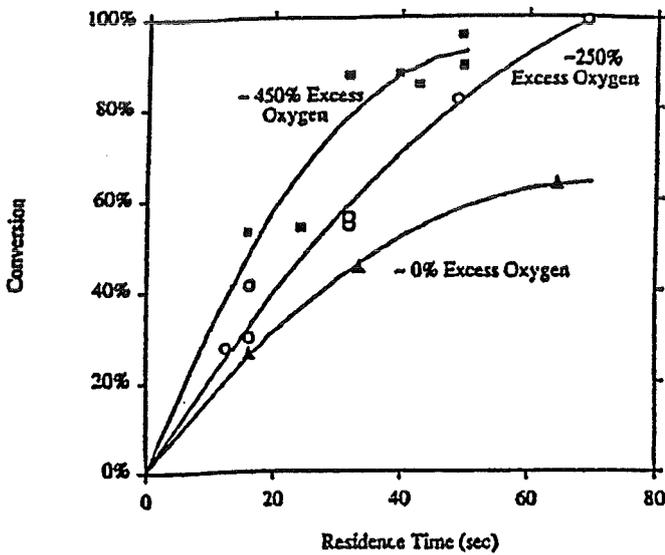


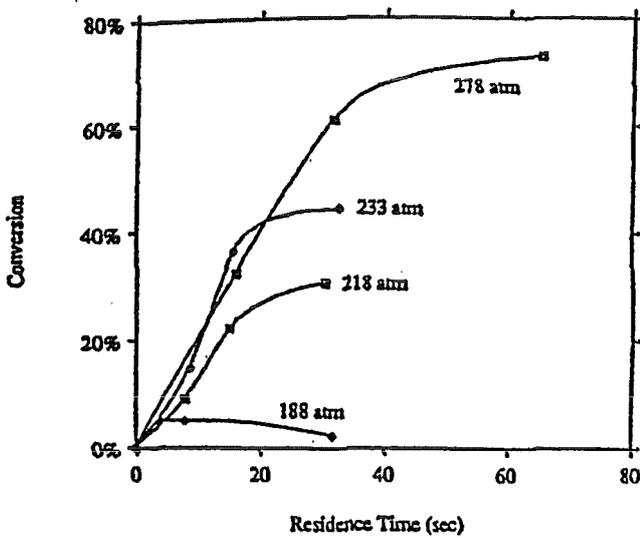
Abb. 32: T-x Diagramm H₂O-NaCl, [56]



Effect of residence time on phenol conversion (380 °C, 278 atm, 500 ppm phenol, and 100% excess oxygen).



Effect of oxygen concentration on phenol conversion (380 °C, 278 atm, and 250 ppm phenol).



Effect of pressure on phenol conversion (380 °C, 1000 ppm phenol, and 0% excess oxygen).

Abb. 33: Phenol-Oxidation bei verschiedenen Betriebsbedingungen, [58]

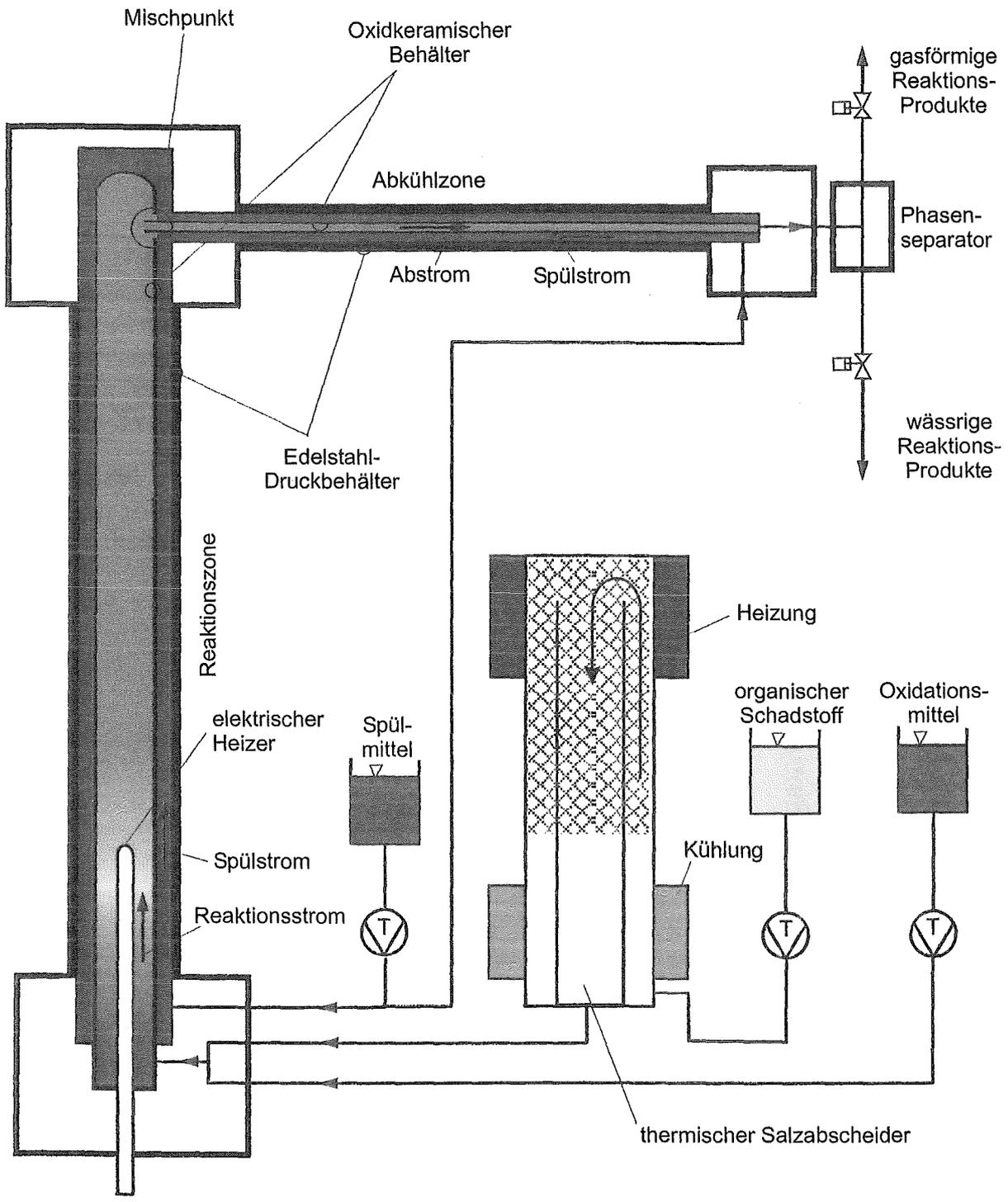


Abb. 34: Funktionsschema SUWOX 4 mit thermischer Salzvorabscheidung

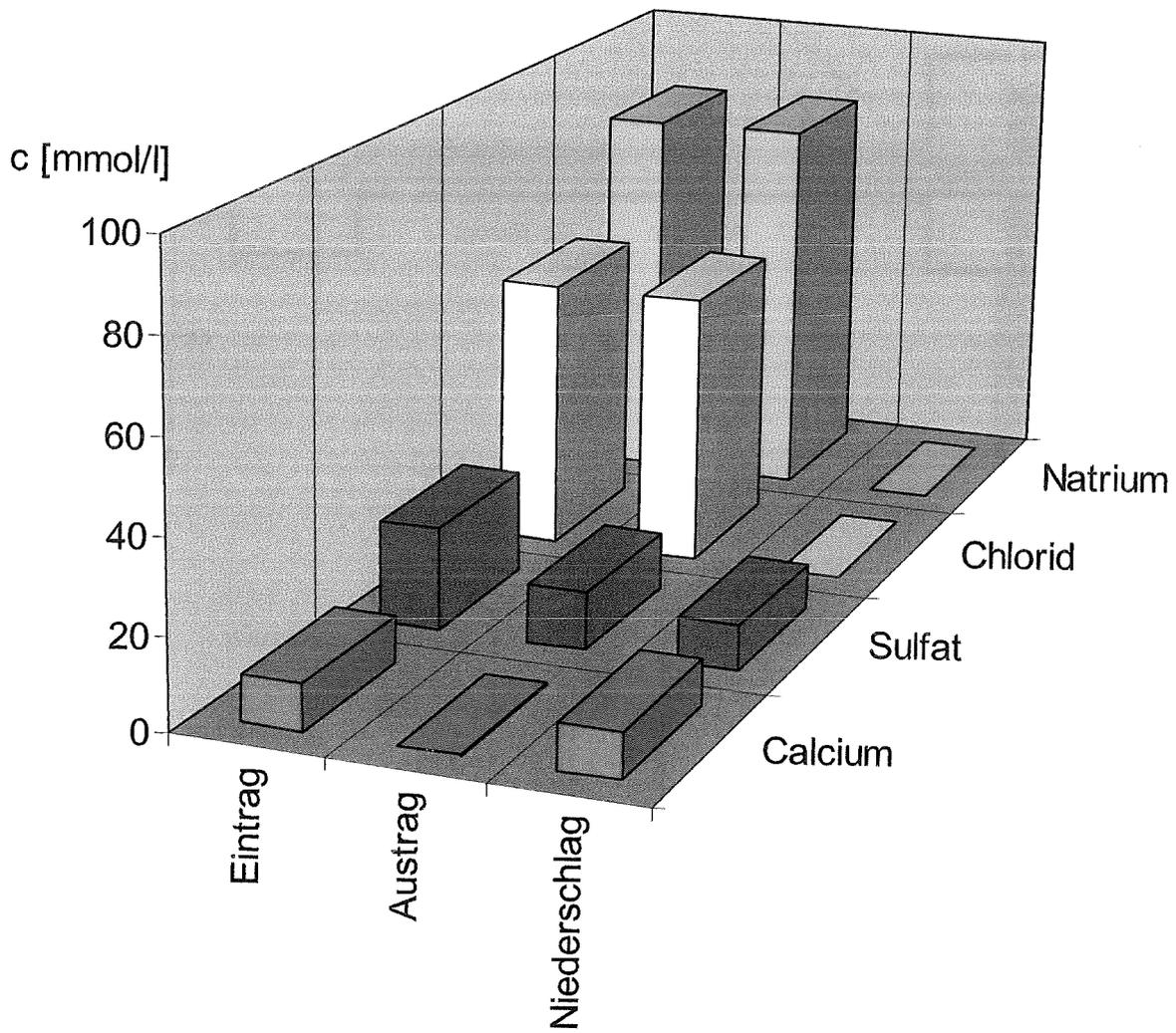


Abb. 35: Vorabscheidung von CaSO_4 ,
 Betriebsbedingungen: $p=500$ bar, $T=150^\circ\text{C}$

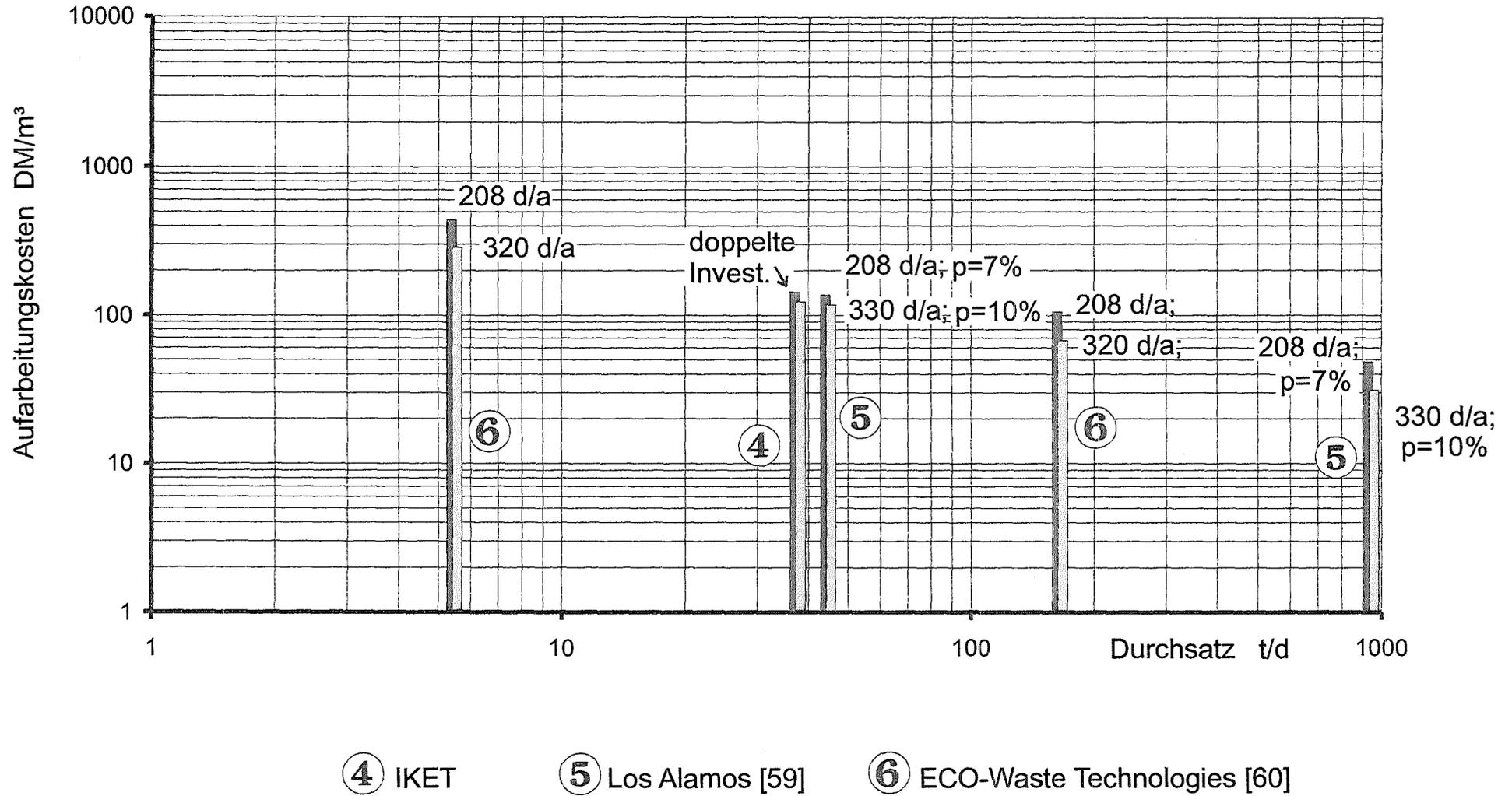


Abb. 36: Aufarbeitungskosten als Funktion der Anlagenkapazität

11. Tabellen

- Tab. 1: SCWO-Reaktorkonzepte aus der Literatur in chronologischer Reihenfolge
- Tab. 2: FZK-Reaktorkonzepte in chronologischer Reihenfolge
- Tab. 3: Schadstoffe in einem Bodenwaschwasser
- Tab. 4: In SUWOX 1 untersuchte Werkstoffe und Beschichtungen [42]
- Tab. 5: Ergebnisse der beschichteten Proben [42]
- Tab. 6: Versuchsergebnisse, $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, [52]
- Tab. 7: Vergleich physikalischer Größen [4, 63]
- Tab. 8: Salzdurchsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in SUWOX 4
- Tab. 9: Versuchsergebnisse mit Toluol in SUWOX 4
- Tab. 10: Sickerwasser-Inhaltsstoffe einer Hausmülldeponie
- Tab. 11: Versuchsergebnisse in SUWOX 4 mit Sickerwasser Tab. 10
- Tab. 12: Versuchsergebnisse, Sickerwasser Tab. 10, aus [20]
- Tab. 13: Sickerwasser-Inhaltsstoffe einer Sondermülldeponie
- Tab. 14: Versuchsergebnisse, Sickerwasser Tab. 13, aus [20]
- Tab. 15: Versuchsergebnisse, thermische Vorabscheidung von CaSO_4
(siehe Abb. 35)
- Tab. 16: Betriebsdaten und ökonomische Daten verschiedener SCWO-Anlagen

Jahr	Lit.	Reaktortyp	Entwickler
1981	[45]	Rohr-Reaktor	University of California, Berkely
1982	[1]	Behälter-Reaktor	Modar Inc.
1984	[15]	Behälter-Reaktor und Zyklon	Modar Inc.
1987	[14] [23]	Zonenbehälter Behälter-Reaktor (1+2 Reaktor)	Cecos Int. Inc., Modar Inc. Modar Inc.
1988	[25]	Behälter (Microgravity Solid Separation + Filter des Abstroms)	Modar Inc.
1989	[17] [24]	Zonenbehälter Kombination: Rohr-Reaktor, Zyklon, Behälter-Reaktor	Modar Inc. Modar Inc., Cecos Int. Inc.
1991	[29] [46]	Behälter-Reaktor Wendelrohr-Reaktor in Sandbad-Thermostat	Modar Inc. MIT Cambridge, MA
1992	[26] [27] [28] [30] [31]	Zonenbehälter Zonenbehälter Zonenbehälter Behälter-Reaktor Zirconiumoxid beschichteter Reaktorbehälter	ABB Lummus Crest Inc. ABB Lummus Crest Inc. ABB Lummus Crest Inc., Modar Inc. Modar Inc. Modar Inc.
1993	[18] [14]	Behälter mit Querstromfilter Rohr-Reaktor (langgestreckt)	University of Texas, Austin Modell Dev. Corp.
1994	[32] [36]	Behälter-Reaktor Transpiring Wall Reactor, Poröse Wand	Modar Inc. McGuiness
1995	[37] [22] [33]	Transpiring Wall Reactor, Poröse Wand Wendelrohr-Reaktor, EWT; einzige industrielle Anwendung Behälter-Reaktor	Summit Research Corp. ECO Waste Techn. Forster Wheeler, Gen. Corp. Aerojet, Sandia N. L.
1996	[34] [38]	Internal Platelet Reactor, Pat. Transpiring Wall Reactor, Poröse Wand, Pat.	Forster Wheeler, Dev. Corp. FZK-ITC/CPV
1997	[35]	Transpiring Wall Platelet Reactor, durchlässige Wand mit geätzten Strömungskanälen	Gen. Corp. Aerojet, Sandia Nat. Lab., Forster Wheeler

Tab. 1: SCWO-Reaktorkonzepte aus der Literatur in chronologischer Reihenfolge

Tab. 2a: FZK-IKET - Reaktorkonzepte:

Jahr	Reaktortyp	Literatur
1991		
1992	Behälter-Reaktor, SUWOX 1	[39, 42]
1993		
1993	Behälter-Reaktor mit Einsätzen aus Al ₂ O ₃ -Keramik, SUWOX 2	
1994		
1995	Koaxialer Doppelrohr-Reaktor, horizontale Anordnung, SUWOX 3	[10, 12, 52, 53, 54, 55]
1996		
1996		
1997	Koaxialer Doppelrohr-Reaktor, vertikale Anordnung, SUWOX 4	[20, 52, 62]
1998		

Tab. 2b: In Zusammenarbeit mit anderen Instituten entwickelte Reaktorkonzepte:

1992	Wendelrohr-Reaktor, Sandbad-Thermostat, Pilotanlage, ITC-CPV	[38, 49, 50, 51]
1993		
1995	Konzentrischer Doppelwand-Reaktor für Korrosionsuntersuchungen, CORRWOX, IMF-III	[61]
1996		

Tab. 2: FZK-Reaktorkonzepte in chronologischer Reihenfolge

OECOTEC Hochdruckbodenwaschanlage 2000

Reinigungsleistung am Einsatzort ehem. MRW Gelände Düsseldorf Lierenfeld

Analysedaten (Petrolab) aus 18.984 t, Mai / Juni 1989

83

Schadstoffart	Geforderter Grenzwert mg/kg	Ungewaschener Boden			Gewaschener Boden		
		Mindestwert mg/kg	Durchschnitts- wert mg/kg	Maximalwert mg/kg	Mindestwert mg/kg	Durchschnitts- wert mg/kg	Maximalwert mg/kg
Mineralöl- kohlenwasserstoffe	< 1.000	1.230	2.100	9.040	110	440	980
Polyaromatische Kohlenwasserstoffe	< 10	6,8	14,5	56,3	1,7	6,8	8,2
Benzol, Toluol, Xylol	< 3,5		2,8			< 0,6	
Chlorierte Kohlenwasserstoffe	< 0,1	85	113	130	< 0,006	0,009	0,087



untersuchter Schadstoff
mit 35 Gew.-% Feststoffanteil

SCWO-Bedingungen:
p = 242 bar, T = 382 °C
Oxidationsmittel: Luft

Tab. 3: Schadstoffe in einem Bodenwaschwasser

Unbeschichtete Proben			Beschichtete Inconel 600-Proben	
Handelsbezeichnung	Werkstoff Nr.	Probenplatz Nr.	Beschichtung	Probenplatz Nr.
Incoloy 800	1.4876	2	Al	15+17
Inconel 690	2.4642	16	Al(CVD)	25
Inconel 600	2.4816	18	TiN(CVD)	19
Cronifer 1925 h Mo	1.4529	26	Ti(C,N) (CVD)	21
Sanicro 28	1.4563	10	Ti(C,N)	23
Nicrofer 3127 h Mo	1.4562	3		
Incoloy 825	2.4858	8		
Inconel 718	2.4668	28		
Nicrofer 5923 h Mo	2.4605	20		
Inconel 625	2.4856	22		
Tikrutan 0.12% Pd		6		
Hafnium	2.6400	14		
Tantal		1		
Zirkonium (Zr 702)		30		
Zircaloy-4		32		
Cr Ni Stahl V4A	1.4571	7+11		

Tab. 4: In SUWOX 1 untersuchte Werkstoffe und Beschichtungen [42]

Beschichtungsmethode	Schichtmaterial auf Inconel 600	Vor dem Experiment		Nach dem Experiment	
		Schichtdicke [μm]	Haftung auf dem Inconel 600	Schichtdicke [μm]	Haftung auf dem Inconel 600
CVD	TiN	12 - 14	gut	12 - 14	nur teilweise
CVD	Ti(C,N)	18 - 24	nur teilweise	18 - 28	keine
CVD	Ti(C,N) + Al ₂ O ₃	6 - 10	schlecht	6 - 10	schlecht
CVD	Al	18 - 20	schlecht	28 - 36	teilweise
Hot-Dip	Al	15 - 20	sehr gut	15 - 60	sehr gut

Tab. 5: Ergebnisse der beschichteten Proben [42]

	SUWOX 3-facility					SUWOX 4-facility		
Operating Conditions								
p [bar]	400	400	400	250	400	400	400	400
T [°C]	420	420	300	400	460	420	420	420
$\dot{m}_{\text{reacting solution}}$ [g/h]	204	206	204	205	252	1386	1001	1001
CH ₂ Cl ₂ [g/h]	1,68	1,62	1,63	1,87	1,31	12,77	8,41	8,41
O ₂ -stoichiometry	1	2	2	2	27	1	2	12
residence time [s]	38	38	68	13	22	160	224	224
destruction rate [%]		99,98	99,8	99,8	>99,99	99,98	>99,99	>99,99
Analysis: aqueous phase [ppm]								
dichloromethane	n. a.	1	100	100	< 0,01	1	< 0,01	< 0,01
trichloroethane	n. a.	1	n. a.	100	0,01	10	1	1
tetrachloroethene	n. a.	1	n. a.	10	1	1	1	0,1
pentachloroethane	n. a.	< 0,01	n. a.	100	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
hexachloroethane	n. a.	1	n. a.	100	1	10	1	0,1
pH-value	1	0,9	1	0,9	1	1	1	1
Analysis: gas phase [vol%]								
oxygen	19	67	79	66	96	23	62	90
carbon dioxide	45	22	11	19	4	70	37	10
carbon monoxide	27	11	9	15	n. f.	7	0,05	n. f.
hydrogen	9	n. f.	1	0,5	n. f.	n. f.	n. f.	n. f.
Material Balance [%]								
oxygen	98	98	94	97	100	n. a.	n. a.	n. a.
carbon	95	86	40	89	100	n. a.	n. a.	n. a.
chlorine	89	90	93	78	94	93	85	97

Tab. 6: Versuchsergebnisse, CH₂Cl₂ + H₂O₂ + H₂O, [52]
n.f.= not found; n.a. not analyzed

Medium	Dichte	dynamische Viskosität	kinematische Viskosität	volumetrischer Ausdehnungs-koeffizient	thermische Leitfähigkeit	spezifische Wärme	Ra-Zahl
	ρ [kg m ⁻³]	μ [kg m ⁻¹ s ⁻¹]	ν [m ² s ⁻¹]	β [K ⁻¹]	λ [W K ⁻¹ m ⁻¹]	c_p [Ws kg ⁻¹ K ⁻¹]	
Luft							
1 bar, 20 °C	1,188	$18,24 \cdot 10^{-6}$	$15,35 \cdot 10^{-6}$	$3,421 \cdot 10^{-3}$	0,02569	$1,007 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^8$
Wasser							
1 bar, 20 °C	998,2	$1002 \cdot 10^{-6}$	$1,004 \cdot 10^{-6}$	$0,2068 \cdot 10^{-3}$	0,5985	$4,184 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^7$
überkrit. Fluid							
400 bar, 420 °C	423,7	$51,27 \cdot 10^{-6}$	$0,121 \cdot 10^{-6}$	$13,70 \cdot 10^{-3}$	0,3449	$12,07 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^{13}$
450 bar, 500 °C	215,8	$37,56 \cdot 10^{-6}$	$0,174 \cdot 10^{-6}$	$6,479 \cdot 10^{-3}$	0,1762	$6,672 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^{12}$
500 bar, 420 °C	515,2	$61,14 \cdot 10^{-6}$	$0,119 \cdot 10^{-6}$	$6,663 \cdot 10^{-3}$	0,4049	$7,882 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^{12}$

Tab. 7: Vergleich physikalischer Größen, [4, 63]

	1 % NaCl	10 % NaCl	13 % NaCl + H ₂ O ₂	10 % NaCl + H ₂ O ₂ + CH ₂ Cl ₂	NaCl + Na ₂ SO ₄	NaCl + Na ₂ SO ₄
Betriebsbedingungen						
p [bar]	401	400	400	402	400	481
T [°C]	423	420	421	423	421	422
O ₂ -Stöchiometrie	---	---	---	2	---	---
Eintrag [g/h]						
NaCl	10,0	110	111	103	2,32	2,22
Na ₂ SO ₄	---	---	---	---	2,32	2,22
H ₂ O ₂	---	---	6,26	13,0	---	---
CH ₂ Cl ₂	---	---	---	5,6	---	---
Austrag [g/h]						
NaCl	10,3	109	111	108	2,35	2,28
Na ₂ SO ₄	---	---	---	---	1,30	2,25
CH ₂ Cl ₂	---	---	---	2 * 10 ⁻³	---	---
Bilanzen						
Stoffumsatz [%]	---	---	---	99,96	---	---
WfR NaCl [%]	103	99,1	100	105	101	103
WfR Na ₂ SO ₄ [%]	---	---	---	---	56,0	101

Tab. 8: Salzdurchsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in SUWOX 4

Schadstoff	Schadstoffmenge		Betriebsbedingungen				Abbau	Nebenprodukte
	mg/l	mmol/l	O ₂ - Stöchiometrie	p [bar]	T [°C]	Verweilzeit	Abbau [%]	Nebenprodukte
Toluol	160	1,74	17,2	500	425	8,6 min	99,99	kein CO, CH ₄
Toluol	301	3,27	10,5	500	423	2,9 min	99,99	kein CO, CH ₄

Tab. 9: Versuchsergebnisse mit Toluol in SUWOX 4

Schwankungsbreiten	
DOC [mg/l]	360 - 660
Anionen [mg/l]	
Chlorid	1160 - 2250
Nitrat	100 - 150
Sulfat	2440 - 2570
Kationen [mg/l]	
Natrium	1790 - 2000
Kalium	1210 - 1400
Calcium	300 - 350
Magnesium	490 - 520
Silicium	ca. 18
Eisen	0,1 - 1,3
Aluminium, Nickel, Chrom, Mangan	Summe: ca. 2,2

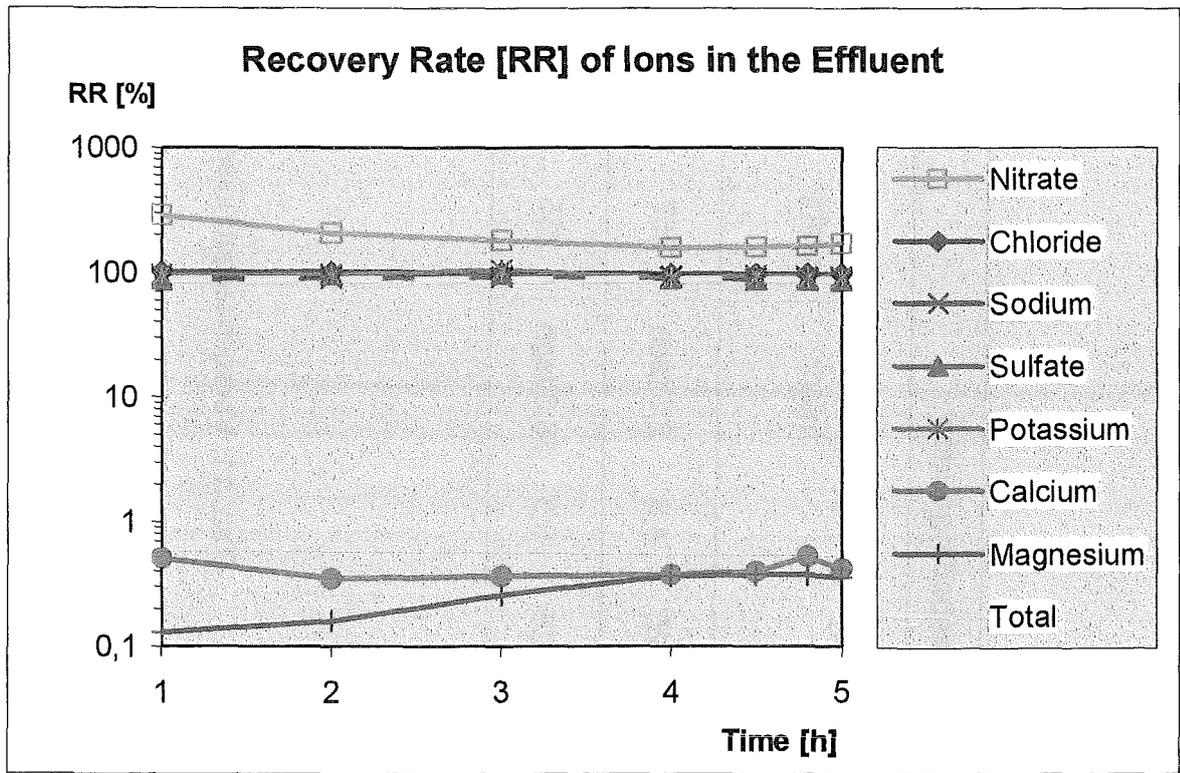
Tab. 10: Sickerwasser-Inhaltsstoffe einer Hausmülldeponie

Versuch	Betriebsbedingungen				Eintrag			Austrag			Bilanzen		
	p [bar]	T [°C]	t [min]	O ₂ -Stöchiometrie	DOC [mg/h]	Chlorid [mg/h]	Sulfat [mg/h]	DOC [mg/h]	Chlorid [mg/h]	Sulfat [mg/h]	Stoffumsatz [%]	WfR Chlorid [%]	WfR Sulfat [%]
1	480 ± 5	425	4,8	2,7 fach	357	1250	2364	25,3	1250	1347	92,90	100	57,0
3	500 ± 5	425	8,5	18,3 fach	235	1104	1267	1,57	1085	1156	99,32	98,4	91,2

Tab. 11: Versuchsergebnisse in SUWOX 4 mit Sickerwasser Tab. 10

Operating conditions	Pressure: 500 bar Temperature: 425°C
Destruction efficiency	Oxidation products (gas phase): CO ₂ , O ₂ , << N ₂ Destruction rate (aqueous phase): > 99.3 %

	Input [mg/l]	Output [%]
Inorganics		
total:	9068	87
<u>compounds:</u>		
- Chloride	2181	98
- Sulfate	2509	91
- Nitrate	138	190
- Calcium	306	0.42
- Magnesium	520	0.29
- Sodium	2008	91
- Potassium	1406	95
DOC	465	0.7



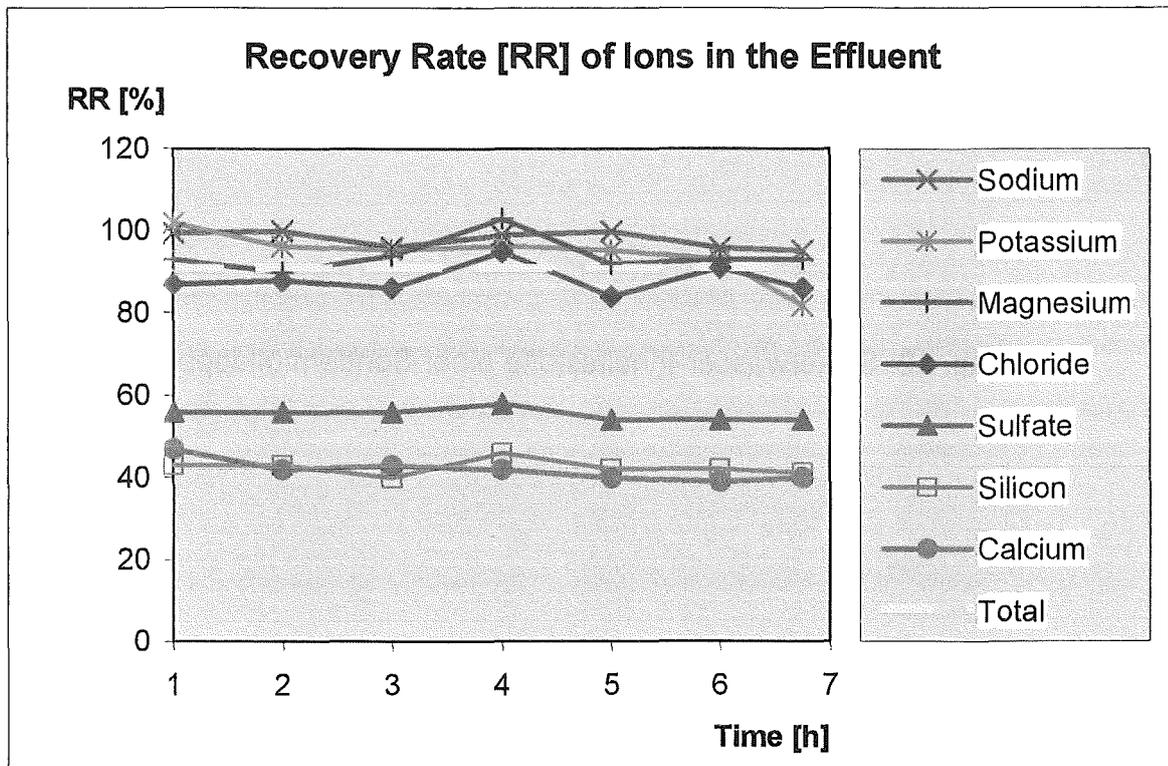
Tab. 12: Versuchsergebnisse, Sickerwasser Tab. 10, aus [20]

Aussehen	orangebraun trüb
Summenparameter	
DOC	6 g/l
CSB	15 g/l
Anorganische Stoffe	
Chlorid	112 g/l
Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Zink	Summe: 10 mg/l
Organische Stoffe	
Aromatische Kohlenwasserstoffe bis C14	71 mg/l
Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe	43 mg/l
Polychlorierte Biphenyle (PCB)	< 6 µg/l
Chlorbenzole	640 µg/l
Chlorphenole	26 mg/l
Chloraniline	3 mg/l
Dioxine / Furane	2 ng/l (TEQ nach NATO)

Tab. 13: Sickerwasser-Inhaltsstoffe einer Sondermülldeponie

Operating conditions	Pressure: 500 bar Temperature: 426°C
Material balance	Oxygen: 100 % Carbon: 105 %
Destruction efficiency	Oxidation products (gas phase): CO ₂ , O ₂ , << N ₂ Destruction rate (aqueous phase): > 99.2 %

	Input [mg/l]	Output [%]
Inorganics		
total:	19822	91
<u>compounds:</u>		
- Chloride	11497	88
- Sulfate	317	55
- Calcium	95.0	42
- Silicon	6.3	42
- Magnesium	35.0	94
- Sodium	5345	98
- Potassium	2520	95
DOC	503	0.8
PCDD/F (TE)	194 [pg/l]	26 [pg/l]



Tab. 14: Versuchsergebnisse, Sickerwasser Tab. 13, aus [20]

Betriebs- bedingungen	Ionen	Eintrag		Austrag		Niederschlag		Wiederfindungsrate
		mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	mg/l	mmol/l	%
<p>p = 250 bar</p> <p>T = 20 ÷ 380°C</p> <p>T_{Fällung} ≈ 320°C</p>	Chlorid	2100	59,23	2077	58,58	23	0,65	98,9
	Sulfat	2140	22,28	1076	11,20	1064	11,08	50,3
	Calcium	404	10,08	5,3	0,13	399	9,96	1,32
	Natrium	1920	83,51	1916	83,34	4	0,17	99,8
<p>p = 500 bar</p> <p>T = 20 ÷ 380°C</p> <p>T_{Fällung} ≈ 150°C</p>	Chlorid	2100	59,23	2099	59,21	1	0,03	99,9
	Sulfat	2140	22,28	1202	12,51	938	9,77	56,2
	Calcium	404	10,08	10,2	0,25	394	9,83	2,25
	Natrium	1920	83,51	1932	84,04	- 12	- 0,52	101

Tab. 15: Versuchsergebnisse, thermische Vorabscheidung von CaSO₄ (siehe Abb. 35)

Quelle	IKET	[59]	[60]
Druck [bar]	500	250 (?)	234 ÷ 275
Temperatur [°C]	400 ÷ 500	400 ÷ 600 (?)	540 ÷ 600
Durchsatz [m³/d]	38	45 / 909	5,5 / 163
Sachadstoffkonzentration [Gew.-%]	5 (Heizöläquivalent)	11	10 ÷ 15
Jährliche Vollasttage [d]	208	330	320
Investitionen [TDM]	1200 (2400)	5650 / 36700	
Abschreibung [a]	10	10	
Zins [%]	7	12	
Personalkosten [TDM]	500	640 / 960	
Aufarbeitungskosten [DM/m³]	134 (158)	122 / 31	285 / 68

Tab. 16: Betriebsdaten und ökonomische Daten verschiedener SCWO-Anlagen

12. Abkürzungen

- IKET: Institut für Kern- und Energietechnik;
vormals Institut für Angewandte Thermo- und Fluidodynamik (IATF)
- ITC-CPV: Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren;
vormals Institut für Heiße Chemie (IHCH)
- IMF-III: Institut für Materialforschung, Werkstoff-Prozeßtechnik
- CKW: Chlorierte Kohlenwasserstoffe
- CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf
- DK: Dielektrizitätskonstante
- DOC: gelöster organischer Kohlenstoff
- PAK: polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
- PCB: polychlorierte Biphenyle
- PCDD/F: polychlorierte Dibenzodioxine und -furane
- TEQ: Toxizitätsäquivalent nach NATO
- WFR: Wiederfindungsrate, berechnet nach: $\frac{\dot{m}(\text{Austrag})}{\dot{m}(\text{Eintrag})} * 100 \%$