



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6981

**Zersetzung eines biologisch
nicht abbaubaren Abwassers
aus der Biozidproduktion mit
dem SUWOX-Verfahren**
**Entwicklung eines technischen
Prozesses in überkritischem
Wasser**

H. Schmid, S. Baur

Institut für Kern- und Energietechnik

A. Krämer, J. Gerber

Wehrle-Werk AG, Emmendingen

März 2004

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6981

Zersetzung eines biologisch nicht abbaubaren
Abwassers aus der Biozidproduktion mit dem
SUWOX-Verfahren

Entwicklung eines technischen Prozesses
in überkritischem Wasser

Hans Schmidt, Sabine Baur
Institut für Kern- und Energietechnik

Alexander Krämer, Jürgen Gerber
Wehrle-Werk AG, Emmendingen

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2004

Impressum der Print-Ausgabe:

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

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

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Das Potenzial der Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser liegt in der vollständigen Stoffumwandlung (Totalabbau) schwer abbaubarer, anthropogener Abfallstoffe. Die Hemmnisse bei der technischen Anwendung liegen in einem hoch korrosiven Reaktionsmedium und im Ausfällen von Salzen. Das Konzept des SUWOX-Verfahrens beruht auf einem, den jeweiligen Inhaltsstoffen angepassten, korrosionsbeständigen Doppelwandreaktor und einem Betriebsdruck von 70 MPa, um hohe Fluidichten und dadurch hohe Salzlöslichkeiten zu erzielen. Das Verfahren wurde in externen Evaluierungen positiv bewertet.

Es wird über Arbeiten berichtet, die im Rahmen einer BMBF-geförderten Industriekooperation^{*)} über einen Zeitraum von drei Jahren mit dem Ziel durchgeführt wurden, das SUWOX-Verfahren zur industriellen Anwendungsreife zu entwickeln. Nach dem Nachweis der erfolgreichen Schadstoffzersetzung industrieller Abwässer konzentrierten sich die Arbeiten auf die Entwicklung einer anwendungsorientierten Anlage sowie auf eine wirtschaftliche Oxidationsmittelversorgung.

Es wird über die verfolgten Konzeptionen, deren Entwicklungsschritte und Ergebnisse berichtet. Basierend auf diesen Ergebnissen ist eine Technikumanlage entwickelt worden, die als Vorstufe einer industriellen Pilotanlage zur Entsorgung eines Biozid-Abwassers anzusehen ist.

^{*)} Das diesem Bericht zugrunde liegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung unter dem Förderkennzeichen 02WA0030 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Destruction of not bio-degradable waste water from the production of biocides using the SUWOX process – Development of a technical process in supercritical water

Abstract

The potential of decomposing pollutants in supercritical water lies in the complete conversion (total destruction) of persistent, anthropogenic waste materials. The obstacles in the technical application are due to the highly corrosive reaction medium and the precipitation of salts. The concept of the SUWOX-facility is based on a corrosion-resistant double wall reactor the material of which is adapted to the respective compounds of the waste water, and a system pressure of 70 MPa to obtain high fluid densities which lead to high salt solubilities. The process was assessed positively in external evaluations.

The report deals with investigations carried out within the scope of an industrial cooperation over a period of three years sponsored by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF)^{*)}. The aim is the development of the SUWOX process into an industrial application scale. After the proof of the successful destruction of pollutants in industrial waste water the investigations concentrated on the development of an application-oriented plant as well as on an economic oxidant supply.

It is reported about the conceptions investigated, the steps of development and the results obtained. Based on these results a technological plant has been developed and constructed, which is to be regarded as the preliminary stage of an industrial pilot plant for the disposal of waste water containing biocides.

^{*)} see previous page

INHALTSVERZEICHNIS

| | | |
|-----|---|----|
| 1 | Einleitung und Stand der Technik | 1 |
| 2 | Das SUWOX-Verfahren..... | 3 |
| 3 | Zusammenarbeit mit externen Partnern..... | 5 |
| 3.1 | Erstellung einer 70 MPa-Sauerstoffversorgung | 5 |
| 3.2 | Oxidkeramische Werkstoffe als Reaktionsbehälterwerkstoff | 5 |
| 3.3 | Nickelbasislegierungen als Reaktionsbehälterwerkstoff | 6 |
| 4 | Zusammenarbeit mit internen Partnern..... | 7 |
| 5 | Versuche mit industriellen Abwässern | 8 |
| 6 | Entwicklungsschritte | 10 |
| 6.1 | Verfahrensprinzip: Kaltes Mischen, Aufheizen im Reaktor | 10 |
| 6.2 | Verfahrensprinzip: Aufheizen der Prozessströme, heißes Mischen im Reaktor | 13 |
| 6.3 | SUWOX-Verfahren für eine technische Anlage | 14 |
| 7 | Oxidationsmittel | 15 |
| 7.1 | Wasserstoffperoxid | 15 |
| 7.2 | Gasförmiger Sauerstoff | 16 |
| 8 | Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse | 18 |
| 9 | Folgerungen | 20 |
| 10 | Literatur | 22 |
| 11 | Abbildungen | 26 |
| 12 | Tabellen | 44 |
| 13 | Abkürzungen | 51 |

1 Einleitung und Stand der Technik

Bei der Zersetzung von umweltschädlichen Schadstoffen in überkritischem Wasser (Super-critical Water Oxidation = SCWO) sind drei Medien beteiligt: Schadstoff, Sauerstoff und Wasser [1]. Das überkritische Fluid Wasser übt dabei 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]. Durch das Fehlen transporthemmender Grenzflächen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten groß, und es werden hohe Konversionsraten innerhalb eines kleinen Volumens eines geschlossenen Systems erzielt [3].

Bei der Schadstoffzersetzung in SCWO-Prozessen liegen die in der Literatur berichteten Untersuchungen im Druck- und Temperaturbereich von $p > 25$ MPa und $T = 400 - 600$ °C. Viele organische Verbindungen enthalten jedoch Heteroatome, wie z. B. Chlor sowie 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 Medium [4]. Eine vorstellbare Neutralisation der Säuren im Prozess führt zur Bildung von Salzen. Diese Salze fallen zusammen mit den Salzen, die in der Regel in den industriellen und kommunalen Schadstoffströmen gelöst enthalten sind, aus dem überkritischen Wasser aus und führen zum Verstopfen der Anlagen [5]. Trotz des hohen Potenzials 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 kann man von bekannten Werkstoffen mit hoher mechanischer Festigkeit und gutem Korrosionsverhalten, wie beispielsweise der technisch häufig eingesetzten Nickel-Basis-Legierung Alloy 625, ausgehen [6]. Eine Alternative bietet die in eigenen Versuchen erfolgreich eingesetzte Al_2O_3 -Keramik als Reaktionsbehälterwerkstoff, wodurch das werkstoffkundliche Interesse auf oxidkeramische Werkstoffe und deren gute chemische Beständigkeit gelenkt wird [7]. Die Verwendung von Al_2O_3 -Keramik macht jedoch die Trennung von Druck- und Reaktionsbehälter erforderlich.

Zur Handhabung der bei überkritischen Bedingungen ausfallenden Salze werden verschiedene Verfahrensvorschläge gemacht. Diese reichen von der Entfernung der Salzablagerungen mit Molchkonzepten [8], über das gezielte Abscheiden in speziellen Anlagenteilen [9] oder den Versuch des Salzaustrages in fester Form mittels Zyklonabscheidern [10] bis hin zum flüssigen Austrag in Form einer konzentrierten Salzlösung [11]. Auch wurde der Gedanke verfolgt, die Salze durch Mikrofiltration während des SCWO-Prozesses abzutrennen [12]. Ein anderer Vorschlag geht davon aus, die in den Schadstofflösungen enthaltenen Salze durch bipolare Membranen vor dem Eintritt in den SCWO-Prozess abzutrennen [13]. Alle diese Vorschläge führten jedoch bisher nicht zu einer im technischen Maßstab einsetzbaren Verfahrensweise.

In den USA wurde von 1994 bis 1999 eine kommerzielle Anlage von Huntsman Corp., Austin, Texas betrieben. Sie diente zur Oxidation von petrochemischen Abwasserströmen. Diese Ströme enthalten weder korrosive noch salzbildende Stoffe. Das dort verfolgte Konzept des

Rohrreaktors ist technisch nicht in der Lage, diese zu bearbeiten. Diese Rohrtechnologie, mit der derartige Abwasserströme nicht behandelbar sind, wird heute von Chematur Engineering AB in Schweden vertrieben [14].

Anfang der 90er Jahre wurde am Institut für Chemische Technologie der Fraunhofer-Gesellschaft in Berghausen ein ähnlicher Rohrreaktor zu Forschungszwecken betrieben. Auch dieses Vorhaben, das auf dem Kenntnisstand der Modell Development Corp. aufbaute, scheiterte an dem Korrosions- und Salzproblem.

Das Verhindern von Niederschlägen durch einen Wasserfilm an einer porösen Reaktorinnenwand ('Permeable-Wand-Konzepte') wurde in den USA vorgeschlagen [15], [16]. Ein derartiges Konzept wird im FZK/ITC-CPV experimentell untersucht [17].

Daneben können noch drei weitere Stellen angegeben werden, an denen zur Zeit auf dem Gebiet der überkritischen Wasseroxidation mit unterschiedlichen Zielsetzungen gearbeitet wird. In Europa ist dies die Firma Chematur Engineering AB in Karlskoga, Schweden [18], [19], [20] sowie die Firma DaimlerChrysler AG in Stuttgart [21]. Die dritte Stelle ist die Firma Hydro Processing in Austin, Texas, USA [22].

2 Das SUWOX-Verfahren

Das im Labormaßstab entwickelte SUWOX-Verfahren (Superkritische Wasseroxidation) eröffnet die Möglichkeit, die beiden Probleme Korrosion und Salzausfällungen durch verfahrenstechnische Maßnahmen zu überwinden. Über einen Zeitraum von drei Jahren förderte das BMBF ein Kooperationsvorhaben zwischen dem Institut für Kern- und Energietechnik (IKET) der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH und der Wehrle-Werk AG, Emmendingen mit dem Ziel, gemeinsam das im IKET entwickelte Verfahren zur Marktreife weiter zu führen [23].

Bezüglich der Lösung des Korrosionsproblems wird das Konstruktionsprinzip der Teilung in Funktionsräume angewendet [24]. Dabei werden in einer konzentrischen Anordnung Druck und Temperatur durch einen äußeren Behälter aufgenommen. Den Aufbau des Reaktors zeigt Abb. 1 schematisch. Der Behälterwerkstoff besteht aus einem kommerziellen warmfesten Edelstahl. Der Einschluss der SCWO-Reaktion erfolgt in einem inneren korrosionsfesten undurchlässigen (nicht porösen) Reaktionsrohr, das je nach Art des Abwassers aus unterschiedlichen Werkstoffen besteht. Zwischen der Innenwand des Druckbehälters und der Außenwand des Reaktionsbehälters besteht ein enger, ringförmiger Kanal, der mit Wasser durchströmt ist und die Kopplung bezüglich Druck und Temperatur zwischen Innen- und Außenbehälter herstellt.

Die beiden Prozessströme (Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom) werden auf Systemdruck gepumpt und unmittelbar vor dem Eintritt in den Reaktor gemischt. Sie bilden den zentralen vertikalen Reaktionsstrom im Inneren des Reaktionsbehälters, der im unteren Teil durch einen korrosionsbeständig ummantelten elektrischen Widerstandsheizer auf Reaktionstemperatur gebracht wird. Der Temperaturverlauf in der anschließenden Reaktionszone kann durch elektrische Widerstandsheizer, die auf dem äußeren Druckrohr aufgebracht sind, eingestellt werden (siehe Abb. 2). Die Schadstoffersetzung findet also innerhalb einer temperaturgeregelten, vertikalen Reaktionszone unter korrosionsfestem Einschluss statt [25]. Das Prozesswasser verlässt den Reaktor gemeinsam mit dem Koppelmedium durch einen horizontal angeordneten korrosionsbeständigen Doppelrohr-Wärmetauscher, in dem die Abkühlung auf unterkritische Temperatur und somit Phasenzersetz erfolgt. Anschließend wird die Entspannung der zweiphasigen Mischung auf Umgebungsdruck vorgenommen.

Der zweite Problemkreis im SCWO-Prozess, das Ausfallen von Salzen unter überkritischen Bedingungen, wird durch eine verfahrenstechnische Maßnahme, nämlich der Steigerung des Systemdruckes gelöst. Die kritische Kurve für das System $H_2O-NaCl$ in Abhängigkeit von Temperatur und Salzkonzentration zeigt Abb. 3, schematisch nach [26]. In diesem Diagramm tritt der Druck als Parameter auf. Entlang der kritischen Linie treten Isobaren als parabelförmige Grenzlinien auf. Unterhalb dieser Grenzlinien befinden sich Gebiete homogener Salzlösungen. Oberhalb treten Mehrphasengebiete auf, in denen es zum Ausfallen von Salz kommt. Dies bedeutet, dass bei einer gegebenen Temperatur durch Druckerhöhung, d. h. Steigerung der Dichte, das Ausfallen des Salzes verhindert werden kann.

Tabelle 1 zeigt eigene Versuche mit Salzlösungen unterschiedlicher Zusammensetzung. Angegeben sind die Betriebsbedingungen (Druck, Temperatur und O_2 -Stöchiometrie), die

ein- und austretenden Massenströme an Salzen (NaCl und Na_2SO_4), sowie dem Schadstoff Dichlormethan (CH_2Cl_2) und dem eintretenden Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid. Die Wiederfindungsrate gibt hierbei den prozentualen Anteil der durch den überkritischen Prozess geschleusten Salze an. Die Differenz der Wiederfindungsrate zu 100 % ist die Menge an Salz, die in der Anlage ausfällt. Der Abbaugrad bezeichnet den prozentualen Abbau der Schadstoffkomponente Dichlormethan durch Oxidation. Die O_2 -Stöchiometrie beschreibt das tatsächlich vorhandene Sauerstoffangebot im Verhältnis zur theoretisch benötigten Sauerstoffmenge für die Totaloxidation des Schadstoffs.

Bei $p = 40 \text{ MPa}$ und $T = 420 \text{ °C}$ werden NaCl -Konzentrationen von 10 Gew.-% in Lösung gehalten und gleichzeitig wird eine vollständige Stoffzersetzung von Dichlormethan erzielt (Abbaugrad: 99,96 %). Bei Anwesenheit einer zweiten Salzkomponente, Na_2SO_4 , reicht der Systemdruck von 40 MPa bei einer Temperatur von 421 °C nicht aus, um das Natriumsulfat vollständig in Lösung zu halten. Die Wiederfindungsrate beträgt nur 56 %, d. h. 44 % des Gehaltes an Na_2SO_4 sind in der Anlage ausgefallen. Eine Steigerung des Systemdruckes auf $p = 48 \text{ MPa}$, d. h. eine Dichtesteigerung von $\rho_{40} = 0,42 \text{ g/cm}^3$ auf $\rho_{48} = 0,50 \text{ g/cm}^3$ ist notwendig, um beide Salze in Lösung zu halten [27].

Der Ansatz, Salze in gelöster Form durch den überkritischen Prozess zu schleusen, erfordert also 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 Betriebswerte der bisher üblichen SCWO-Bedingungen ($T > p$) verlassen werden.

Bei der Durchführung des Kooperationsvorhabens bestand die erste Aufgabenstellung darin, die bestehende, vom TÜV abgenommene Laboranlage an die technischen und wirtschaftlichen Erfordernisse realer Abwässer anzupassen. Mit ausgewählten Abwässern aus der Fotochemikalienentsorgung, sowie aus den Industriezweigen der Biozid-, Wasserlack- und Pharmaproduktion wurden Versuche mit dem Ziel durchgeführt, die Behandelbarkeit realer industrieller Abwässer im SUWOX-Prozess nachzuweisen.

Der zweite Schritt war in Konzeption und Entwicklung darauf ausgerichtet, das Verfahren im Hinblick auf die technische Anwendung zur Aufarbeitung eines realen Produktionsabwassers zu ertüchtigen und mit Untersuchungen bezüglich Sauerstoffbedarf und Verweilzeit zu gesteigerter Wirtschaftlichkeit zu führen.

In einem dritten Schritt wurden die in der Verfahrensentwicklung gewonnenen Erfahrungen und Erkenntnisse mit dem Bau und Betrieb einer Technikumanlage umgesetzt und eine 70 MPa-Sauerstoff-Versorgung in den Prozess integriert. Die in dieser Anlage gewonnenen Ergebnisse sind bezüglich Verfahrensführung, Reaktionsbehälterkonzept, Betriebsmitteleinsatz, Betriebsverhalten und Abbaugrad als Vorstufe für eine technische Anlage im Pilotmaßstab zu sehen.

In vorangegangenen eigenen Arbeiten im FZK/IKET konnten mit dem SUWOX-Verfahren mehr als tausend Stunden Betriebserfahrung mit hoch korrosiven Modellsubstanzen und salzhaltigen Lösungen gewonnen und wesentliche Voraussetzungen zur Entwicklung und Umsetzung des Verfahrens erarbeitet werden [28].

3 Zusammenarbeit mit externen Partnern

Die externe Zusammenarbeit erstreckt sich auf die Themenbereiche Oxidationsmittel Sauerstoff, oxidkeramische Werkstoffe als Reaktionsbehälterwerkstoff für saure Prozesslösungen sowie auf den Einsatz von Nickelbasislegierungen als Reaktionsbehälterwerkstoff für basische Prozesslösungen.

3.1 Erstellung einer 70 MPa-Sauerstoffversorgung

Von erheblicher Konsequenz auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens sind die Kosten für das Oxidationsmittel, wie in [23] diskutiert wird. Es zeigt sich, dass bei geringem Sauerstoffbedarf der Einsatz von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffträger aus ökonomischer Sicht sinnvoll ist. Der wirtschaftliche Einsatz bei gesteigertem Oxidationsmittelbedarf in technischen Anlagen erfordert jedoch die Bereitstellung von molekularem Sauerstoff. Durch das Verfahrensziel, die in den Aufarbeitungswässern enthaltenen Salze in Lösung zu halten, werden hohe Fluidichten und somit Systemdrücke von 70 MPa notwendig.

Mit der Planung, 70 MPa-Sauerstoff in den SUWOX-Prozess zu integrieren, wurde technisches Neuland betreten. Das Bereitstellen von Gasen (Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase) in 30 MPa-Stahlflaschen ist Stand der Technik, dagegen ist die Erzeugung von 70 MPa Sauerstoff nicht Stand der Technik. Um diese Druckstufe dennoch zu erreichen, wurde zwischen der Forschungszentrum Karlsruhe GmbH und der MESSER Griesheim GmbH ein Entwicklungsprojekt vereinbart, das die Herstellung und Lieferung, sowie die Montage und die Inbetriebnahme einer 70 MPa Sauerstoff Hochdruckanlage für das SUWOX-Technikum des IKET umfasst.

Für den angestrebten Druckbereich sind keine Zulassungen für Baugruppen, Apparate, Armaturen, Rohrleitungen usw. seitens der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM, Berlin) vorhanden. Insofern kann die 70 MPa-O₂-Technik gemäß der BGV B7 Sauerstoff nur dann betrieben werden, wenn bauliche und organisatorische Maßnahmen die erforderliche Sicherheit gewährleisten. Die Umsetzung dieser Maßnahmen sowie die Planung der Anlage und deren Verzahnung mit dem SUWOX-Prozess verursachten einen erheblichen Zeitaufwand. Gleichwohl konnte die Anlage erfolgreich aufgebaut und getestet sowie die SUWOX-Anlage mit 70 MPa molekularem Sauerstoff erfolgreich betrieben werden [29].

3.2 Oxidkeramische Werkstoffe als Reaktionsbehälterwerkstoff

Bezüglich korrosionsbeständiger Reaktorwerkstoffe bestand eine der Vorarbeiten in der Entwicklung eines oxidkeramischen Reaktors [25]. Diese Entwicklung wurde mit der Modellsubstanz Dichlormethan (CH₂Cl₂) betrieben, bei deren überkritischen Zersetzung ein saurer Prozesswasserstrom anfällt (pH-Werte ≤ 1). Es wurde nachgewiesen, dass mit Al₂O₃-Oxidkeramik als Reaktionsbehälter-Werkstoff diese hoch korrosiven Bedingungen beherrschbar sind.

Von Anbeginn begleitete die FRIATEC Aktiengesellschaft, Mannheim [30] die Verfahrensentwicklung, die sich in den Jahren 2001 und 2002 auf die Entwicklung von Wärmetauschkonzepten aus Al_2O_3 -Keramik ausdehnten.

Die gewonnenen, in Zwischenberichten und einer Meilensteinbewertung des Kooperationsvorhabens dargestellten Ergebnisse weisen die Al_2O_3 -Oxidkeramik als den geeigneten Werkstoff zur Behandlung neutraler bis saurer Abwässer im SUWOX-Prozess aus.

3.3 Nickelbasislegierungen als Reaktionsbehälterwerkstoff

Im Jahr 2002 erfolgte die Untersuchung basischer Abwässer. Sie orientierte sich an der Aufarbeitung eines industriellen Abwassers aus der Biozid-Produktion mit dem SUWOX-Prozess.

Die Behandlung basischer Abwässer macht den Einsatz von Nickelbasislegierungen erforderlich. Bei der Durchführung orientierender Versuche stellte sich Alloy 625 als geeigneter Reaktionsbehälter-Werkstoff heraus. Bei der Verfahrensentwicklung insbesondere bei Fragen der Oberflächenbehandlung und der Schweißbarkeit wirkte die ThyssenKrupp VDM GmbH [31], [32] beratend mit. Mit dem Werkstoff Alloy 625 wurde eine SUWOX-Technikumanlage zur Aufarbeitung basischer Abwässer als Vorstufe einer Pilotanlage realisiert und erfolgreich getestet.

4 Zusammenarbeit mit internen Partnern

Während der Versuche in der SUWOX-Anlage wurden Proben für chemische Analysen entnommen, wobei die entstehenden Gas- und Flüssigphasen getrennt analysiert wurden.

Mittels GC/MS wurde überprüft, ob sich in der wässrigen Probe einzelne, besonders charakteristische organische Substanzen befinden, die auf einen unvollständigen Stoffabbau bzw. Stoffaufbau schließen lassen, zum Beispiel Dioxine oder andere Kondensationsprodukte.

Durch geänderte physikalische Eigenschaften des Wassers im überkritischen Bereich ist die Löslichkeit anorganischer Salze begrenzt. Um Salzausfällungen in der Anlage zu bestimmen wird eine Salzbilanzierung über die Anlage durchgeführt. Die hierzu vorgenommene Anionenbestimmung erfolgte mittels IC, die Kationenbestimmung mittels ICP. Sowohl die Bestimmung der organischen als auch der anorganischen Parameter erfolgte im ITC-CPV.

Zur Bestimmung der in der Anlage abgeschiedenen Feststoffe wurde die Röntgenstrukturanalyse eingesetzt. Mit diesem Verfahren kann auf die kristalline Zusammensetzung von Salzen geschlossen werden. Nicht kristalline Ablagerungen können mit EDX analysiert werden, wodurch das Mengenverhältnis der in einer Probe enthaltenen Atome bestimmbar ist. Diese Analysen wurden im ITC-WGT durchgeführt.

Die Zusammensetzung der Gasprobe wurde mittels GC/WLD bestimmt, um die gasförmigen Reaktionsprodukte auf Restsauerstoff, Kohlendioxid, sowie eventuell entstandene Partialoxida-tionsprodukte (CO, CH₄, H₂) zu untersuchen.

Da sich in einem realen Schadstoff wie einem Industrieabwasser eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe befinden, ist es nicht sinnvoll, den Abbaugrad organischer Stoffe an allen Einzel-substanzen zu betrachten, sondern einen Summenparameter (DOC) dafür heranzuziehen. Dieser beschreibt den aus organischen Verbindungen stammenden Kohlenstoffgehalt der Wasserprobe. Der DOC der Wasserprobe nimmt bei der überkritischen Nassoxidation ab, da der Kohlenstoff aus organischen Verbindungen zu CO₂ oxidiert wird. Über den am Ausgang der Anlage vorhandenen Restgehalt an DOC wird der Abbaugrad bezogen auf den gemessenen DOC-Wert vor Eintritt der organischen Schadstoffe berechnet.

Der Summenparameter CSB gibt die Menge an Sauerstoff an, die für eine Totaloxidation der im Abwasser enthaltenen organischen Stoffe theoretisch notwendig ist (Stöchiometrie = 1).

Die Bestimmung der Gaszusammensetzung und der Summenparameter werden selbst durchgeführt.

Mit dem IMF-III erfolgte Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Werkstoffkunde und Korrosion.

5 Versuche mit industriellen Abwässern

Mit der SUWOX 4-Anlage (Abb. 2) wurden zunächst reale Abwasserströme potenzieller Anwender aus den Industriezweigen Fotochemikalien, Biozid-, Wasserlack- sowie der Pharmaproduktion untersucht, um die Eignung des SUWOX-Prozesses nachzuweisen. Mit dieser Auswahl von Abwässern aus unterschiedlichen Produktionsbereichen namhafter Hersteller wurde der gesamte pH-Wert-Bereich stark basischer bis stark saurer Betriebszustände überstrichen. Des Weiteren sind die Abwässer durch erhebliche Salzbelastungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie durch unterschiedlichen Sauerstoffbedarf zur Schadstoffzersetzung gekennzeichnet (Tabelle 2).

Die unterschiedlichen pH-Werte erfordern Modifikationen in der Werkstoffwahl der Reaktoreinbauten. Für basische Betriebszustände kommen metallische, für saure Betriebsbedingungen keramische Einbauten zur Anwendung. Die ganze Bandbreite wässriger Abfallströme in einer Anlage zu entsorgen, ist also nicht möglich. Vielmehr ist eine jeweilige Anpassung der Reaktorwerkstoffe für basische bzw. für saure Schadstoffströme erforderlich.

Dies gilt in ähnlicher Weise für die Betriebsvariablen. Generell werden hohe Systemdrücke (bis 70 MPa) zur Realisierung hoher Dichten benötigt, um die Salze in Lösung zu halten. Reaktionstemperaturen bis 500 °C sind erforderlich, um besonders stabile Schadstoffe zu oxidieren.

Die Versuche mit dem ersten realen Schadstoff aus der Fotochemikalien-Entsorgung führten mit Abbaugraden von > 99,6 % zu einem positiven Ergebnis. Es traten jedoch Feststoff-Ausfällungen im Prozess auf, die in der technischen Anwendung Betriebsstörungen verursachen können. Dieses Problem konnte mit den vorgenommenen Verfahrensmodifikationen (Druckerhöhung, Salzvorscheidung, unterkritische Voroxidation) nicht gelöst werden [33].

Als zweiter realer Schadstoff wurde ein Abwasser aus der Biozidproduktion zur Langzeitkonservierung technischer Produkte untersucht. In den Versuchen liegen die Abbaugrade der organischen Bestandteile > 99,9 % (bezogen auf DOC); das Biozid wird bis unterhalb der Nachweisgrenze abgebaut und der Zielwert im Abbau der Adsorbierbaren Organischen Halogene (AOX) wird ebenfalls erreicht. Dioxine werden nicht nachgewiesen. Das Abwasser hat einen sehr hohen Salzgehalt und einen stark alkalischen Charakter, durch die Bildung von Mineralsäuren im SCWO-Prozess verschiebt sich der pH-Wert des Prozesswassers ins neutrale bis schwach saure Gebiet [23].

Als drittes wurde ein Abwasser aus der Wasserlackproduktion untersucht, das durch eine geringe Salzbelastung und einen neutralen pH-Wert gekennzeichnet ist. Durch die SCWO-Reaktion verschiebt sich der pH-Wert ins saure Gebiet (pH 2), somit wird der Einsatz von Al_2O_3 als Reaktorwerkstoff erforderlich. Die Versuche zeigten ein sehr positives Ergebnis, es wurden Abbaugrade der organischen Bestandteile > 99,9 % erreicht.

Zuletzt wurde ein Abwasser aus der Pharmaproduktion untersucht. Dieses Wasser ist durch einen sauren pH-Wert und gleichzeitig hohen Salzgehalt gekennzeichnet. Auch bei diesem Abwasser lagen die gemessenen Abbaugrade der organischen Bestandteile > 99,6 %. Das

Prozesswasser erreicht nach der SCWO-Reaktion stark saure pH-Werte ($\text{pH} < 1$). Auch hier wurde Al_2O_3 als Reaktorwerkstoff eingesetzt.

In Tabelle 2 sind die erzielten Ergebnisse der Versuche mit industriellen Abwässern zusammengestellt.

Aus verfahrenstechnischer Sicht scheint die Handhabung des Biozid-Abwassers am besten geeignet, den Prozess in eine technische Anwendung zu führen. Der überstrichene pH-Bereich von alkalisch bis schwach sauer erlaubt die Verwendung von Nickel-Basis-Legierungen als Reaktionsbehältermaterial. Dies bedeutet eine wesentliche Vereinfachung der Fertigung bei größerer konstruktiver Freiheit im Vergleich zum Einsatz von oxidkeramischen Materialien. Zudem wurde der Bedarf und das damit verbundene starke Interesse des Verursachers deutlich. Auf Grund der Ergebnisse mit dem SUWOX-Verfahren äußerte der Biozidhersteller seine Absicht, die Pilotanlage des SUWOX-Verfahrens in eine neue Anlage mit gesteigerter Produktionskapazität zu integrieren. Mit der konkreten industriellen Einsatzmöglichkeit einer Pilotanlage für die Behandlung von Biozid-Abwässern konzentrierten sich die Arbeiten auf diesen Anwendungsfall.

6 Entwicklungsschritte

Die Arbeiten waren zunächst auf das Erreichen zweier Zwischenziele ausgerichtet. Zum einen auf den Betrieb mit einer in den Reaktor integrierten Wärmerückgewinnung, um die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu steigern, zum anderen auf das Erarbeiten von Auslegungsdaten für die industrielle Pilotanlage. Zu diesem Zweck wurde eine auf die industrielle Anwendung ausgerichtete SUWOX 5-Anlage erstellt. Abb. 4 zeigt im Fließschema die Anordnung des SUWOX 5-Reaktors (Technikummaßstab) parallel zum bestehenden SUWOX 4-Reaktor (Labormaßstab). Letzterer wird in der Weiterführung der Arbeit nicht weiter verfolgt. Im Folgenden wird der Gang der Entwicklung beschrieben.

6.1 Verfahrensprinzip: Kaltes Mischen, Aufheizen im Reaktor

Die problematische Handhabung des hochkorrosiven Reaktionsmediums im SCWO-Prozess führte zu der Entwicklung des Doppelwandreaktors mit der Trennung in die Funktionsbereiche eines druck- und temperaturoufnehmenden Außenbehälters und eines die chemische Reaktion einschließenden, korrosionsbeständigen Innenbehälters [25], [33]. Wie das Fließschema in Abb. 4 zeigt, werden Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom beim Eintritt in den Reaktor bei Umgebungstemperatur gemischt. Der gemischte Strom durchströmt den Reaktor von unten nach oben, wird im Kopf des Reaktionsraumes umgelenkt und tritt in ein senkrecht nach unten führendes Ausleitungsrohr ein, das im unteren Drittel des Reaktors in Form eines Rohrwendelwärmetauschers ausgeführt ist (Abb. 5). Das durch den Wärmetauscher strömende Prozessmedium gibt seine Wärme an das in den Reaktor einströmende Gemisch aus Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom ab. Mit einem koaxial im Zentrum angeordneten Heizer wird das Gemisch auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufgeheizt und anschließend die gewünschte Temperaturverteilung des Mediums im Reaktionsraum eingestellt [25].

Nach erfolgreichen Tests im Wasserbetrieb und mit der Modellsubstanz Methanol als Schadstoffsimulat wurde die Durchführung von Versuchen mit realem Abwasser aus der Biozidproduktion aufgenommen. Bei der Durchführung der Versuche mit diesem Wärmetauschkonzept wurden Temperaturdifferenzen von 50 °C zwischen dem austretenden Prozesswasser und dem mit Raumtemperatur eintretenden Schadstoff / Oxidationsmittelgemisch gemessen. Somit konnte die angestrebte Wärmerückgewinnung erfolgreich realisiert werden. Allerdings kam es bei den Versuchen in allen Fällen zu Ablagerungen innerhalb der Aufheizstrecke des gemischten Schadstoff- und Oxidationsmittelstromes. Diese Ausfällungen treten bei dem Betriebsdruck von 70 MPa im Temperaturbereich von 200 bis 300 °C in der Aufheizstrecke auf. Sie liegen also, bezogen auf Wasser, im eindeutig unterkritischen Bereich und sind hinsichtlich des Wissensstandes in der Literatur ein unerwartetes Ergebnis.

Die in begleitenden F+E-Arbeiten durchgeführten Literaturstudien und Experimente hinsichtlich der Salzlöslichkeit bei hohen Drücken führten zu anderen Ergebnissen. In [28] wurde am Beispiel von NaCl gezeigt, dass die Ausfällungen im überkritischen Gebiet auftreten. Mit in [27] durchgeführten Experimenten wurde nachgewiesen, dass durch Steigerung der Fluidichte die Löslichkeit der Salze NaCl und Na₂SO₄ beträchtlich gesteigert werden kann. Bei Betriebsbedingungen von 40 MPa und 420 °C, was einer Fluidichte von 0,42 g/cm³ entspricht, konnte NaCl auch bei Anwesenheit einer CKW-Modellsubstanz (Dichlormethan) und

Sauerstoff in Lösung gehalten und dieses Ergebnis in Versuchen mit einem realen Abwasser bestätigt werden. Allerdings ist davon auszugehen, dass sich in Vielkomponentensystemen das Lösungsverhalten ändern kann. In Untersuchungen mit realen Abwässern wurde dann die Erkenntnis gewonnen, dass bei einem Systemdruck von 70 MPa und einer Reaktionstemperatur von 480 °C, was einer Fluidichte von 0,45 g/cm³ entspricht, vollständige Schadstoffzersetzung ohne Ausfällung der gelösten Salze, auch für das Biozid-Abwasser, erzielt werden kann [33]. Diese Ergebnisse beziehen sich auf Salzausfällungen im überkritischen Gebiet.

Die Ursache für die jetzt im unterkritischen Temperaturbereich beobachteten Ablagerungen müssen in der Vielzahl der im Biozid-Abwasser gelöst vorliegenden Komponenten gesehen werden. Neben hohen Gehalten an Kochsalz von > 200 g/l liegen weitere Ionen, wie z. B. Ammonium und Sulfat im Abwasser vor. Hinzu kommen gelöste organische Komponenten sowie Sauerstoff. Zusätzlich treten im vorliegenden Fall erhebliche Schwankungen in der Abwasserzusammensetzung des Biozid-Produktionsprozesses auf (Tabelle 3). Diese können zum einen verursacht werden durch unterschiedliche Reinheitsgrade der Produktrohstoffe, zum anderen durch Schwankungen der Betriebsparameter im Produktionsprozess selbst. In der Regel lagen die Analysenwerte in der oberen Hälfte des angegebenen Schwankungsbereichs.

Tabelle 4 zeigt exemplarisch die Analysenergebnisse bezüglich der Zusammensetzung der aufgetretenen Ablagerungen der Biozid-Versuche 8 – 12. Sie lassen sich prinzipiell in zwei Gruppen einteilen. Zum einen sind dies durch die Salzfracht des Abwassers bedingte Ausfällungen (z. B. Na₂SO₄), zum anderen treten Ablagerungen als Folge eines Korrosionsangriffs auf das verwendete Reaktormaterial Alloy 625 auf (z. B. Nickeloxid, Eisenphosphat).

Generell treten die Ablagerungen lokal, zum Teil scharf begrenzt mit Schwerpunkt im Bereich der Wärmetauscherzone auf. Dort finden ausschließlich unter den Ablagerungen erhebliche Korrosionsangriffe am Metall statt. Diese Art des Korrosionsangriffs ist durch die Ausbildung einer austauscharmen Zone eine Variante der Spaltkorrosion, deren Mechanismus im Folgenden kurz erläutert werden soll:

Durch die Gegenwart von schwach durchströmten Zonen (Spalte) im Bereich der Wärmetauscherwendel kommt es lokal zu einer Abreicherung von Sauerstoff in diesen Spalten durch verminderten Antransport von Sauerstoff. In der Literatur [34] ist diese Korrosionsart am Beispiel eines Tropfens einer Salzlösung auf Stahl erläutert (Abb. 6). Sie trifft analog auch für Nickel-Basislegierungen wie Alloy 625 zu [35]. Durch die Abreicherung von Sauerstoff bildet sich im Spalt ein anodischer Bereich, in dem Metall-Ionen (z. B. Fe) in Lösung gehen. Neben dem Spalt wird O₂ zu OH⁻-Ionen reduziert. Es kommt zu einer pH-Wert-Differenz zwischen beiden Bereichen, was zur Bildung eines Lokalelementes führt und den Korrosionsangriff verursacht. Darüber hinaus tritt eine Verstärkung dieses Korrosionsprozesses ein: Die oberflächliche Passivschicht des Werkstoffes wird bei Sauerstoff-Abreicherung und zusätzlich durch die Anwesenheit von Chlorid-Ionen lokal zerstört (Lochfraß).

Die in der SUWOX-Anlage auftretenden Ablagerungen (Abb. 7) konnten nicht durch Modifikationen in der räumlichen Anordnung von Wärmetauscherwendel und Heizer vermieden werden. Im Bereich zwischen 200 °C und 300 °C traten diese Ablagerungen lokal, teilweise

räumlich eng begrenzt auf den Einbauten auf und verursachten in allen Fällen erhebliche Korrosion. Als Ausgangspunkt der Ablagerungen und Stellen bevorzugter Korrosion erwiesen sich schwach durchströmte Räume und Strömungstoträume in der Aufheizstrecke. Von Seiten der Schadstoffzersetzung und Wärmerückgewinnung ist zwar das Verfahrenskonzept im Hinblick auf die industrielle Anwendung praktikabel, nicht jedoch hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit.

Diese Erkenntnis führte zur Verfolgung eines geänderten Wärmetauschkonzeptes, das durch ebene Flächen und nicht durch konstruktiv verursachte Strömungstoträume gekennzeichnet ist (Abb. 8). Durch ein konzentrisch angeordnetes, dünnwandiges Rohr wird ein schmaler Ringraum zwischen dem Innenzylinder und dem Reaktionsbehälter geschaffen. In diesen Ringraum tritt das überkritische Prozesswasser im Kopf der Reaktionszone ein und durchströmt diesen gleichmäßig nach unten, wobei es seine Wärme in Folge der anstehenden Temperaturdifferenz an das einströmende Medium im unteren Teil des Reaktors abgibt.

Nach erfolgreichen Wärmeübergangstests mit Wasser und der Modellschubstanz Methanol wurden die Versuche 13 und 14 mit Biozid-Abwasser durchgeführt (siehe Tabelle 5). Es zeigte sich eine wesentliche Verbesserung, jedoch kein tolerierbares Ergebnis. Der Schadstoffabbau bei konstant gehaltenen Betriebsbedingungen $p = 70 \text{ MPa}$, $T = 480 \text{ °C}$ ist auch hier praktisch vollständig und somit für den industriellen Einsatz geeignet. Die Ablagerungen und die damit verbundene Korrosion konnten zwar reduziert, jedoch nicht gänzlich vermieden werden. Die Ausfällungen traten auch hier, wie Abb. 9 zeigt, räumlich scharf begrenzt innerhalb der Aufheizzone auf und verursachten unterhalb der Ablagerung erhebliche Korrosion. Diese Ergebnisse machten wesentliche Verfahrensmodifikationen der SUWOX 5-Anlage erforderlich.

Die erste Modifikation betraf den Druckausgleich innerhalb des Doppelwandreaktors. Der Ringspalt zwischen den beiden koaxial angeordneten Behältern ist mit Wasser durchströmt, das als Koppelmedium bezüglich Druck und Temperatur wirkt. Der Druckausgleich zwischen den beiden Funktionsbereichen erfolgte durch eine Öffnung im Reaktionsbehälter, durch die der inerte Wasserstrom in den zentralen Reaktionsstrom eingeleitet und somit Druckausgleich zwischen innen und außen hergestellt wurde (Abb. 8). Bei der Durchführung der Versuche zeigte sich, dass mit diesem Verfahrenskonzept der direkten Einleitung des Spülstromes in den Reaktionsraum ein Korrosionsangriff des Reaktordruckbehälters nicht sicher ausgeschlossen werden kann. Dies machte die erste Verfahrensmodifikation erforderlich.

Dabei wurde der bis zu diesem Zeitpunkt verwendete interne Druckausgleich durch das direkte Einleiten des Spülstroms in den Reaktionsbehälter am Kopf des Reaktors durch einen externen Druckausgleich ersetzt. Reaktionsraum und Wasserspalt haben nun innerhalb des Reaktors keine Verbindung mehr. Der Druckausgleich wird im nachfolgenden Rohrleitungssystem vorgenommen, in dem beide Teilströme gemeinsam über die beiden Druckhalteventile RV-1 und RV-2 entspannt werden (siehe Abb. 10). Alternativ kann durch Öffnen des Ventils V 5-4 eine Verfahrensvariante mit stagnierendem Wasserspalt realisiert werden. In beiden Fällen ist der Reaktionsbehälter keinem Differenzdruck ausgesetzt. Die Wirksamkeit dieser Änderung konnte im weiteren Versuchsbetrieb unter Beweis gestellt werden.

Der Versuchsbetrieb mit dem Biozid-Abwasser führte auch mit dem Ringraumwärmetauscher-Konzept zu Ablagerungen und verursachte unter diesen massive Korrosion in der Aufheizstrecke des Reaktors, die in der praktischen Anwendung keineswegs toleriert werden können. Diese Ablagerungen treten ebenfalls im Temperaturbereich von 200 °C bis 300 °C bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schadstoff und Oxidationsmittel auf und können durch konstruktive Maßnahmen nicht verhindert werden. Dies führte zur Erkenntnis, dass für die Schadstoffzersetzung des Biozid-Abwassers in überkritischem Wasser das Verfahrenskonzept des „kalten“ Mischens und Einleitens von Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom in den Reaktor nicht praktikabel ist. Dies macht eine Verfahrensmodifikation erforderlich, die von erheblich größerer Konsequenz auf den Gesamtprozess ist, als die vorangegangene erste Modifikation.

6.2 Verfahrensprinzip: Aufheizen der Prozessströme, heißes Mischen im Reaktor

Diese Verfahrensmodifikation ist gekennzeichnet durch das getrennte Einleiten von Oxidationsmittel- und Schadstoffstrom und das Mischen der beiden Stoffströme bei Temperaturen, die zu einer Mischtemperatur oberhalb des Ausfällungsbereiches von 200 bis 300 °C führen.

Zum Nachweis der verfahrenstechnischen Machbarkeit wurde im November 2002 die vorhandene SUWOX 5-Anlage am Reaktorfuß wesentlich umgestaltet. Diese Maßnahme führte zu dem in Abb. 11 schematisch gezeigten Aufbau. Der Oxidationsmittelstrom tritt wie bisher in den Reaktor ein, wird vom Ringraumwärmetauscher und dem zentralen Heizer auf > 350 °C aufgeheizt und strömt von unten in eine durch Strömungsbarrieren begrenzte Mischkammer ein. Der Schadstoffstrom wird dieser Mischkammer in einer Kapillare mit einer Temperatur von < 300 °C zugeführt. Die resultierende Mischtemperatur der beiden Stoffströme liegt oberhalb von 300 °C. Während des Mischvorgangs wird die Reaktionstemperatur erreicht, und die Temperatur in einer exothermen Reaktion weiter gesteigert. Der anschließende Reaktionsraum dient dazu, die angestrebte Schadstoffzersetzung von > 99,9 % zu realisieren.

In den mit diesem Reaktorkonzept durchgeführten Versuchen (siehe Tabelle 5, Versuch 15 und folgende) konnten die zuvor stets aufgetretenen Ablagerungen in der Aufheizzone nicht mehr nachgewiesen und somit die Ursache für Lochfraßkorrosion vermieden werden, womit der Nachweis der Funktionsfähigkeit dieses Verfahrenskonzeptes – getrenntes Einleiten und heißes Mischen – erbracht ist.

Ein Lösungsbedarf besteht allerdings weiterhin im Außenraum des Ringraumwärmetauschers. Dort wird durch Wärmeübergang an den Oxidationsmittelstrom ebenfalls ein Temperaturbereich von 200 °C bis 300 °C durchlaufen. Es treten dort in ähnlicher Weise Ablagerungen und Korrosion auf, die ebenfalls vermieden werden müssen. Der Lösungsansatz wurde in einem neuen Verfahrenskonzept gesehen, bei dem auf eine interne Wärmerückgewinnung verzichtet wird und das Prozesswasser den Reaktor mit nahezu 480 °C verlässt. Die Abkühlung kann gezielt in externen Wärmetauschern mit hoher Strömungsgeschwindigkeit und ggf. unter Zuspeisen von kaltem Wasser sprungartig erfolgen, wodurch die Bildung von Ablagerungen vermieden werden kann.

6.3 SUWOX-Verfahren für eine technische Anlage

Das ursprünglich verfolgte Reaktorkonzept, bei dem die Stoffströme bei Umgebungstemperatur vermischt in den Reaktor eingeleitet und dort gemeinsam durch Wärmetausch mit dem austretenden Prozesswasser aufgeheizt werden, musste auf Grund der bisherigen Versuchsergebnisse gänzlich verlassen werden.

Der in einer modifizierten SUWOX 5-Anlage erprobte Lösungsansatz des heißen Mischens und Ausleitens führte zum Reaktorkonzept SUWOX 6 (Abb. 12). In diesem Konzept werden die in den Reaktor eintretenden Stoffströme getrennt voneinander auf unterschiedliche Temperaturen vorgeheizt und bei Reaktionstemperatur im Reaktor vermischt (Abb. 13). Die Vorvermischung von Schadstoff- und Oxidationsmittelstrom findet zunächst in einem Jetmischer statt, wobei der Schadstoff als Jetstrom in das Oxidationsmittel eingemischt wird [36].

Die Eintrittstemperatur des Schadstoffes befindet sich dabei auf einer Temperatur $< 300\text{ °C}$, um thermische Zersetzungsreaktionen zu vermeiden. Das Oxidationsmittel ist auf eine Temperatur aufgeheizt, die eine Mischtemperatur $\geq 320\text{ °C}$ sicherstellt. Um die Reaktionswärme am Ort der Vermischung zu konzentrieren und gleichzeitig eine intensive Durchmischung zu gewährleisten, findet die eigentliche Vermischung in einer Treibstrahlmischkammer statt. Dieses Mischprinzip ist für Gasreaktionen intensiv untersucht worden [37], [38] und bietet für Reaktionen in fluider Phase unter korrosiven Bedingungen den Vorteil, ohne bewegliche Teile eine nahezu ideale Vermischung zu gewährleisten [39]. Der sich anschließende, aufwärts durchströmte Reaktionsraum ist erforderlich, um den angestrebten hohen Abbaugrad des Schadstoffes von $> 99,9\%$ bei Verweilzeiten $< 100\text{ s}$ zu gewährleisten. Am oberen Ende des Reaktionsraumes wird der Reaktionsstrom umgelenkt und im Ringraum abwärts geführt. Das am unteren Ende des Reaktionsraumes heiß austretende Prozesswasser wird in einem externen Wärmetauscher unter hoher Strömungsgeschwindigkeit abgekühlt, um Ablagerungen und daraus resultierende Korrosion zu vermeiden.

Im Technikmaßstab wurde die Vorheizung der Stoffströme durch elektrische Heizungen und die Abkühlung des Prozessstromes mit Kühlwasser durch einen Doppelrohrwärmetauscher realisiert. Eine wirtschaftliche technische Umsetzung macht die Rückgewinnung der eingesetzten Energie erforderlich, was durch eine geeignete externe Wärmetauscheranordnung zur Übertragung des Wärmeinhaltes zwischen dem austretenden und den eintretenden Stoffströmen realisiert werden kann.

7 Oxidationsmittel

7.1 Wasserstoffperoxid

Als Oxidationsmittel für SCWO-Prozesse bietet sich der Einsatz von Wasserstoffperoxid an. Diese Art der Bereitstellung von Sauerstoff ist einfach und sicher zu handhaben und somit für den Technikummaßstab gut geeignet. Nachteilig im Hinblick auf eine technische Anwendung hingegen sind die etwa 10-fach höheren Kosten dieser Art von Oxidationsmittel bezogen auf Sauerstoff. Daher wurde seit Beginn des Vorhabens parallel zu den Versuchen ein Ansatz zur Bereitstellung von molekularem Sauerstoff auf dem Druckniveau von 70 MPa verfolgt.

Zu Beginn des Vorhabens wurden die Versuche mit Wasserstoffperoxid in Form der wässrigen Lösung (Massenanteil: 35 %) als Oxidationsmittel durchgeführt. Aus wirtschaftlichen Gründen wurde im Laufe des Vorhabens bevorzugt eine höher konzentrierte Lösung verwendet (Massenanteil: 60 %). Das handelsübliche Wasserstoffperoxid enthält Stabilisatoren, um seine vorzeitige Zersetzung zu verhindern. Je nach Hersteller sind verschiedene Qualitäten mit unterschiedlichen Zusätzen im Handel. Bei einem pH-Wert < 3 ist die Zersetzungsreaktion zu Sauerstoff und Wasser verlangsamt [40]. Dies wird durch Zugabe von Säure (z. B. Phosphorsäure) erreicht. Daneben werden z. B. Zinn-Salze oder organische Komplexbildungsmittel wie EDTA eingesetzt, um eventuell vorhandene Verunreinigungen, welche die Zersetzungsreaktion fördern, zu blockieren [41]. Für den Betrieb des SUWOX-Prozesses ist die Zusammensetzung der Stabilisatoren des Wasserstoffperoxids von Bedeutung.

Grundsätzlich gilt: Je niedriger der pH-Wert des Wasserstoffperoxids ist, desto stärker ist der Korrosionsangriff auf die Reaktorwerkstoffe. Darüber hinaus führen hohe Gehalte an Phosphorsäure zu unerwünschten Ausfällungen von Phosphaten in der SUWOX-Anlage, Zink-Salze fallen ebenfalls aus. Die genannten Stoffe sollten in nur geringem Maße enthalten sein. Im Verlauf der Versuche wurde die Notwendigkeit erkannt, das geeignetste Wasserstoffperoxid auszuwählen. Hierzu wurden pH-Wert und Inhaltsstoffe von Wasserstoffperoxid-Qualitäten verschiedener Hersteller bestimmt:

- OXTERIL 350 MS-P, phosphatfrei, Gehalt: 35 %ig, Hersteller: DEGUSSA AG, Hanau
- ALBONE 50, phosphathaltig, gering stabilisiert, Gehalt: 50 %ig, Hersteller: ATOFINA Deutschland GmbH, Kirchheimbolanden
- Qualität D0032, phosphathaltig, gering stabilisiert, Gehalt: 50 %ig, Hersteller: SOLVAY Interlox GmbH, Rheinberg
- Phosphathaltiges H_2O_2 , gering stabilisiert, Gehalt: 60 %ig, Hersteller: AUSIMONT Deutschland GmbH, Bitterfeld

In Tabelle 6 sind die Analysenergebnisse dargestellt. Von den drei am höchsten konzentrierten Qualitäten besitzt das 60 %ige Wasserstoffperoxid von Ausimont die geringsten Gehalte an Silizium, Phosphor (als Phosphat vorliegend) und Zinn.

Je niedriger der pH-Wert des Wasserstoffperoxids, desto mehr sind Korrosionsprobleme beim SCWO-Einsatz zu erwarten. Von den drei am höchsten konzentrierten Qualitäten besitzt wiederum das 60 %ige Wasserstoffperoxid von Ausimont den höchsten pH-Wert.

Das 60 %ige Wasserstoffperoxid von Ausimont erscheint daher als das geeignetste der getesteten Wasserstoffperoxide. Es wurde ab dem Biozid - Versuch 17 eingesetzt mit dem Ziel, den Einfluss auf die Bildung möglicher Ablagerungen zu minimieren und gleichzeitig durch den Einsatz einer höher konzentrierten und dadurch preiswerteren Lösung die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens zu steigern.

7.2 Gasförmiger Sauerstoff

Das Druckniveau von 70 MPa ist für reinen Sauerstoff nicht Stand der Technik. Um diese Druckstufe dennoch zu erreichen, konnte die Fa. Messer Griesheim GmbH dazu gewonnen werden, in einem gemeinsamen Entwicklungsprojekt eine Anlage zur kontinuierlichen Bereitstellung von reinem Sauerstoff bei 70 MPa zu realisieren.

Umfangreiche Vertragsverhandlungen zwischen dem Forschungszentrum Karlsruhe und der Fa. Messer Griesheim und die Tatsache, dass 70 MPa Sauerstoff nicht Stand der Technik ist, führten zu einer erheblichen Verzögerung des Projektes. Gemäß der BGV B7 Sauerstoff sind besondere Sicherheitsmaßnahmen erforderlich. Durch bauliche und organisatorische Maßnahmen ist zu gewährleisten, dass im Falle des Versagens eines der Bauteile, die zwar für diese Drücke – jedoch nicht für Sauerstoff – zugelassen sind, Personenschäden ausgeschlossen und Sachschäden begrenzt werden. Daher wurde die 70 MPa O₂-Anlage in einem separaten Gebäude errichtet, das in verschiedene Zonen unterteilt ist (Abb. 14). Der Zutritt zu den unterschiedlichen Zonen ist je nach Betriebszustand der Anlage untersagt. Die Anlage wird ferngesteuert über die Hauptschaltwarte im SUWOX-Technikum bedient. Mittels einer speziellen speicherprogrammierten Steuerung wird der Differenzdruck im Anlagerverbund überwacht und die Verbindung zwischen beiden Anlagen im Falle von Betriebsstörungen automatisch getrennt.

Die Sauerstoff-Versorgung dieser prototypischen Anlage erfolgt wegen der geringen erforderlichen Sauerstoffmenge (< 1 kg/h) in der ersten Anwendungsstufe aus wirtschaftlichen Gründen durch Gasebündel. Der entnommene Sauerstoff wird mittels flüssigem Stickstoff kondensiert, in der Pumpenstation in flüssigem Zustand auf Systemdruck gebracht und anschließend auf Umgebungstemperatur erwärmt. Nach der Pumpenstation steht somit gasförmiger Sauerstoff von 20 °C zur Verfügung.

Der Systemdruck im Hochdruckkreis der Sauerstoffanlage wird über einen Vordruckregler eingestellt, der bei Entnahme eines geringen Teilstromes aus der Fördermenge durch Drosseln auf Umgebungsdruck einen konstanten Pumpendruck von 72 MPa einregelt. Aus diesem Druckniveau wird mit einem Massendurchflussregler die für die überkritische Oxidation

benötigte Sauerstoffmenge auf das 70 MPa Druckniveau des SUWOX-Prozesses eingerechnet.

Bei diesem Anlagenkonzept wird also ein Teilstrom der Sauerstoff-Fördermenge durch Ausströmen in die Atmosphäre verworfen, während der Hauptstrom dem Prozess zugeführt wird. Dort wird der Sauerstoffstrom vor der Einspeisung in den Reaktor in einem Jetmischer in einen Wasserstrom im Massenverhältnis 1:2 eingemischt und diese Mischung unmittelbar anschließend auf überkritische Temperaturen erhitzt. Das homogene Wasser-Sauerstoff-Gemisch wird danach als Oxidationsmittel der SCWO-Reaktion in den Reaktor geleitet.

In der Mitte des letzten Förderjahres konnte die Hochdruck-Sauerstoff-Anlage erstellt und in Betrieb genommen werden. Der erfolgreiche Einsatz dieser prototypischen Anlage sowie die Einsetzbarkeit des molekularen Sauerstoffs als Oxidationsmittel konnte an Hand der Schadstoffzersetzung von Methanol gezeigt werden (siehe Tabelle 5, unten).

Im Probe- und Testbetrieb wurde die Anlage im mehrtägigen Stickstoffbetrieb und mit dem Mischgas Stickstoff/Sauerstoff (50/50) in unterschiedlichen Druckstufen gefahren. Im Abnahmebetrieb und im anwendungsbezogenen Einsatz wurde die Anlage mit 72 MPa Sauerstoff mit einer Betriebszeit von 65 h beaufschlagt. Sie funktioniert im Zusammenwirken mit der SUWOX-Anlage einwandfrei. Es ist eine sehr konstante und präzise regelbare Druckeinstellung möglich.

8 Zusammenstellung experimenteller Ergebnisse

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von mehr als 30 mit dem Biozid-Abwasser durchgeführten Versuche zusammengestellt. In der farblichen Markierung der Tabellenzeilen bedeutet jeder farbig markierte Block ein neues Abwasser einer jeweils neuen Biozid-Produktionscharge. Die Abwässer sind charakterisiert durch die Eingangsanalysen des CSB-Wertes und des pH-Wertes.

Die Versuche sind bei konstantem Betriebsdruck von 70 MPa und mittleren Reaktionstemperaturen zwischen 475 °C und 480 °C unter Variation der Betriebsparameter Sauerstoffstöchiometrie und Verweilzeit durchgeführt. Der Durchsatzbereich liegt bei maximal 10 kg/h Schadstoff und 5 kg/h Oxidationsmittel. Der Durchsatz des wässrigen Koppelmediums liegt bei 200 - 300 g/h. Das nach der überkritischen Reaktion die Anlage verlassende Prozesswasser ist durch pH-Wert und Abbaugrad der organischen Inhaltsstoffe (bezogen auf DOC) gekennzeichnet. In allen Versuchen wurde das Biozid bis unterhalb der Nachweisgrenze abgebaut.

In der ersten Spalte der Tabelle 5 sind die Entwicklungsstufen angegeben. Die Konzepte SUWOX 4 und SUWOX 5 stehen für kaltes Mischen von Oxidationsmittel- und Schadstoffstrom mit nachfolgendem Aufheizen im Reaktor (Abb. 1 und Abb. 5). Ab dem Versuch Biozid 15 schließen sich die Versuche an, die in dem modifizierten SUWOX 5-Reaktor (Abb. 11) sowie im SUWOX 6-Reaktor (Abb. 12) mit der Verfahrensmodifikation getrenntes Aufheizen der Prozessströme und heißes Mischen im Reaktor durchgeführt wurden. Die gelegentlichen Kommentare in der Tabelle weisen auf anlagentechnische Schwierigkeiten während der Versuchsdurchführung hin, die beispielsweise durch eine defekte Dichtung oder durch Abweichungen in der Förderleistung einer Pumpe ihre Ursachen haben können.

In den Versuchen 10 und 29 sowie 21 und 30 traten verfahrensspezifische Schwierigkeiten auf, die durch Schwankungen in der stofflichen Zusammensetzung der Abwässer, also durch die Abwasserqualität, verursacht wurden. In den Versuchen 10 und 29 wurden saure pH-Werte von 1,4 bzw. 1,5 im Austritt gemessen; im Versuch 21 herrschten basische Bedingungen in der überkritischen Reaktion. Beide Fälle sind für den praktischen Einsatz nicht tolerierbar, da im ersten Fall korrosive Betriebsbedingungen vorliegen und im zweiten Fall Ausfällungen von Natriumhydrogencarbonat beobachtet wurden.

In Abb. 15 sind zwei Versuche aus Tabelle 5 herausgegriffen, bei denen trotz gleichem pH-Wert des Biozid-Abwassers unterschiedliche pH-Werte nach der SCWO-Behandlung auftreten. Dies kann wie folgt erklärt werden:

Der alkalische pH-Wert des Biozid-Abwassers am Eintritt ist hauptsächlich durch Natronlauge (NaOH) und Ammoniumchlorid (NH₄Cl) bedingt. Im Laufe der SCWO-Reaktion sinkt dieser pH-Wert durch Bildung von Säuren ab.

Das Biozid-Abwasser enthält 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-Natrium (= BIT-Na) als Wirkstoff, aus dem sich durch Oxidation Schwefelsäure bildet. Auch Ammoniumchlorid setzt Säuren frei (siehe Abb. 15). Je nach Menge der im Abwasser verschiedener Chargen enthaltenen

Säurebildner stellt sich ein resultierender pH-Wert ein, der bei den meisten Versuchen im schwach sauren Bereich lag.

Der bei einigen Versuchen aufgetretene alkalische pH-Wert nach der überkritischen Reaktion kann durch einen zu stark alkalischen Eintritts-pH-Wert des Abwassers oder durch eine unterdurchschnittlich geringe Menge an Säure bildenden Stoffen verursacht sein. In diesem Fall kommt es zur Ausfällung von Natriumhydrogencarbonat (NaHCO_3) durch Reaktion von Natronlauge mit Kohlendioxid, das in der überkritischen Reaktion entstanden ist (Abb. 15, unten). Dieses Natriumhydrogencarbonat ist im Säuren nicht beständig. Am Beispiel von Salzsäure zeigt die Reaktionsgleichung, dass sich das NaHCO_3 unter Bildung von Kohlendioxid wieder auflöst. Eine erneute Zugabe von Lauge in Form von NaOH würde wieder zur Bildung eines Niederschlags von Natriumhydrogencarbonat führen.

Abb. 16 zeigt die Bandbreite der pH-Werte der in Tabelle 5 angegebenen Biozid-Versuche, die bei der Eintrittslösung von 11,7 bis 13,4 reicht sowie bei den Austrittswerten die enorme Schwankungsbreite der pH-Werte von 1,4 bis 8,5 umfasst.

Für den problemlosen Betrieb der Anlage wird ein Betriebsbereich der Austrittswerte von etwa pH 4 bis 7 angestrebt. Unterhalb eines pH-Wertes von 4 tritt vermehrt Korrosion der Werkstoffe auf, oberhalb des Neutralpunktes wird die Bildung der oben beschriebenen Ausfällungen von NaHCO_3 beobachtet.

Die Ergebnisse in Tabelle 5 zeigen die generelle Tendenz, dass trotz erheblicher Absenkung der Stöchiometrie und der Verweilzeit sehr hohe Abbaugrade erzielt werden. Diese können mit der in SUWOX 6 verwirklichten Steigerung der Mischintensität bis zur völligen Schadstoffzersetzung mit Abbaugraden $> 99,99\%$ erhöht werden.

Mit dem SUWOX 6-Konzept wurden abschließende Versuche mit Methanol als Schadstoffsimulat durchgeführt, um die für diesen Anwendungsfall konzipierte und erstellte 70 MPa Sauerstoffanlage in den SUWOX-Prozess zu integrieren.

Entgegen Hinweisen aus der Literatur [42] konnten in den durchgeführten Versuchen zwischen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel keine deutlichen Unterschiede im Hinblick auf Abbaugrad und erforderliche Verweilzeit festgestellt werden.

9 Folgerungen

Reaktorkonzept:

Die Trennung des Reaktors in die Funktionsbereiche eines äußeren Reaktorteils zur Aufnahme von Druck und Temperatur sowie in einen inneren Reaktorteil zum Einschluss der überkritischen Reaktionszone zur Beherrschung der Korrosion hat sich bewährt. Für basische Abwässer kommen dabei metallische Werkstoffe, für saure Abwässer oxidkeramische Werkstoffe zum Einsatz.

Abbaugrad:

Bei der Schadstoffzersetzung in überkritischem Wasser wurden generell hohe Abbaugrade gemessen. Dabei werden in Abhängigkeit von Sauerstoffangebot, Verweilzeit und Mischintensität Abbaugrade $> 99,99\%$ (bezogen auf DOC), also Totalabbau erzielt. Das Biozid sowie Dioxine werden im Austritt nicht nachgewiesen.

Salzlöslichkeit:

Mit der Steigerung der Fluidichte kann das Ausfallen gelöster Salze in der überkritischen Reaktion erfolgreich verhindert werden. Bei Betriebszuständen von $p = 70\text{ MPa}$ und $T = 480\text{ °C}$ werden Schadstoffe industrieller Abwässer bis zur Nachweisgrenze zersetzt und gleichzeitig Salzgehalte von beispielsweise $> 200\text{ g/l NaCl}$ in Lösung gehalten.

Bandbreite der Entsorgung:

Die Untersuchung industrieller Abwässer aus unterschiedlichen Produktionszweigen zeigt, dass die Aufarbeitung der gesamten Bandbreite anthropogener Abwässer innerhalb einer SCWO-Anlage nicht möglich sein wird. Vielmehr scheint die Behandlung von Abwasserfamilien mit gleicher Korrosionswirkung und ähnlicher Schadstoffzusammensetzung möglich zu werden.

Biozid-Abwasser:

Mit der Verfahrensstufe SUWOX 6 sind die Grundlagen zur technischen Aufarbeitung des untersuchten Biozid-Abwassers im Maßstab einer Pilotanlage geschaffen. Der Abbau des Biozids bis unterhalb der Nachweisgrenze wird sicher erreicht. Die behördlichen Grenzwerte des AOX-Wertes werden unterschritten. Der sichere Betriebsbereich des Prozesses bezüglich Ablagerungen und Korrosion liegt bei der Austrittslösung im pH-Bereich zwischen 4 und 7. Dies erfordert einen pH-Wert von 12,2 bis 13,0 des in den SUWOX-Prozess eintretenden Abwassers.

Daraus folgt, dass bei konstanter Abwasserqualität eines eingefahrenen Produktionsprozesses die Integration des SUWOX 6-Verfahrens in den Produktionsprozess möglich wird. Bei Schwankungen in der Zusammensetzung der Abwasserchargen kann eine Konditionierung des Abwassers erforderlich werden.

Hochdruck-Sauerstoff:

Mit der 70 MPa-Sauerstofftechnologie wird technisches Neuland betreten. In der 70 MPa Druckstufe wird ein konstanter und gut regelbarer gasförmiger Massenstrom im Bereich von $0,5 - 1\text{ kg/h O}_2$ erzielt. Die Anlage ist als Vorstufe für eine technische Anlage zu sehen und

eröffnet die Möglichkeit einer erheblich gesteigerten Wirtschaftlichkeit gegenüber dem Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid.

Da von weiteren Einsatzbereichen für die Hochdruck-Sauerstoff-Technologie ausgegangen werden kann, hat diese Entwicklung hohes Spin-off-Potenzial.

Wirtschaftlichkeit:

Mit dem Skalierungsfaktor von 24 wird die Technikanlage unter Beachtung geometrischer Ähnlichkeit in den Pilotmaßstab mit einem Schadstoffdurchsatz von 200 kg/h übertragen und in einem zweiten Skalierungsschritt in den Maßstab einer industriellen Anlage von 400 kg/h angehoben (Abb. 17). In [23] werden Kosten zur Aufarbeitung eines Abwassers aus der Biozid-Produktion in Abhängigkeit von CSB-Wert, Sauerstoffangebot (Stöchiometrie), Betriebszeit und Anlagengröße angegeben. Dabei wird ein Abschreibungszeitraum von 5 Jahren für die Pilotanlage zu Grunde gelegt. Des weiteren wird angenommen, dass im ersten Betriebsjahr die Anlage im Einschichtbetrieb gefahren wird und in den nachfolgenden Jahren ein kontinuierlicher Übergang in einen Dreischichtbetrieb möglich wird. Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich für eine SUWOX-Pilotanlage mit einer Kapazität von 200 kg/h Biozid-Abwasser Entsorgungskosten von 545 €/t (Einschichtbetrieb), die im Laufe einer etwa fünfjährigen Betriebszeit auf 250 €/t gesenkt werden könnten. Für eine industrielle Anlage, die im Dreischichtbetrieb gefahren und innerhalb von 10 Jahren abgeschrieben wird, ergibt sich bei einer Kapazität von 400 kg/h Abwasser ein Entsorgungspreis von 160 €/t. Der industrielle Einsatz des SUWOX 6-Verfahrens zur Zersetzung des Biozid-Abwassers ist stark von der Betriebszeit und der Anlagengröße beeinflusst, er hängt jedoch ganz entscheidend von bestehenden Entsorgungswegen und deren Entsorgungskosten ab.

10 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] 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) 35-76
- [4] Latanision, R.M.; Shaw, R.W.: Corrosion in Supercritical Water Oxidation Systems, Workshop, Summary, The Energy Laboratory, MIT, May 6-7 (1993) 1-14
- [5] 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, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 7 (1994) 147-158
- [6] Kritzer, P., Boukis, N., Dinjus, E.: Factors controlling corrosion in high-temperature aqueous solutions: a contribution to the dissociation and solubility data influencing corrosion processes, Journal of Supercritical Fluids, Vol. 15 (1999) 205–227
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Thomason, T. B.; Modell, M.: Supercritical Water Destruction of Aqueous Wastes, Hazardous Waste, Vol. 1, No. 4 (1984) 453-467
- [11] 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

-
- [12] 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 for Energy Applications, Gatlinburg, Tennessee, Oct. 24-28, 1993, Separation Science and Technology, Vol. 30, Dekker (1995) 1491-1509
- [13] Koops, G. H.: Experimental Study of Desalination of Leachate Streams by Electrodiagnosis, EMI-Twente, Dec. 1997
- [14] Informationsbroschüre: Aqua Critox[®], Chematur Engineering AB, Karlskoga, Schweden
- [15] 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
- [16] McGuinness, T. G.: Developments in Transpiring Wall SCWO Reactor Technology, Supercritical Water Oxidation Workshop, Jackson, Florida, Feb. 1995
- [17] 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. 7-9, Elsevier (1996) 61-66
- [18] McBrayer, R. N.; Tidlund, L. H.; Stenmark, L. B.: Method and apparatus for treating salt streams, Patent Nr. US 6171509B1, Anmelder: Chematur Engineering AB, 09.01.2001
- [19] Gidner, A.; Stenmark, L.; Elfors, S.; Abrahamsson, J.; Carlsson, K.: A high pressure and high temperature reaction system, Patentanmeldung WO 01/17915A1, Anmelder: Chematur Engineering AB, Offenlegung 15.03.2001
- [20] Collard, S.; Gidner, A.; Harrison, B.; Stenmark, L.: Precious metal recovery from organics – precious metal compositions with supercritical water reactant, Patentanmeldung WO 01/83834A1, Anmelder: Johnson Matthey Public Limited Company, Chematur Engineering AB, Offenlegung 08.11.2001
- [21] Pilz, S.; Rebstock, K.; Veeh, M.: Verfahren und Vorrichtung zur überkritischen Nassoxidation, Patentanmeldung DE 10061386A1, Anmelder: DaimlerChrysler AG, Offenlegung 05.09.2002
- [22] Griffith, J. W.; Raymond, D. H.: The first commercial supercritical water oxidation sludge processing plant, Waste Management 22 (2002) 453-459
- [23] Schmidt, H.; Baur, S.: Entwicklung eines technischen Verfahrens zur Oxidation von biologisch nicht abbaubaren Abwässern in überkritischem Wasser, BMBF-Abschlussbericht (Teilprojekt 1) Förderkennzeichen 02WA0030, 2004

- [24] Brans, J.; Casal, V.; Gegenheimer, M.; Schmidt, H.: Verfahren zum Schutz innerer Behälterwandungen bei der überkritischen Wasseroxidation, Patent Nr. DE 4443078C2, 26.09.2002
- [25] Casal, V.; Schmidt, H.: SUWOX - a facility for the destruction of chlorinated hydrocarbons, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 13 (1998) 269-276
- [26] 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
- [27] 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, *Wissenschaftliche Berichte, FZKA-6271*, Karlsruhe (1999) 103-106
- [28] Schmidt, H.; Casal, V.; Baur, S.; Pawlak, L.; Thomauske, K.; Lessle, E.-M.; Gegenheimer, M.: Das SUWOX-Verfahren zur Zersetzung wässriger Schadstoffe in überkritischem Wasser - Entwicklung und Ergebnisse, *FZKA 6289*, September 1999
- [29] Messer Griesheim GmbH: SUWOX – Zersetzung schwer abbaubarer Schadstoffe in Abwässern, *Wasserspiegel* 3/2003
- [30] Informationsbroschüre: FRIALIT®-DEGUSSIT®-Oxidkeramik. Die Produkte, deren Eigenschaften und Einsatzgebiete, FRIATEC Aktiengesellschaft, Steinzeugstraße, Mannheim
- [31] ThyssenKrupp VDM: Nicrofer® 6020 hMo - alloy 625, *Werkstoffblatt-Nr. 4118*, ThyssenKrupp VDM GmbH, Plettenberger Straße 2, Werdohl, August 2000
- [32] ThyssenKrupp VDM: Verarbeitungshinweise für austenitische Edelstähle und Nickelbasislegierungen, ThyssenKrupp VDM GmbH, Plettenberger Straße 2, Werdohl
- [33] Baur, S.; Casal, V.; Schmidt, H.; Krämer, A.: SUWOX - ein Verfahren zur Zersetzung organischer Schadstoffe in überkritischem Wasser, *Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe*, 33 (2001) 71-80
- [34] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th edition, electronic release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2002
- [35] Heußner, U. (Ed.): *Nickel alloys*, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1998
- [36] Harnby, N.; Edwards, M. F.; Nienow, A. W. (Ed.): *Mixing in the process industries*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1992

-
- [37] Blenke, H.; Bohner, K.; Schuster, S.: Beitrag zur optimalen Gestaltung chemischer Reaktoren, Chem. Ing. Techn. 37 (1965) 289-294
- [38] Sommers, H.: Optimale Auslegung von Kreislaufreaktoren für Gasreaktionen, Chem. Ing. Techn. 43 (1971) 1176-1183
- [39] Bröll, D.; Krämer, A.; Vogel, H.; Lappas, I.; Fuess, F.: Heterogen katalysierte Partialoxidationen in überkritischem Wasser, Chem. Ing. Techn. 72 (2000) 377-382
- [40] Informationsbroschüre: Wasserstoffperoxid, ATOFINA Deutschland GmbH, Morscheimer Str. 19, 67292 Kirchheimbolanden
- [41] Informationsbroschüre Wasserstoffperoxid, AUSIMONT Deutschland GmbH, Parsevalstr. 6, 06749 Bitterfeld
- [42] Lee, D.S.; Gloyna, E.F: Efficiency of H_2O_2 and O_2 in Supercritical Water Oxidation of 2,4-Dichlorophenol and Acetic Acid, Journal of Supercritical Fluids Vol. 3, (1990) 249-255

11 Abbildungen

| | | |
|---------|--|----|
| Abb. 1 | Reaktorschema SUWOX 4 | 27 |
| Abb. 2 | Fließschema SUWOX 4 | 28 |
| Abb. 3 | T-x-Diagramm im System Wasser-Natriumchlorid schematisch nach [26] | 29 |
| Abb. 4 | Fließschema SUWOX 5 | 30 |
| Abb. 5 | Reaktorschema SUWOX 5 mit Rohrwendelwärmetauscher | 31 |
| Abb. 6 | Korrosionsmechanismus [34], [35] | 32 |
| Abb. 7 | Ablagerungen und Korrosion auf dem Rohrwendelwärmetauscher | 33 |
| Abb. 8 | Reaktorschema SUWOX 5 mit Ringraumwärmetauscher | 34 |
| Abb. 9 | Ablagerungen und Korrosion auf dem Ringraumwärmetauscher | 35 |
| Abb. 10 | Fließschema SUWOX 5 mit externem Druckausgleich | 36 |
| Abb. 11 | Schema des modifizierten Reaktors SUWOX 5 mit „heißem Mischen“ | 37 |
| Abb. 12 | Reaktorschema SUWOX 6 | 38 |
| Abb. 13 | Fließschema SUWOX 6 | 39 |
| Abb. 14 | Fließschema der 70 MPa O ₂ -Versorgung | 40 |
| Abb. 15 | Einflussfaktoren auf den pH-Wert | 41 |
| Abb. 16 | pH-Wert Bereiche von Eintritts- und Austrittslösung | 42 |
| Abb. 17 | Skalierung der SUWOX-Anlage | 43 |

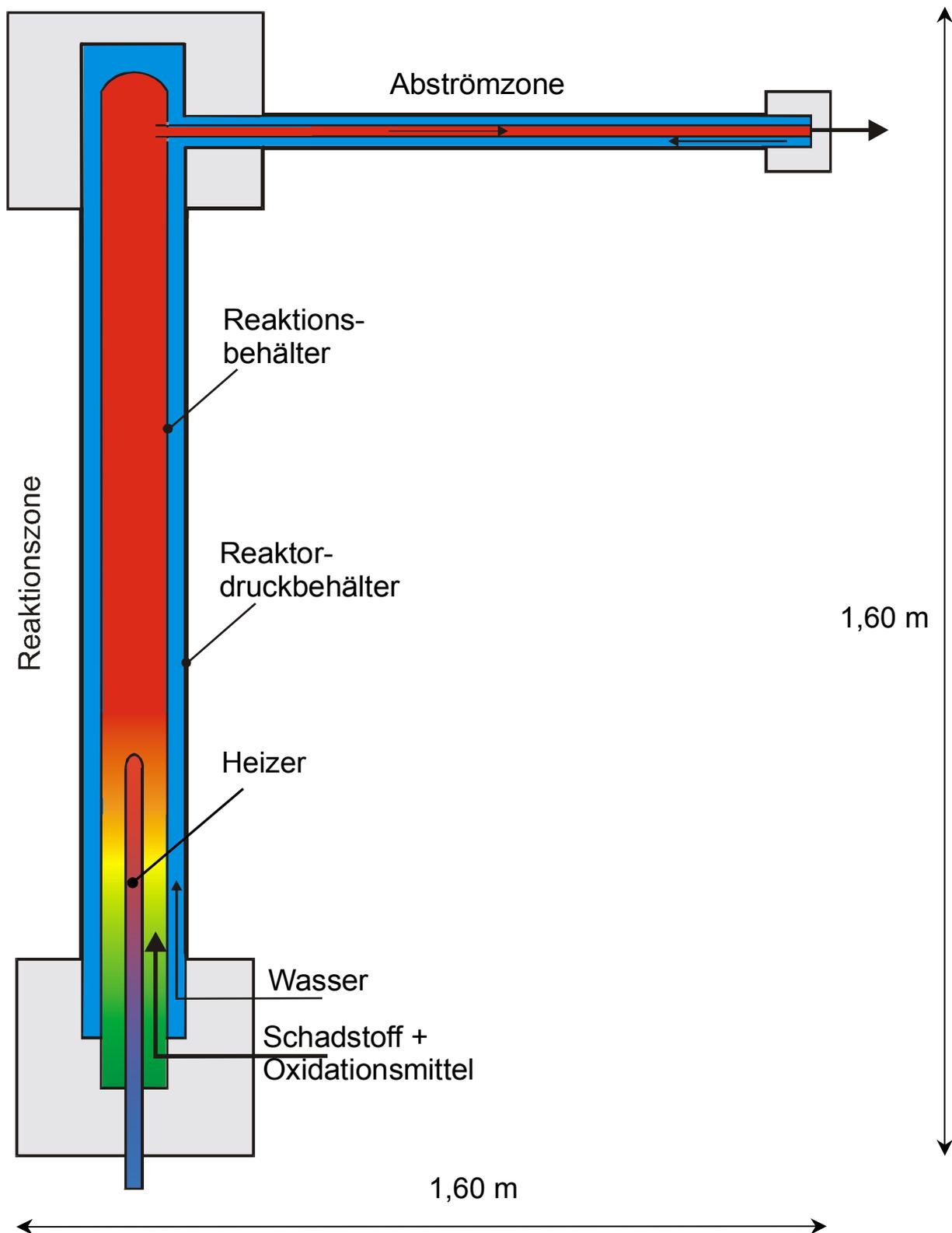


Abb. 1 Reaktorschema SUWOX 4

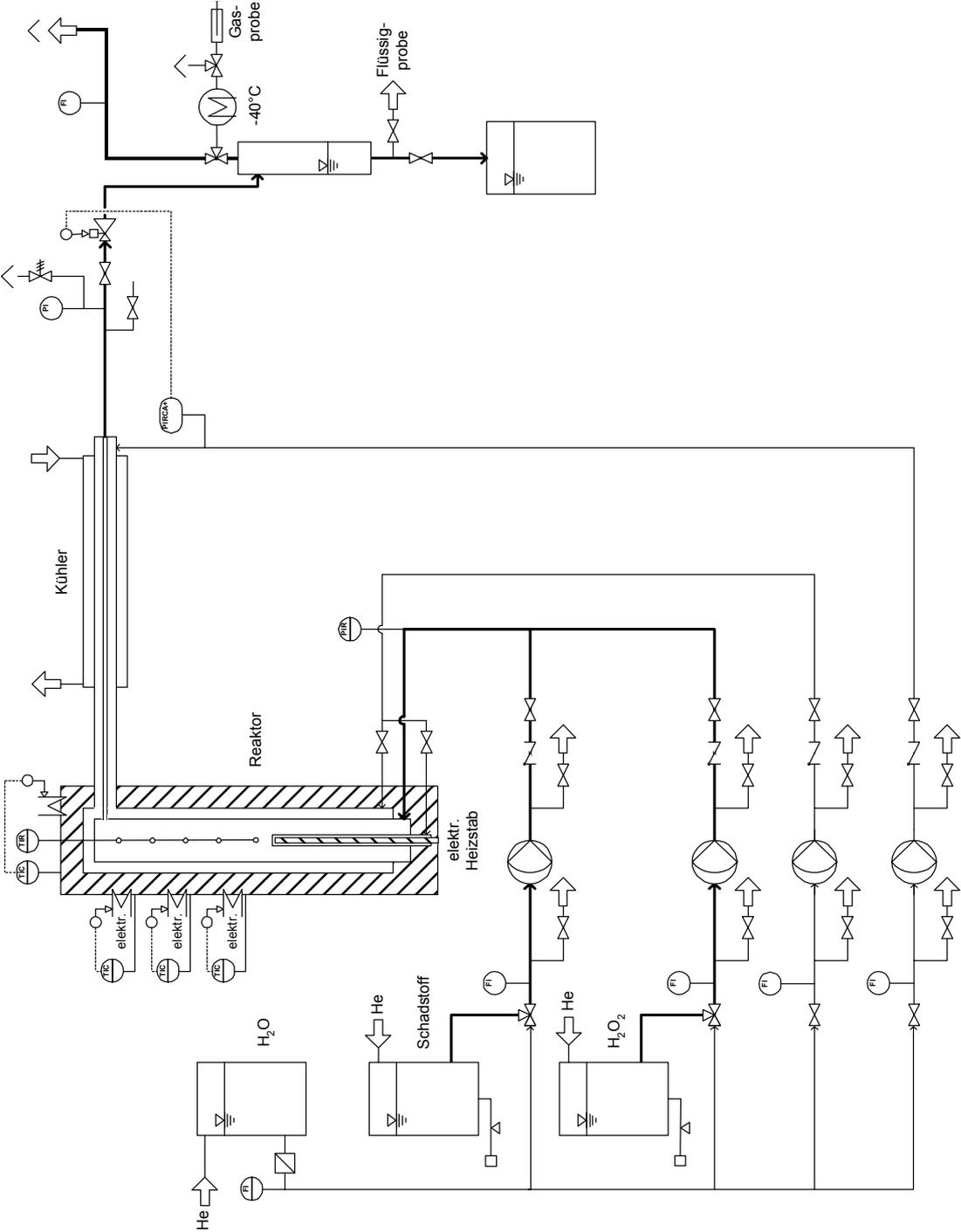


Abb. 2 Fließschema SUWOX 4

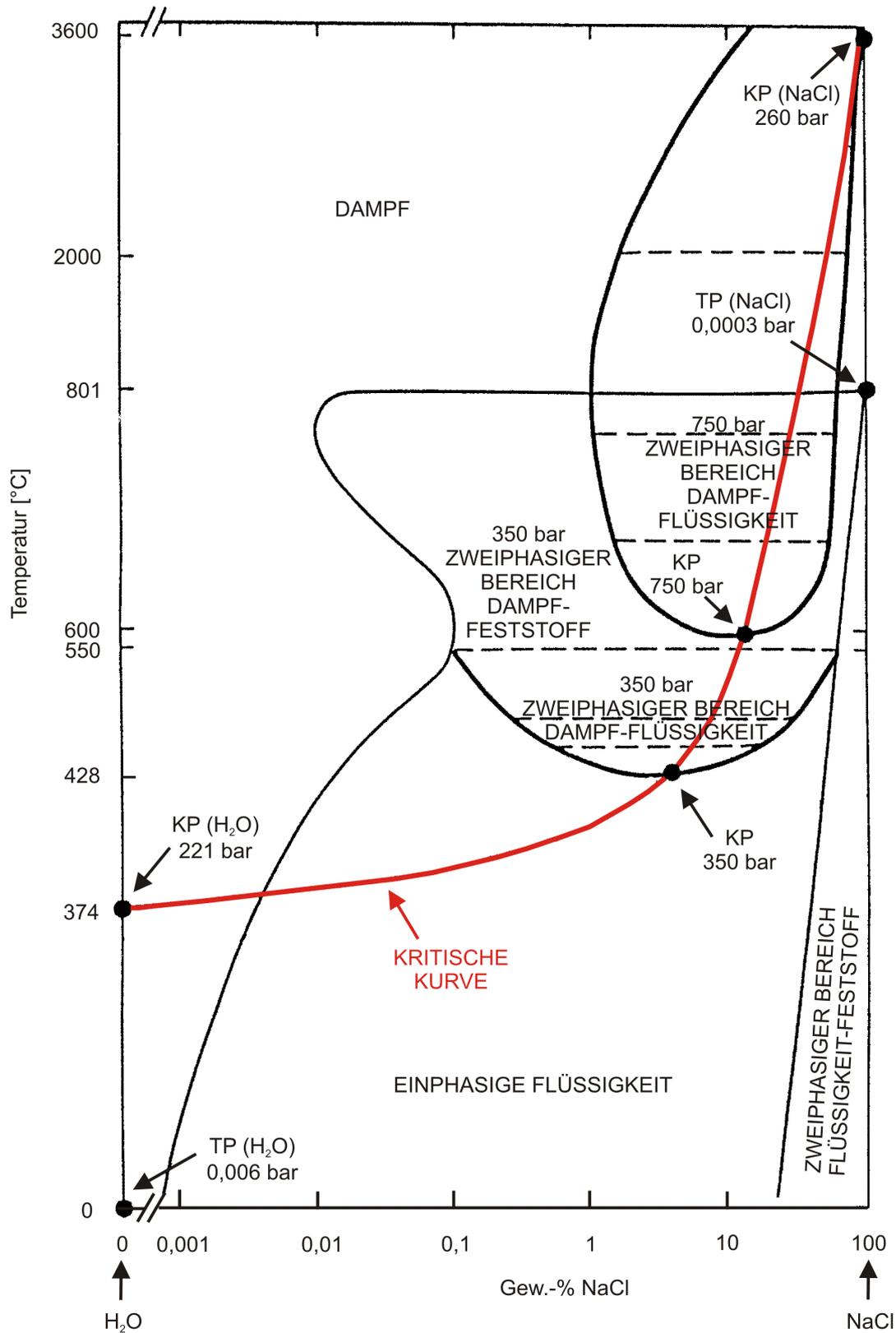
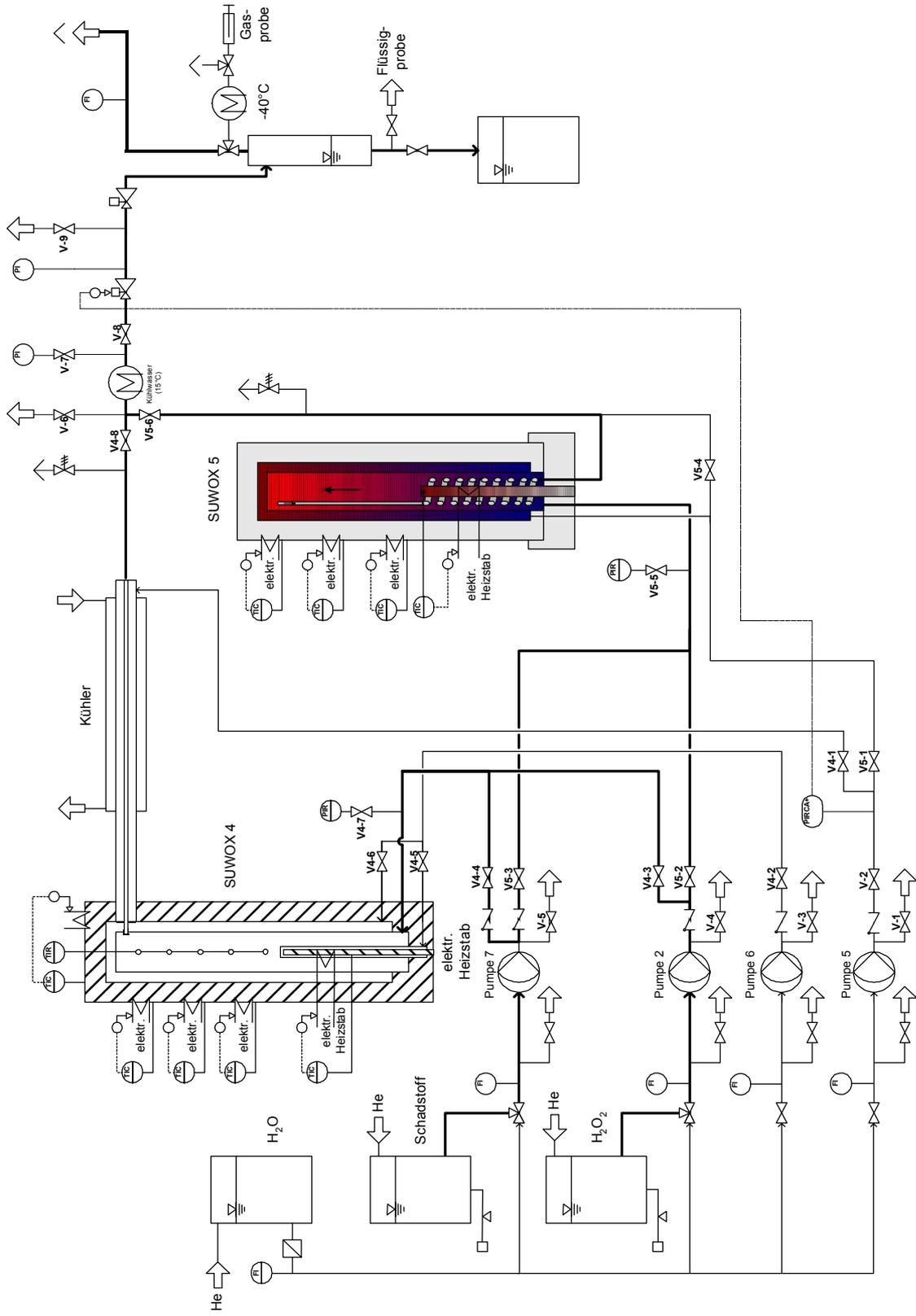


Abb. 3 T-x-Diagramm im System Wasser-Natriumchlorid schematisch nach [26]



Fließschema SUWOX 5

Abb. 4

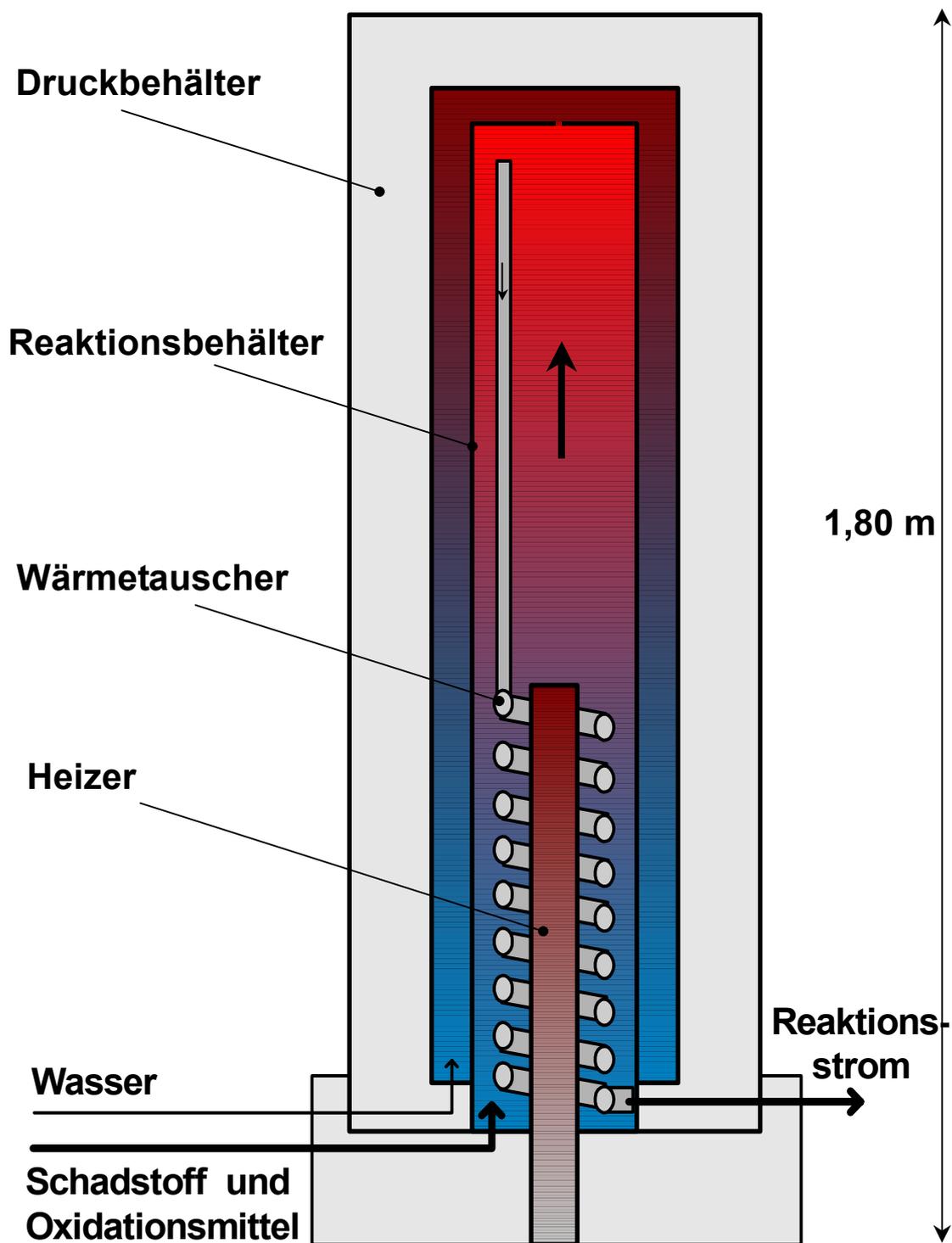
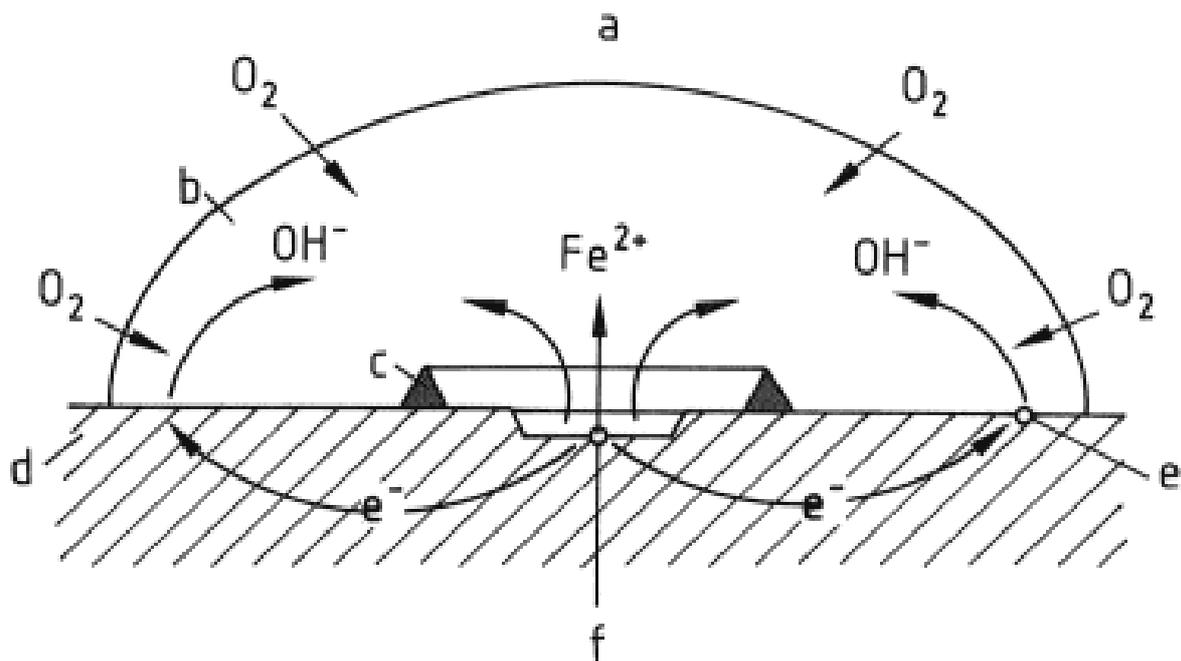


Abb. 5 Reaktorschema SUWOX 5 mit Rohrwendelwärmetauscher



a) Luft; b) Tropfen einer Salzlösung; c) Rostring; d) Eisen;
e) Kathodische Sauerstoffreduktion; f) Anodische Metallauflösung




 „ROST“

Abb. 6 Korrosionsmechanismus [34], [35]



Abb. 7 Ablagerungen und Korrosion auf dem Rohrwendelwärmetauscher

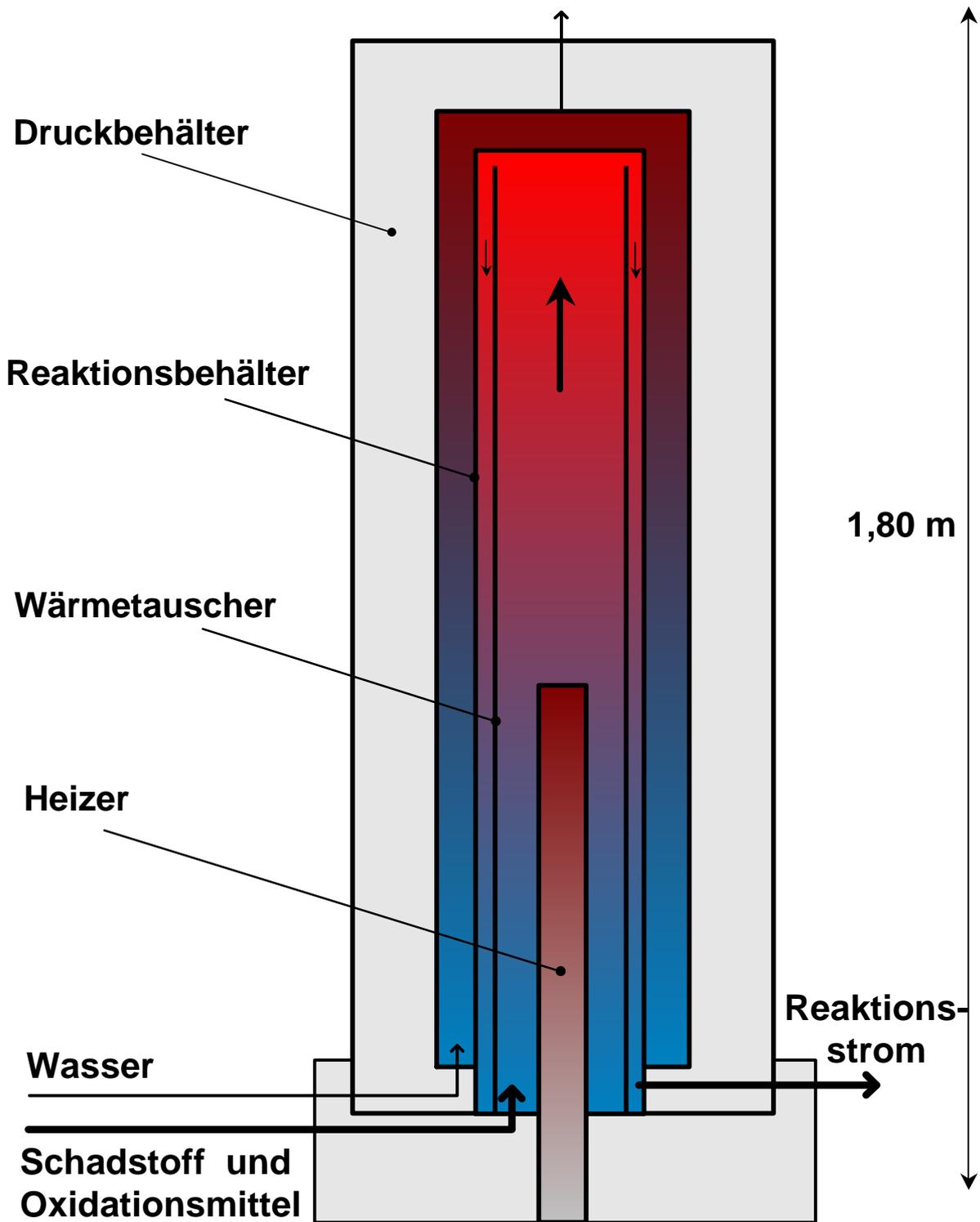


Abb. 8 Reaktorschema SUWOX 5 mit Ringraumwärmetauscher



Abb. 9 Ablagerungen und Korrosion auf dem Ringraumwärmetauscher

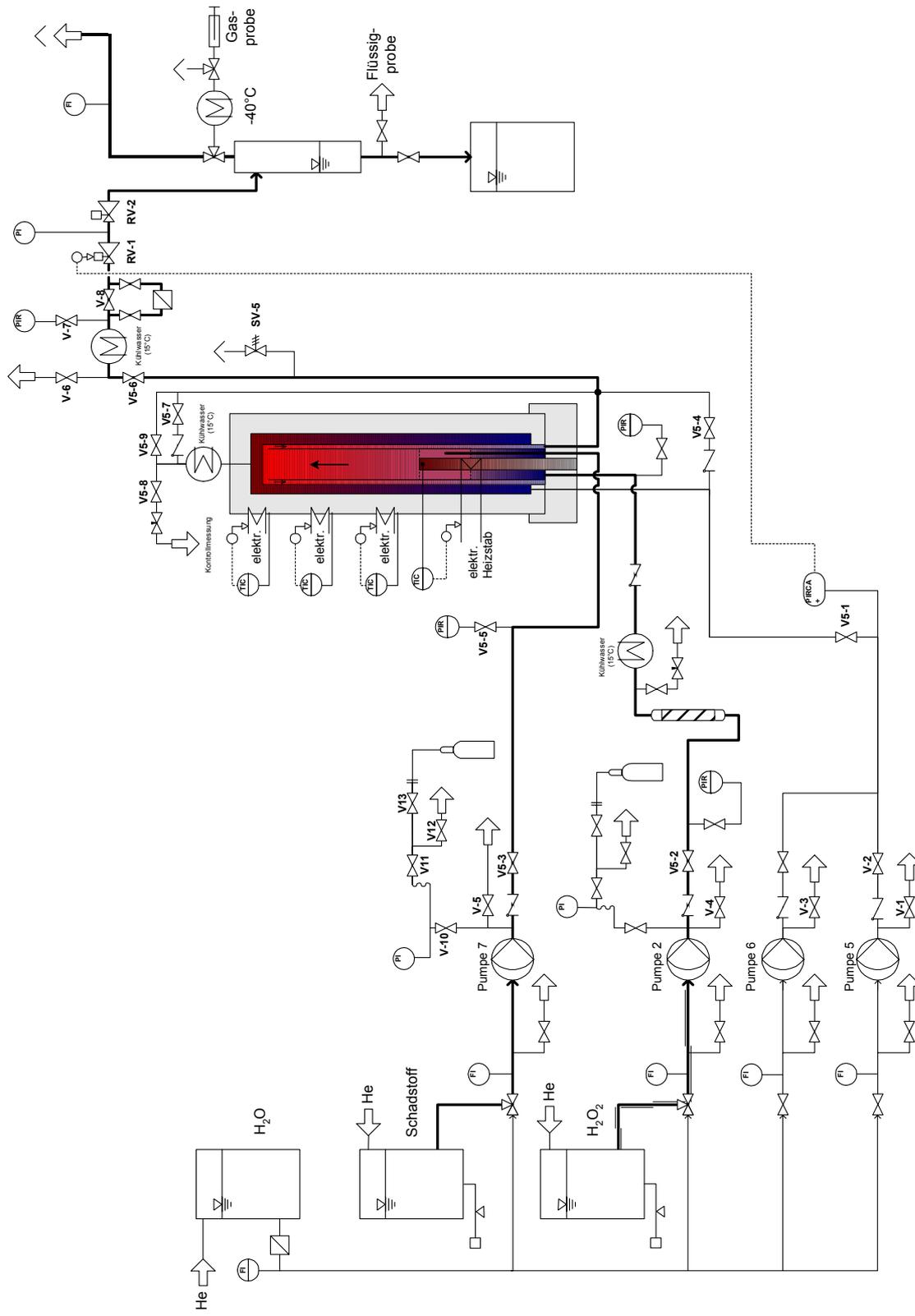


Abb. 10 Fließschema SUWOX 5 mit externem Druckausgleich

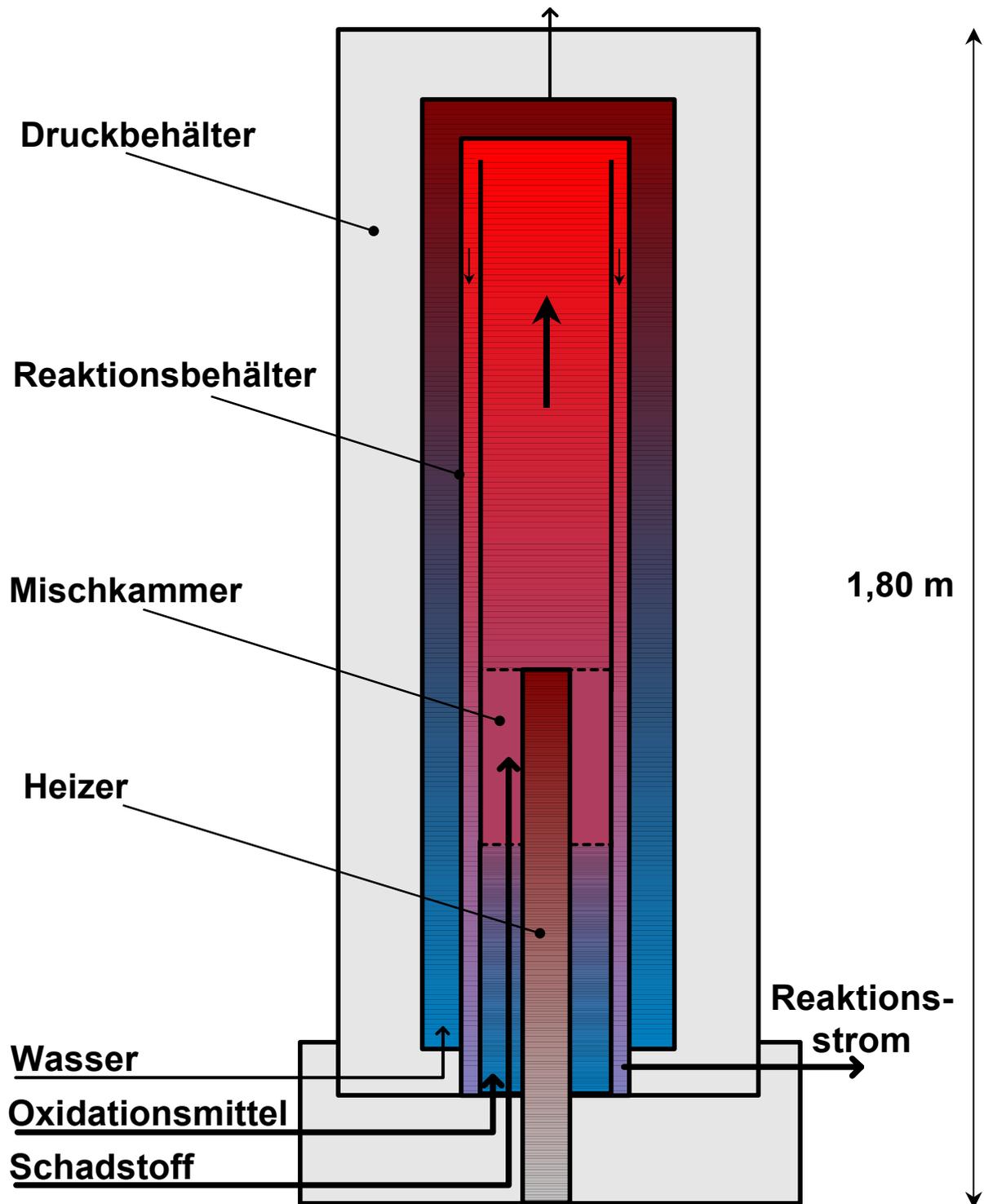


Abb. 11 Schema des modifizierten Reaktors SUWOX 5 mit „heißem Mischen“

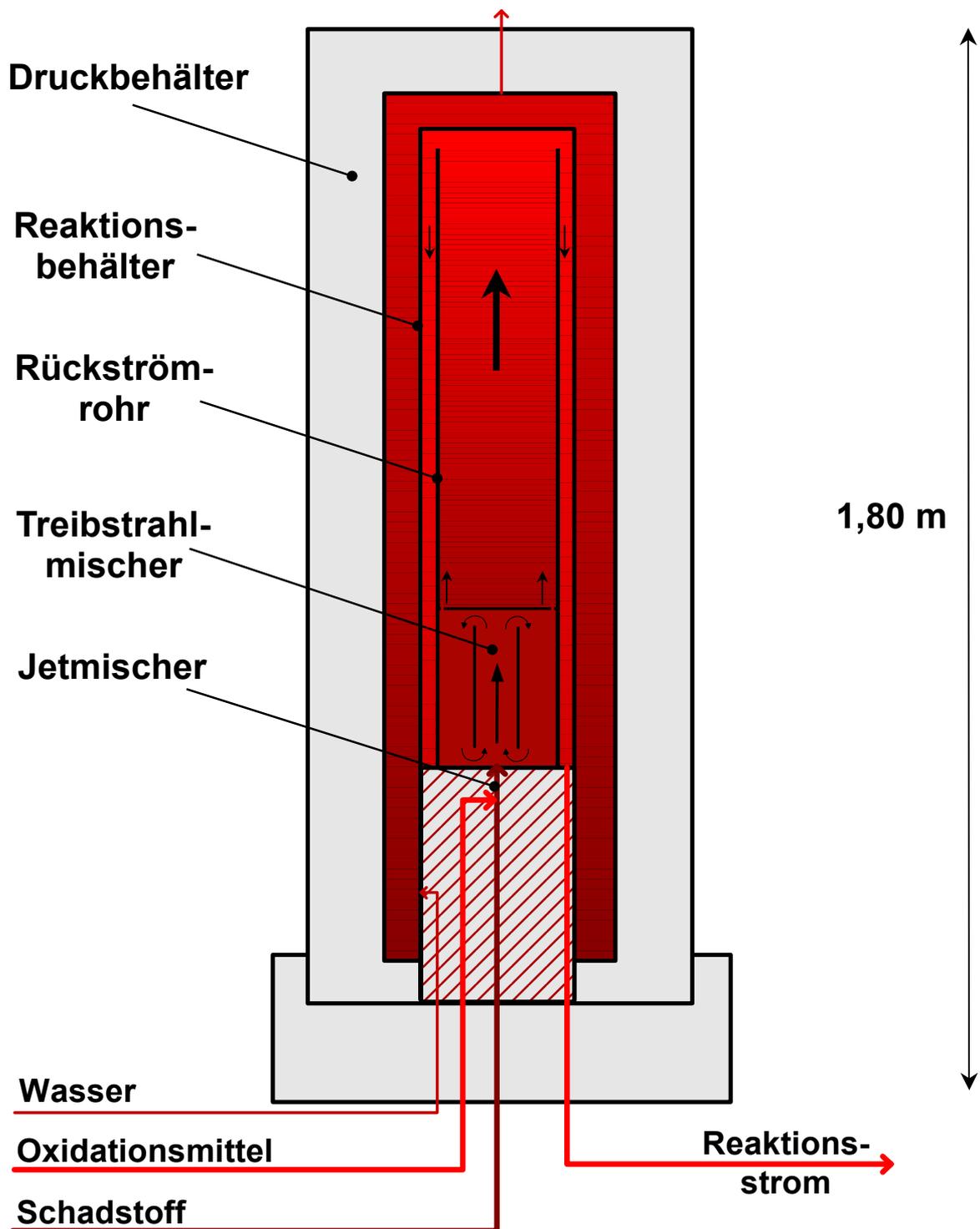


Abb. 12 Reaktorschema SUWOX 6

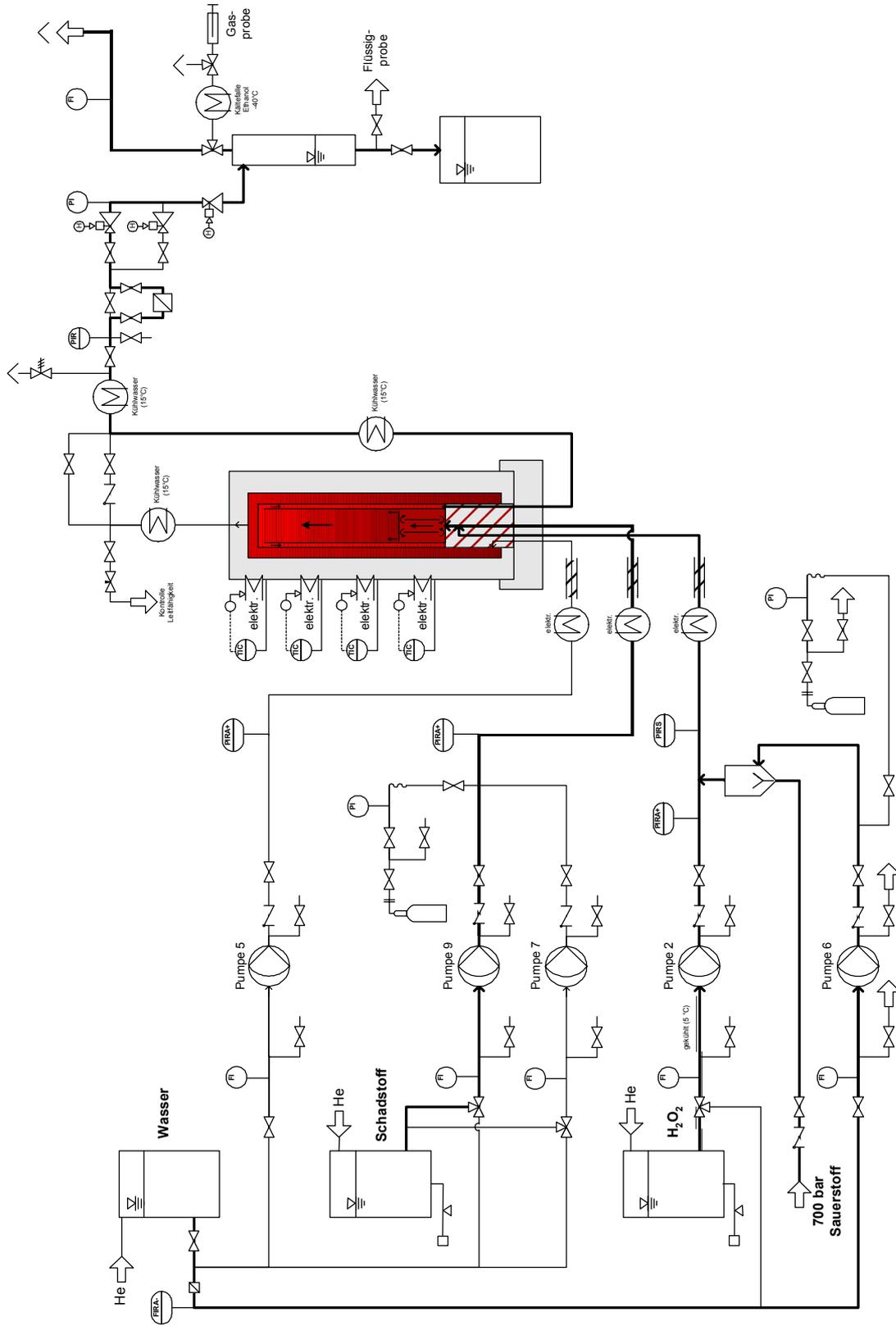


Abb. 13 Fließschema SUWOX 6

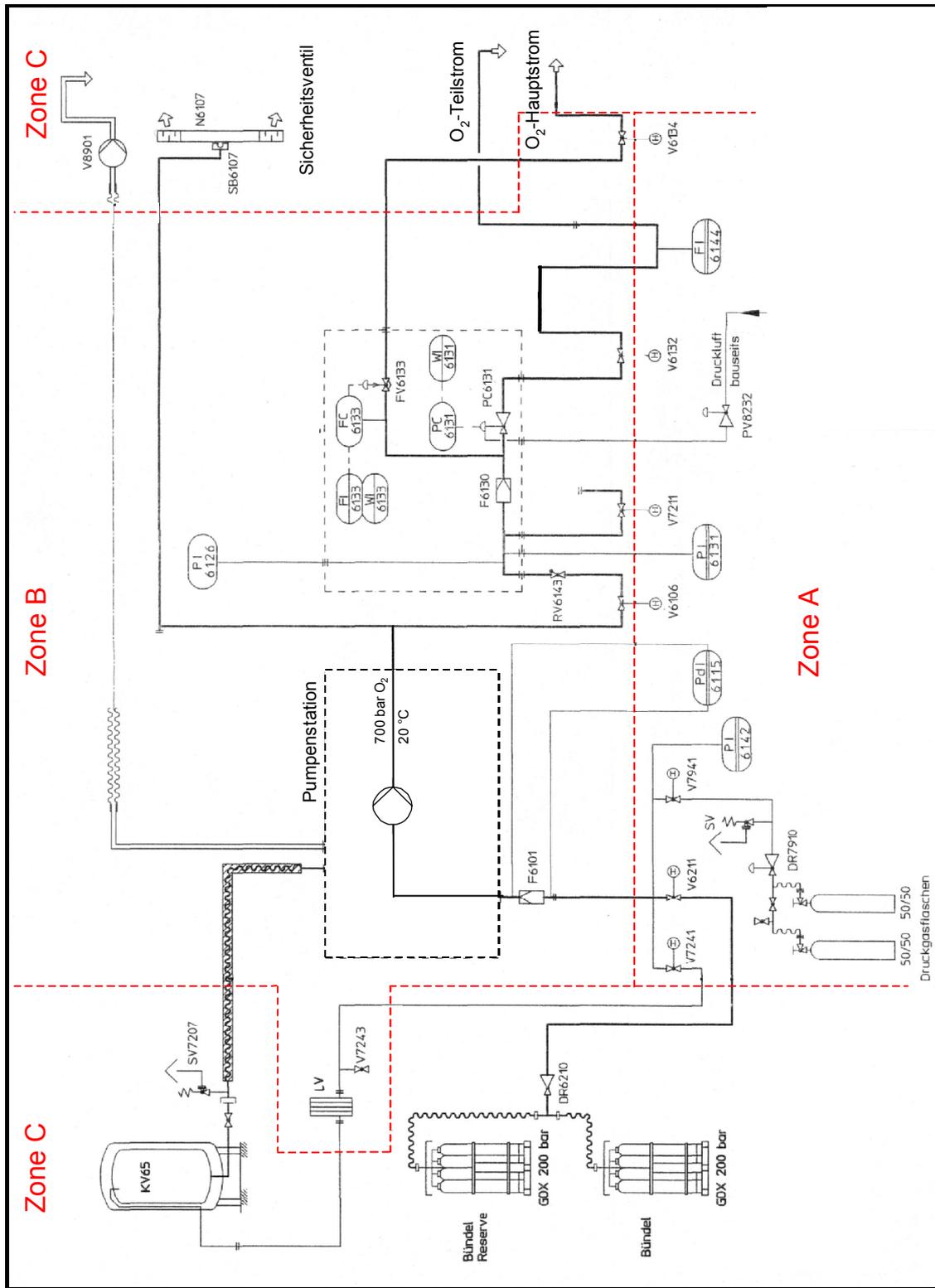
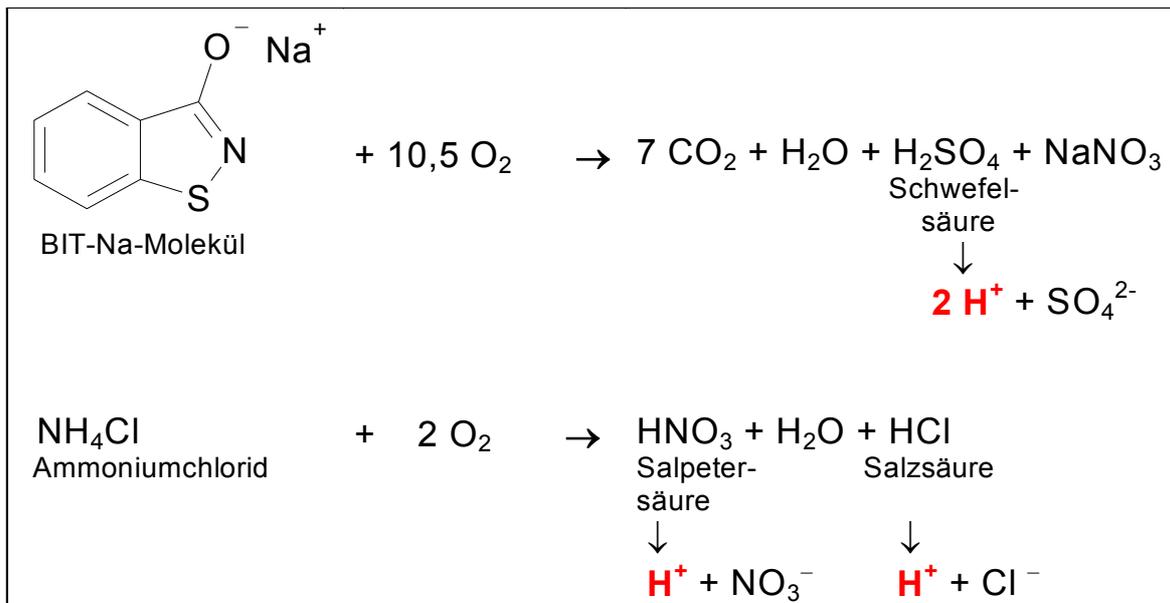


Abb. 14 Fließschema der 70 MPa O₂-Versorgung

Versuchsergebnisse

| Biozid-Versuch | pH-Wert Biozid-Abwasser | pH-Wert Prozesswasser |
|----------------|----------------------------|--------------------------|
| BIT 11 | 12,2 | 5,4 |
| BIT 29 | 12,2 | 1,5 |

Bildung von Säure aus BIT und Ammoniumchlorid



Bildung und Reaktionen von NaHCO₃

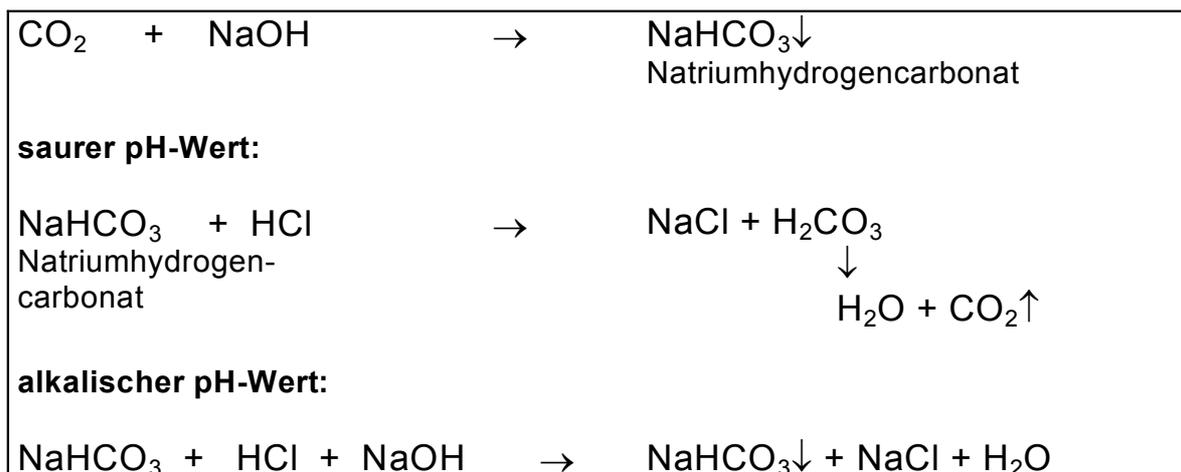


Abb. 15 Einflussfaktoren auf den pH-Wert

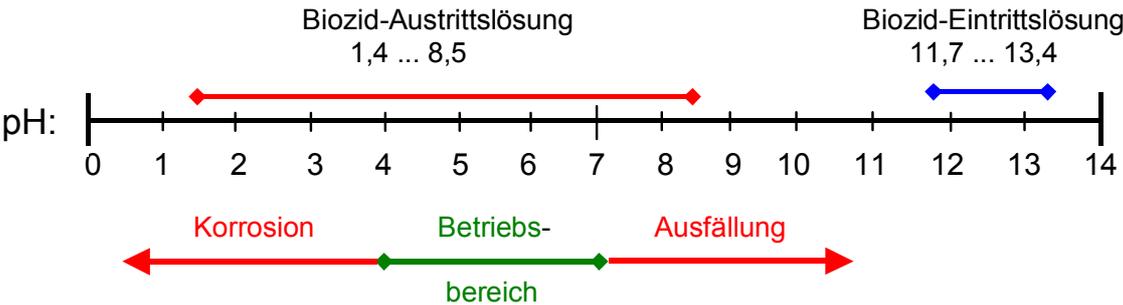


Abb. 16 pH-Wert Bereiche von Eintritts- und Austrittslösung

| Betriebsdaten: $p = 700 \text{ bar}$, $T = 480 \text{ °C}$, Verweilzeit = 80 s | | | | | |
|--|---|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|--------|
| | $\dot{m}_{\text{Schadstoff}}$ [kg/h] | V_{Reaktion} [L] | H_{Reaktion} [mm] | Druckbehälter Außenmaße | |
| | | | | D_a [mm] | H [mm] |
| SUWOX- Technikum | 8,1 | 0,6 | 800 | 70 | 1500 |
| Pilot-Anlage | 200 | 14 | 2300 | 160 | 2500 |
| industrielle Anlage | 400 | 28 | 2900 | 200 | 3100 |

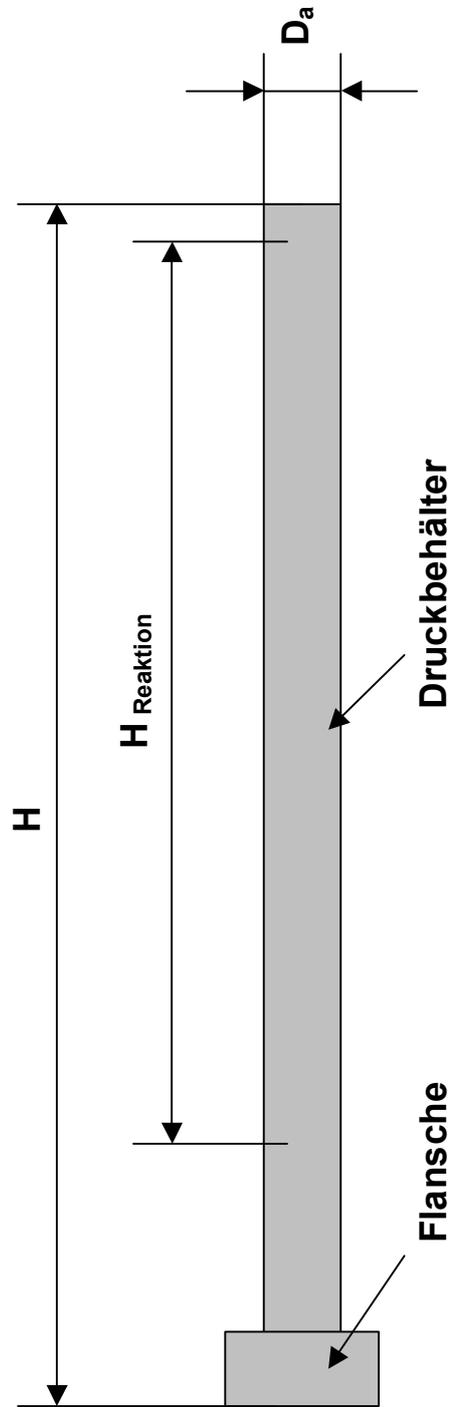


Abb. 17 Skalierung der SUWOX-Anlage

12 Tabellen

| | | |
|-----------|---|----|
| Tabelle 1 | Salzlöslichkeit in Abhängigkeit von p und T nach [27] | 45 |
| Tabelle 2 | Ergebnisse mit industriellen Abwässern | 46 |
| Tabelle 3 | Schwankungsbreite der Inhaltsstoffe des untersuchten Biozid-Abwassers | 47 |
| Tabelle 4 | Analysen der Versuche 8-12 mit Biozid-Abwasser | 48 |
| Tabelle 5 | Zusammenstellung der Versuchsergebnisse | 49 |
| Tabelle 6 | Inhaltsstoffe und pH-Werte verschiedener Wasserstoffperoxide | 50 |

Tabelle 1 Salzlöslichkeit in Abhängigkeit von p und T nach [27]

| Salzkonzentration, Eintrittslösung | 10 % NaCl | 13 % NaCl + H ₂ O ₂ | 10 % NaCl + H ₂ O ₂ + CH ₂ Cl ₂ | 0,481 % (NaCl + Na ₂ SO ₄) | 0,467% (NaCl + Na ₂ SO ₄) |
|---------------------------------------|--------------|--|---|---|--|
| Betriebsbedingungen | | | | | |
| p [MPa] | 40,0 | 40,0 | 40,2 | 40,0 | 48,1 |
| T [°C] | 420 | 421 | 423 | 421 | 422 |
| O ₂ -Stöchiometrie | --- | --- | 2 | --- | --- |
| Eintrag [g/h] | | | | | |
| NaCl | 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 | 109 | 111 | 108 | 2,35 | 2,28 |
| Na ₂ SO ₄ | --- | --- | --- | 1,30 | 2,25 |
| CH ₂ Cl ₂ | --- | --- | 2 * 10 ⁻³ | --- | --- |
| Wiederfindungsrate [%] | | | | | |
| NaCl | 99,1 | 100 | 105 | 101 | 103 |
| Na ₂ SO ₄ | --- | --- | --- | 56,0 | 101 |
| Abbaugrad [%] | --- | --- | 99,96 | --- | --- |

Tabelle 2 Ergebnisse mit industriellen Abwässern

| Kriterien | Fotochemikalien | Biozidproduktion | Wasserlackherstellung | Pharmaabwasser |
|---|--|--|--|--|
| Schadstoff-Abbau | > 99,6 % | > 99,9 % | > 99,9 % | > 99,6 % |
| Stoffgruppen | <ul style="list-style-type: none"> - p-Benzochinon - stickstoffhaltige org. Verbindungen - hydroxilierte Aromaten - Polyalkohole - Schwefel | <ul style="list-style-type: none"> - 1,2-Benzisothiazol-3-(2H)-on-Natrium (1%) - Aromaten, teilweise chloriert | <ul style="list-style-type: none"> - ein- und mehrwertige Alkohole, z.T. kondensiert - schwefel- und stickstoffhaltige organische Verbindungen | <ul style="list-style-type: none"> - Methansulfonsäure (20%) - Isopropanol |
| CSB [g/l] | 31-126 | 50 - 80 | 167 | 96 |
| pH-Wert, Eintritt | 8 | 12 – 13,5 | 8 | 5 |
| pH-Wert, Austritt | 1 | 3 – 7 | 2 | < 1 |
| Salzeintrag [g/l] | 25 - 110 | 200 | 0,2 | 200 |
| Salz-Rückstand | starke Ablagerungen | minimale Ablagerungen | minimale Ablagerungen | Ablagerungen |
| Werkstoff der Einbauten | Al ₂ O ₃ | Inconel 625 | Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ |
| Technische Realisierung | nicht möglich | Pilot-Projekt | möglich | möglich |
| Interessenslage des Verursachers | großes Interesse und Bedarf vorhanden | großes Interesse und Bedarf vorhanden | Interesse vorhanden | Interesse und Bedarf vorhanden |

Tabelle 3 Schwankungsbreite der Inhaltsstoffe des untersuchten Biozid-Abwassers

| Anorganik | | | Organik | | |
|-------------------------------------|-------------|-------------|----------------------------|-------------|-------------|
| Hauptbestandteile in g/l | min. | max. | | min. | max. |
| Chlorid | 14,1 | 133 | DOC in g O ₂ /l | 5,6 | 32,1 |
| Natrium | 14,3 | 124 | CSB in g/l | 22,1 | 164,4 |
| Ammonium | 0,6 | 16,7 | AOX in mg/l | 90 | 1430 |
| Sulfat | 1,2 | 10,9 | Biozid in % | 0,04 | 0,84 |
| Nebenbestandteile | | | | | |
| in mg/l | min. | max. | | min. | max. |
| Nitrat | 1 | 1050 | pH-Wert | 11,7 | 13,4 |
| Kalium | 27 | 840 | | | |
| Phosphor | < 5 | 426 | | | |
| Silicium | 14 | 282 | | | |
| Calcium | < 2 | 235 | | | |
| Aluminium | < 2 | 40 | | | |
| Nickel | < 2 | 40 | | | |
| Nitrit | 1 | 24 | | | |
| Chrom | < 1 | 20 | | | |
| Eisen | < 1 | 20 | | | |
| Magnesium | < 0,5 | 0,5 | | | |

Tabelle 4 Analysen der Versuche 8-12 mit Biozid-Abwasser

| Versuch | Ausfällungen | hauptsächliche Korrosionsprodukte | Ort des Versagens | Beobachtungen |
|---------|---|---|-------------------|---|
| 8 | Ca-Phosphat-Verbindung, Na ₂ SO ₄ | Ca-Fe-Phosphat, NiO | Rohrwendel | Blockade in Rohrwendel Rohrwendel durchkorrodiert |
| 9 | Na ₂ SO ₄ , CaCO ₃ | Metallphosphate, NiO | --- | --- |
| 10 | --- | Fe(OH,Cl), NiO Na-Fe-Sulfat-OH Fe-Phosphat-OH Fe ₂ O ₃ | Rohrwendel | Rohrwendel durchkorrodiert |
| 11 | <u>Fremdelemente:</u> Al, Na, Si, Cl | <u>Inconel-Korrosion:</u> Ni, Mo, Fe, Nb, Cr | Rohrwendel | Anbackungen (möglicherweise Al-Si-Verbindungen) und Lochfraß Na-Alumosilicat in der Mischkammer (100°C) abgeschieden |
| 12 | <u>Fremdelemente:</u> Al, Na, Si, Cl, S | <u>Inconel-Korrosion:</u> Ni, Mo, Fe, Cr | Rohrwendel | Anbackungen und Lochfraß |

Anmerkung: In den Versuchen 8 – 10 wurden die Ausfällungen und Korrosionsprodukte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt, in den Versuchen 11 und 12 mittels EDX. Aus diesem Grund kann bei Versuch 11 und 12 nur die atomare, nicht die kristalline Zusammensetzung angegeben werden.

Tabelle 5 Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

| Reaktor SUWOX | Versuch | Stöchiometrie | Verweilzeit [min] | CSB [g/l] | pH-Wert Eintritt | pH-Wert Austritt | Abbaugrad* [%] |
|---------------|-------------------------------------|---------------|-------------------|-----------|------------------|------------------|----------------|
| 4 | Biozid 1 | 2,5 | 7,10 | 62,7 | 12,4 | 5,4 | 99,98 |
| | Biozid 2 | 2,6 | 9,88 | 97,1 | 12,3 | 2,9 | 99,98 |
| | Biozid 3 | 2,2 | 12,24 | 66,3 | 12,6 | 7,4 | 99,96 |
| | Biozid 4 | 2,1 | 6,30 | 57,8 | 13,4 | 7,3 | 99,61 |
| | Biozid 5 | 2,0 | 5,60 | 164,4 | n. b. | n. b. | n. b. |
| | Biozid 6a | 1,9 | 6,23 | 63,9 | 12,4 | 6,7 | 99,92 |
| | Biozid 6b | 1,5 | 6,25 | 63,9 | 12,4 | 6,8 | 99,94 |
| | Biozid 7 | 1,5 | 6,45 | 62,7 | 12,8 | 7,6 | 99,41 |
| 5 | Biozid 8a | 2,4 | 6,85 | 21,9 | 12,0 | 3,7 | 97,06 |
| | Biozid 8b | 2,3 | 6,67 | 21,9 | 12,0 | 4,7 | 98,33 |
| | Biozid 9 | 2,0 | 6,66 | 22,1 | 12,0 | 3,9 | 99,99 |
| | Biozid 10 | 1,9 | 6,91 | 64,4 | 11,7 | 1,4 | 99,97 |
| | Biozid 11 | 2,0 | 6,73 | 83,2 | 12,2 | 5,4 | 99,99 |
| | Biozid 12 | 2,1 | 6,68 | 80,6 | 12,2 | 5,5 | 99,98 |
| | Biozid 13 | 2,1 | 6,98 | 80,0 | 12,8 | 5,3 | 99,92 |
| | Biozid 14 | 2,0 | 6,67 | 80,0 | 12,8 | 5,6 | 99,91 |
| | Biozid 15 | 2,0 | 6,71 | 80,0 | 12,8 | 5,9 | 99,93 |
| | Biozid 16 | 2,2 | 6,41 | 77,8 | 12,8 | 5,8 | 99,94 |
| | Biozid 17 | abgebrochen | n. b. | 77,8 | n. b. | 6,0 | n. b. |
| | Biozid 18 | abgebrochen | n. b. | 77,8 | n. b. | n. b. | n. b. |
| | Biozid 19 | 2,2 | 6,52 | 77,8 | 12,7 | 6,0 | 99,98 |
| | Biozid 20 | 2,1 | 3,29 | 77,8 | 12,9 | 6,0 | 99,97 |
| | Biozid 21 | 2,2 | 1,95 | 61,1 | 13,3 | 8,5 | 99,94 |
| | Biozid 22 | 2,1 | 3,36 | 61,1 | 13,3 | n. b. | 99,86 |
| | Biozid 23a | 2,0 | 3,37 | 52,2 | 12,4 | 6,6 | 99,90 |
| | Biozid 23b | 2,2 | 3,35 | 52,2 | 12,4 | 6,2 | 99,92 |
| | Biozid 24 | abgebrochen | n. b. | 52,2 | n. b. | n. b. | n. b. |
| | Biozid 25a | 2,1 | 3,35 | 52,2 | 12,5 | 6,1 | 99,88 |
| Biozid 25b | 2,0 | 1,72 | 52,2 | 12,5 | 6,4 | 99,91 | |
| Biozid 26 | 2,1 | 3,30 | 49,9 | 12,5 | 6,1 | 99,77 | |
| Biozid 27a | 2,0 | 3,30 | 49,9 | 12,5 | 5,7 | 99,98 | |
| Biozid 27b | 2,0 | 1,34 | 49,9 | 12,5 | 6,0 | 99,99 | |
| Biozid 28a | 2,1 | 3,34 | 49,9 | 12,7 | n. b. | n. b. | |
| Biozid 28b | 1,7 | 1,39 | 49,9 | 12,7 | 6,2 | 99,99 | |
| Biozid 28c | 1,5 | 1,37 | 49,9 | 12,7 | 6,2 | 99,99 | |
| Biozid 28d | 1,3 | 1,37 | 49,9 | 12,7 | 6,2 | 99,99 | |
| 6 | Biozid 29 | abgebrochen | 1,89 | 108 | 12,2 | 1,5 | > 99,99 |
| | Biozid 30 | abgebrochen | n. b. | 139 | 13,3 | n. b. | n. b. |
| | MeOH, H ₂ O ₂ | 1,9 | 1,95 | 83,0 | n. b. | 4,1 | 99,99 |
| | MeOH, H ₂ O ₂ | 1,3 | 1,32 | 83,0 | n. b. | 4,1 | > 99,99 |
| | MeOH, O ₂ | 1,5 | 2,50 | 83,0 | n. b. | 4,0 | > 99,99 |

Jeder farbig markierte Block markiert eine neue Abwasser-Charge

* bezogen auf DOC

Tabelle 6 Inhaltsstoffe und pH-Werte verschiedener Wasserstoffperoxide

| | Degussa 35 %ig | Atofina 50 %ig | Solvay 50 %ig | Ausimont 60 %ig |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Silicium [µg/l] | 14 | 48 | 124 | 42 |
| Phosphor [µg/l] | 930 | 12000 | 9800 | 5600 |
| Zinn [µg/l] | 600 | 2160 | 464 | 8,2 |
| pH-Wert | 2,8 | 1,6 | 0,5 | 2,2 |

13 Abkürzungen

| | |
|---------|---|
| AOX | Adsorbierbare Organische Halogenverbindungen |
| BGV B7 | Berufsgenossenschaftliche Vorschriften (Unfallverhütungsvorschriften) „Sauerstoff“ |
| BIT-Na | 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-on-Natrium |
| CKW | Chlorkohlenwasserstoff |
| CSB | Chemischer Sauerstoffbedarf |
| DOC | Gelöster Organischer Kohlenstoff |
| EDTA | Ethylendiamintetraacetat |
| EDX | Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie |
| GC/MS | Gaschromatographie/Massenspektrometrie |
| GC/WLD | Gaschromatograph mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor |
| IC | Ionenchromatographie |
| ICP | Induktiv gekoppeltes Plasma |
| IMF-III | Institut für Materialforschung, Bereich Werkstoffprozesstechnik |
| ITC-CPV | Institut für technische Chemie, Bereich chemisch-physikalische Verfahren |
| ITC-WGT | Institut für technische Chemie, Bereich Wasser- und Geotechnologie |
| SCWO | <u>S</u> upercritical <u>W</u> ater <u>O</u> xidation |
| SUWOX | <u>S</u> uperkritische <u>W</u> assero <u>x</u> idation |