

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

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

## Einleitung

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

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

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

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

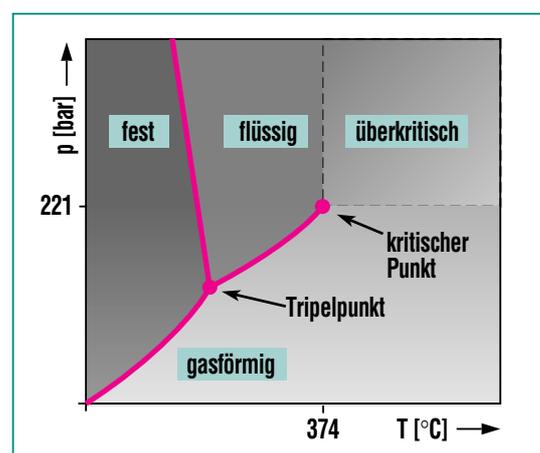


Abb. 1: Die Lage des überkritischen Gebietes im Zustandsdiagramm von Wasser in schematischer Darstellung.

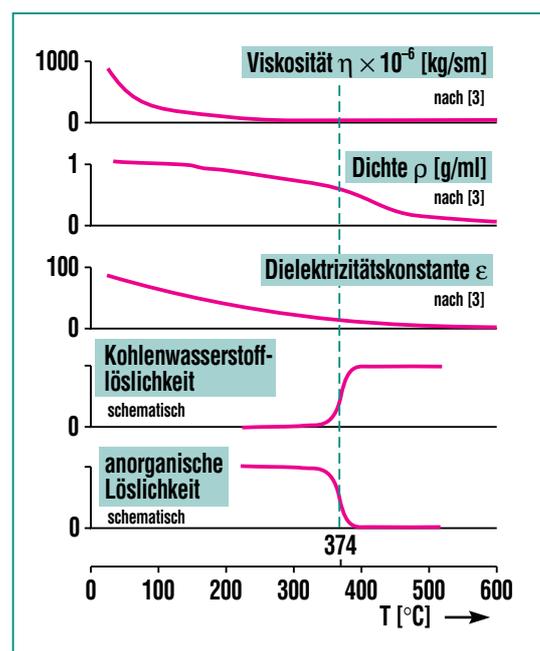


Abb. 2: Die Änderung wichtiger Eigenschaften von Wasser beim Übergang in das überkritische Gebiet bei einem konstanten Druck von 400 bar.

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

Tab. 1: Liste der verwendeten Abkürzungen.

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

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

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

### Reaktorentwicklung

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

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

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

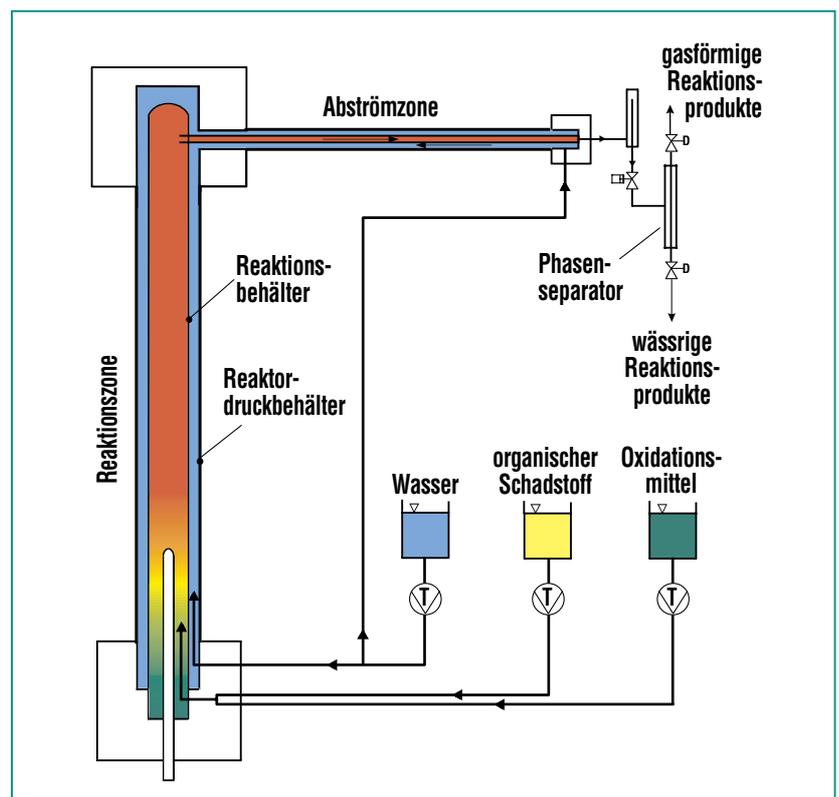


Abb. 3: Das SUWOX-Anlagenschema, basierend auf einem konzentrischen Doppelrohrkonzept.

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

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

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

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

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

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

Werkstoffkombinationen eingesetzt werden können.

### Verfahrensentwicklung

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

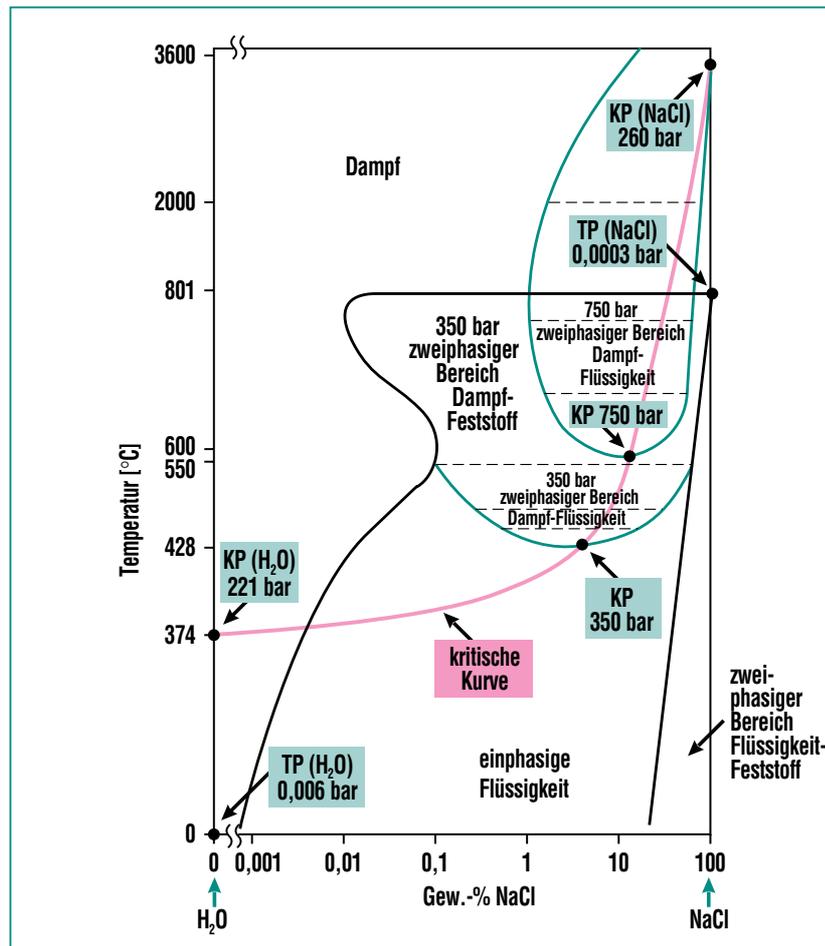


Abb. 4: Das Stoffsystem  $H_2O-NaCl$  in Abhängigkeit von Temperatur und Salzgehalt, schematisiert nach [9].

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

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

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

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

Tab. 2: Ergebnisse zur Salzlöslichkeit in überkritischem Wasser.

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

### Ergebnisse mit realen Abwässern

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

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

### Sickerwasser, Hausmülldeponie

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

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

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

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

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

### Sickerwasser, Sondermülldeponie

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

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

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

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

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

und Spuren von Stickstoff ausschließlich CO<sub>2</sub> analysiert. Somit wird der angestrebte Stoffumsatz zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erzielt. Bezogen auf den DOC-Wert wird ein Abbaugrad > 99,2 % erreicht. Die Dioxine und Furane werden bis in die Nähe des Anlagenblindwertes abgebaut und unterschreiten den von der Überwachungsbehörde festgelegten 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 g/l, während im Auslauf 91 % davon wiedergefunden werden. Man sieht, dass mehr als 40 % der schwerlöslichen Komponenten Calcium und Silizium den Prozess durchlaufen. Ein fehlender Rest wird als ausgefallenes CaSO<sub>4</sub> in der Aufheizzone des Reaktors durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen [11]. Mit diesen Ergebnissen hat das Verfahren seinen ersten Test mit einem schwierigen Schadstoff bestanden.

### Fotochemikalien

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

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

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

Prozess im Vergleich zur Verbrennung sehr geeignet ist.

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

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

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

### Technische Konservierungsstoffe

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### Diskussion und Ausblick

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

An der Realisierung der beiden Lösungswege wird zur Zeit im

Hinblick auf deren technische Anwendung gearbeitet.

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

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

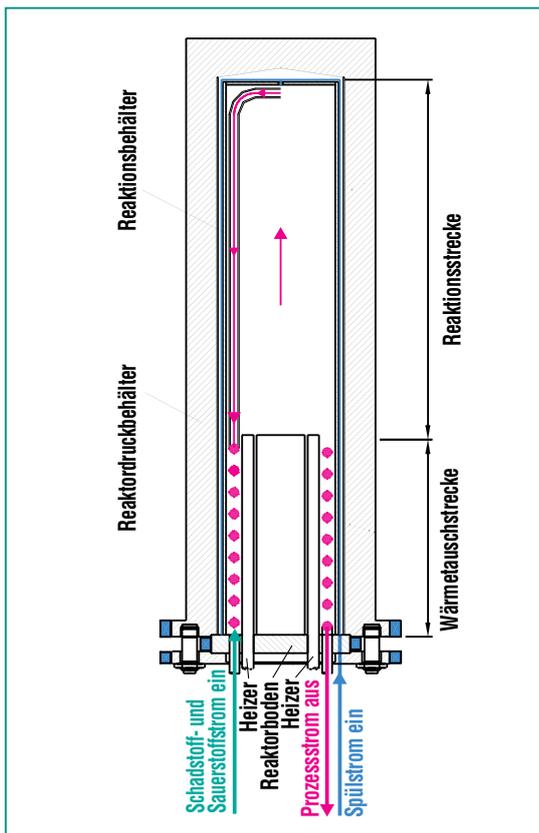


Abb. 5: Der Entwurf eines SUWOX-Anlagenschemas für den technischen Einsatz.

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

### Danksagung

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

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

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

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

### Literatur

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