

Schadstoffabbau in überkritischem Wasser – CFD-Simulation und Experiment im Schwitzwandreaktor

M. Böttcher, IRS; J. Abeln, ITC

Einleitung

Bei der industriellen Herstellung von Chemikalien, Pharmazeutika oder Papier fallen große Mengen Abwässer als Lösungen oder Suspensionen mit nur mäßig hohen Schadstoffkonzentrationen und geringem Brennwert an. Daher lohnt sich meist eine Verbrennung nur nach kostenintensivem Anreichern der organischen Schadstoffe.

Am ITC-GPV wird der SCWO-Prozeß als verfahrenstechnische Variante zum Schadstoffabbau in industriellen Abwässern entwickelt.

SuperCritical Water Oxidation (SCWO) bezeichnet die Oxidation von Schadstoffen in überkritischem Wasser, also oberhalb von 221 bar und 374 °C. Dieses Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren bedingt spezielle Werkstoffe und höhere Sicherheitsansprüche an eine Anlage, aber die stark veränderten Eigenschaften von überkritischem Wasser (SCW) fördern einen schnellen und vollständigen Abbau der Schadstoffe [1].

Von großer Bedeutung sind Modellierung und Simulation des SCWO-Prozesses. Diese werden am Institut für Reaktorsicherheit, IRS, durchgeführt und vertiefen die Kenntnis der dynamischen und thermohydraulischen Vorgänge im Reaktor, erlauben eine Optimierung von Reaktorgeometrien und ermöglichen Studien zum Verhalten bei Anlagenvergrößerung (scale-up), oder aber die Analyse von Extremsituationen (worst-case).

Überdies ist die Modellierung und Simulation des SCWO-Verfahrens für Kosten- und Sicherheitsanalysen wertvoll und kann Anlagen-Konfiguration und Prozessparameter optimieren.

Eigenschaften von überkritischem Wasser

Das SCWO-Verfahren zieht seine Vorteile aus den Eigenschaften von SCW. Dieses besitzt eine gasähnliche Viskosität und Diffusionseigenschaften sowie eine flüssigkeitsähnliche Dichte, sodass relativ hohe Teilchenkonzentrationen in einem gegebenen Volumen bei schneller Durchmischung ermöglicht werden.

Abb. 1 zeigt Dichte, Dielektrizitätskonstante, Salz- und Lösemittellöslichkeit für Wasser bei 250 bar als Funktion der Temperatur [2].

An der kritischen Temperatur kehrt sich die Salz- bzw. Lösemittellöslichkeit um. Oberhalb der kritischen Temperatur werden organische Stoffe vollständig gelöst und die Reaktionspartner können sofort miteinander reagieren.

In SCW beobachtet man allerdings eine wesentlich verringerte Salzlöslichkeit, die primär zu Ausfällungen, Ablagerungen und Verstopfungen und sekundär auch zu verschlechtertem Wärme-

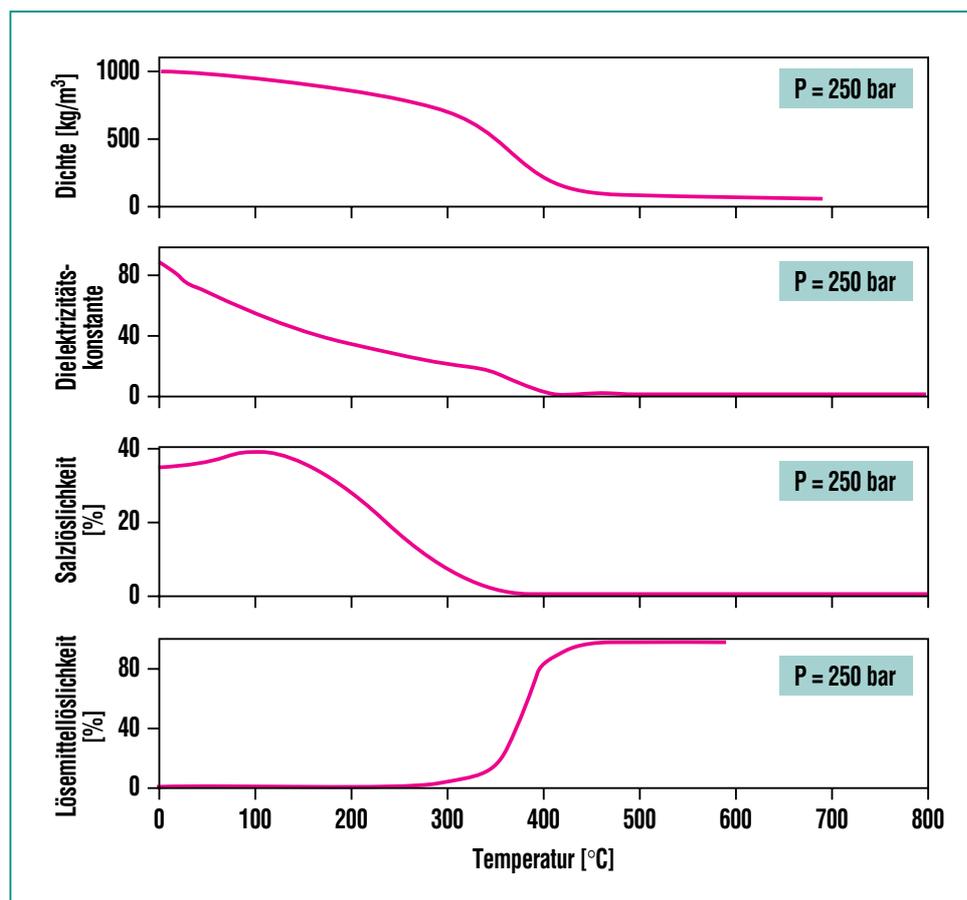


Abb. 1: Physikalische Eigenschaften von Wasser bei 250 bar.

durchgang und Korrosion führen kann. Verstopfung und Korrosion sind die Hauptursache für die geringe Verbreitung des SCWO-Verfahrens bei industriellen Anwendungen. Verfahrens- und anlagentechnische Lösungen dieser Probleme beim SCWO-Prozess sind Gegenstand der hier beschriebenen F&E-Arbeiten.

Reaktorkonzepte

Für eine industrielle SCWO-Anwendung kommen aus wirtschaftlichen Gründen nur kontinuierlich arbeitende Anlagen in Betracht, die als minimale Ausstattung folgende Komponenten besitzen: Verdichter, Vorwärmer, Reaktor, Kühler, Phasentrenner sowie Druckreduzierer.

Das größte Augenmerk gilt dabei den Reaktoren [3]. Deren Material muss immerhin bis zu 300 bar und 600 °C verkraften und auch gegen Chemikalien relativ widerstandsfähig sein.

Am einfachsten realisierbar sind *Rohrreaktoren* [4]. Länge und Durchmesser gestatten variable Ausführungen vom Labormaßstab bis zu industriellen Anlagen [5].

Die geringe Reaktionstemperatur von ca. 600 °C erfordert eine relativ lange Verweilzeit bzw. Reaktorlänge. Abwässer mit Salzfracht können zu Verstopfungen und Korrosion führen.

Eine weitere Variante ist der *Tankreaktor* [6], der im unteren Teil gekühlt wird und damit hohe Ansprüche an das Material stellt. Hierbei kann daher Korrosion auftreten.

Eine dritte Variante, *Hydrothermalbrenner* [7] genannt, besteht aus einer Doppelrohrdüse, durch die Feed und Oxidationsmittel in eine Hochdruckzelle eingespeist werden. Dieser heiße, reaktive Strom wird von einem koaxial geführten Kühlwasserstrom ummantelt. Dieser Reaktortyp hat sehr hohe Betriebskosten und wurde zu wissenschaftlichen Untersuchungen von Flammen unter Hochdruckbedingungen eingesetzt.

Der *Schwitzwandreaktor* (Transpiring Wall Reactor, TWR) [8,9] stellt die jüngste und aussichtsreichste Entwicklung des SCWO-Verfahrens dar, Abwässer zu behandeln, die Salze und Feststoffe enthalten. Der TWR ist prinzipiell ein Doppelrohrreaktor, der eine räumliche Trennung des Reaktionsorts vom Druck tragenden Material bewirkt. Das äußere Rohr trägt den Druck und das innere Rohr umschließt den Reaktionsort. Dieses innere Rohr ist eine poröse Membran aus Sintermetall, durch die von außen nach innen Wasser gespeist wird. Das Wasser bildet an der Innenwand einen Film, der Ablagerungen von Salzausfällungen vermindert und damit der Prävention von Verstopfung und Korrosionsschäden dient.

Aufbau und Experimente mit der SCWO-Anlage

Seit 1997 wird eine am ITC-CPV installierte SCWO-Pilotanlage betrieben, die mit einem TWR ausgestattet ist. Die Feedströme werden auf etwa 280 bar komprimiert, optional vorgeheizt und im Kopf des TWR gemischt. Koaxial

werden dabei Abwasser und der Hilfsbrennstoff Ethanol (innen) und die Luft (außen) eingespeist. Die exotherme Oxidation erzeugt Temperaturen bis 800 °C im inneren Reaktor: es bildet sich eine Flamme aus, in der die Oxidation sehr rasch verläuft. Das Schwitzwasser kühlt die Membran und den äußeren Druckbehälter auf 500–600 °C. Um die Zündtemperatur zu erreichen sowie zur Aufrechterhaltung der Reaktionsbedingungen ist die Druck tragende Wand im oberen Reaktionsraum elektrisch beheizbar. Probenahme ist in der Mitte und am Reaktorauslauf möglich. Nach Kühlung und Phasentrennung wird über ein Druckhalteventil entspannt und der Abgasstrom auf O₂, CO₂, CO analysiert. Die Regelung der Anlage erfolgt rechnergesteuert. Sicherheitstechnische Verriegelungen sind in Hardware ausgeführt. Abb. 2 zeigt ein Fließbild dieser Anlage und ein Foto des TWR.

Die SCWO-Anlage ist für 320 bar und 630 °C ausgelegt. Die Durchsätze betragen für Abwasser: 20 kg/h, Luft: 50 kg/h, Schwitz- und Quenchwasser: 80 kg/h. Der 95 cm lange Reaktor besteht aus Edelstahl (Werkstoff 1.4980) mit einem Durchmesser von 140/80 mm (außen/innen). Die innere Sintermetall-Membran besteht aus Edelstahl (Werkstoff 1.4404) mit einem Durchmesser von 66/60 mm (außen/innen) und einer Porengröße von 35 µm.

Ergebnisse des Abbaugrades für Schadstoffe in Abwässern aus verschiedensten Industriezweigen für SCWO-Experimente im TWR sind in Tab. 1 aufgelistet.

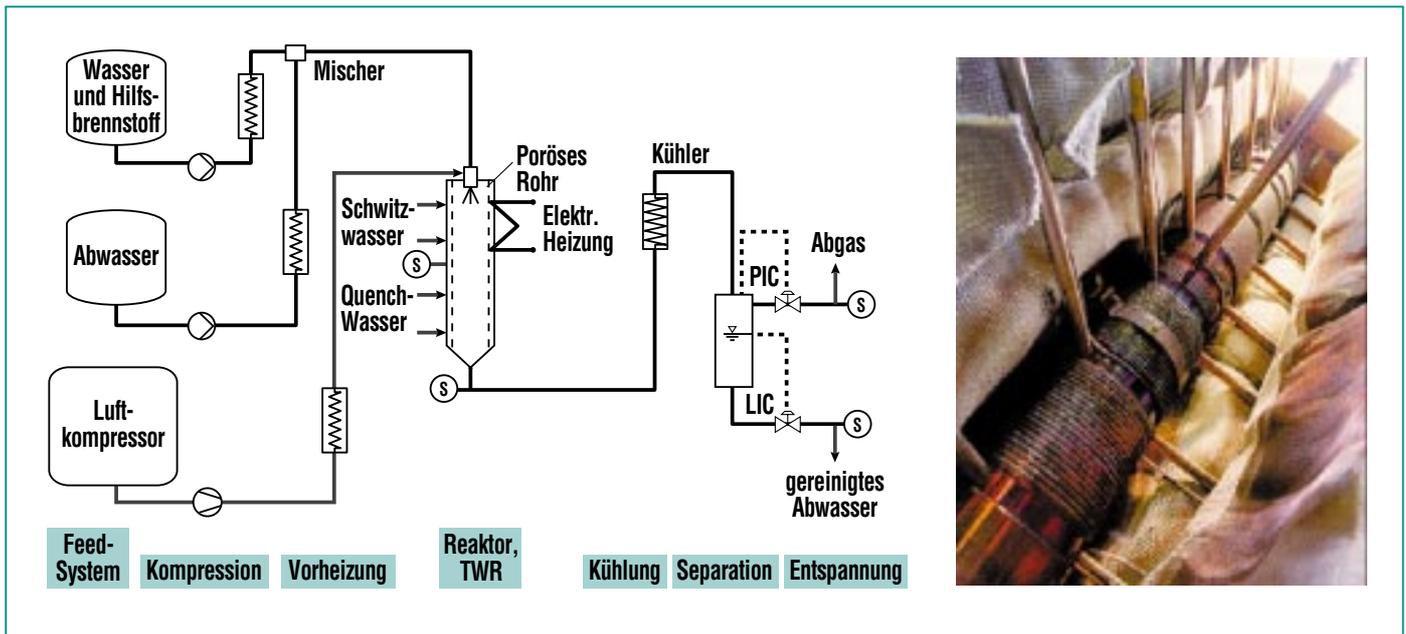


Abb. 2: Fließschema der SCWO-Anlage (links) und Foto des TWR (rechts).

Abwasser aus dem Bereich	Maximaler Feed-TOC ppm	Maximaler TOC-Abbau %	Reaktorrinnen-Temperatur °C
Pharma	< 20 000	97,00	550-650
Chemie	< 23 000	99,99	550-650
Polymer	< 50 000	99,99	650-750
Papier	< 11 000	99,00	500-650
Klärwerk	< 5 400	99,80	550-600

Tab. 1: Parameter und Ergebnisse bei der SCWO realer Abwässer.

Die Abwässer besitzen unterschiedliche Eigenschaften (Kohlenstoffgehalt (TOC), Feststoff- und Salzanteile) und wurden bei etwa 280 bar oxidiert. Die Abbauraten lagen in der Regel weit über 99 %. Abb. 3 zeigt Fotos von Papier- und Polymer-Abwässern und Proben nach der Anwendung des SCWO-Verfahrens. Man erkennt deutlich, dass die Proben nun klare Lösungen sind. Die festen organischen Schadstoffanteile werden vollständig abgebaut.

Computational Fluid Dynamics – Simulation des Schwitzwandreaktors

Um die Vorgänge im TWR zu verstehen, wurden am IRS numerische Simulationen mit Blick auf das Strömungsverhalten von Reaktor und Schwitzwand, Verteilung der Spezies, Ablagerung von Salzen und Prozesse in einer großskaligen Anlage durchgeführt.

Eine Verifikation der Simulationsergebnisse ist durch Temperaturmessungen sowie Abbauraten (Stoffbilanzen) möglich.

Für die Modellierung wird der kommerzielle CFD-Code CFX 4.4 verwendet. Unter Anwendung der Finite-Volumen-Methode werden die Bilanzgleichungen für Energie, Impuls sowie Massebilanzen für die einzelnen Spezies gelöst. Zur Beschreibung von Turbulenz wird ein RNG (ReNor-

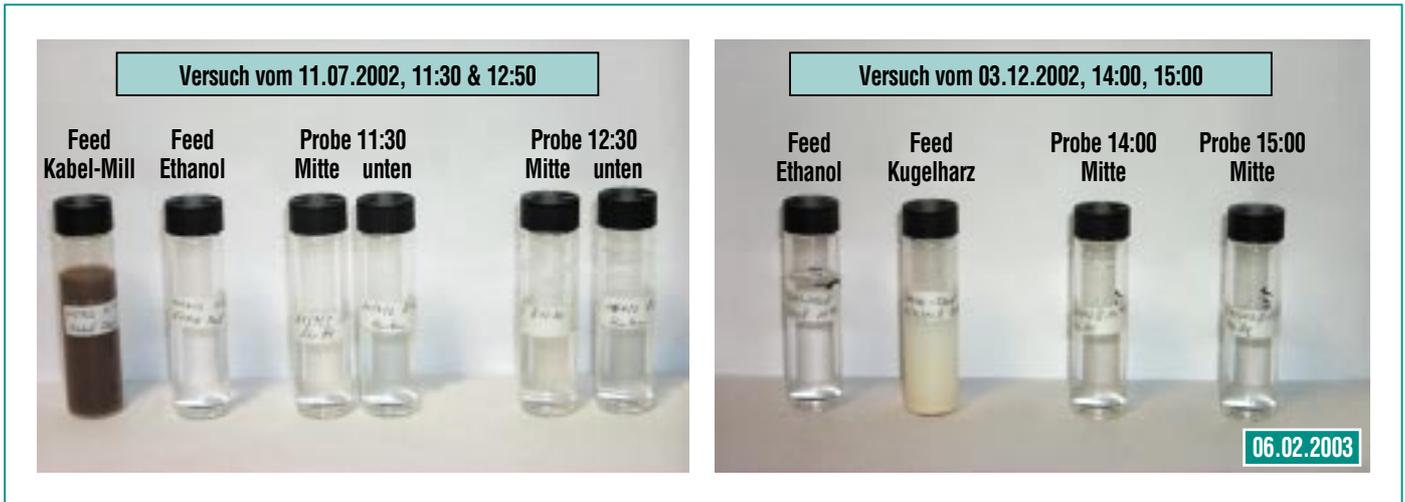


Abb. 3: Fotos von Abwässern und Proben nach SCWO-Behandlung. Linkes Foto: Papierabwässer, rechtes Foto: Polymerabwässer.

malization Group)-k- ϵ -Turbulenzmodell verwendet. Die Schwitzwand wird durch ein „porous-body“-Modell simuliert [10]. Als organischer Feed wird ein Gemisch

aus Wasser und Ethanol betrachtet. Die Ethanoloxidation wird als Globalreaktion behandelt [11].

Abb. 4 zeigt die Temperaturverteilung einer 2D-Simulation für ein SCWO-Experiment von Ethanol mit den Parametern:

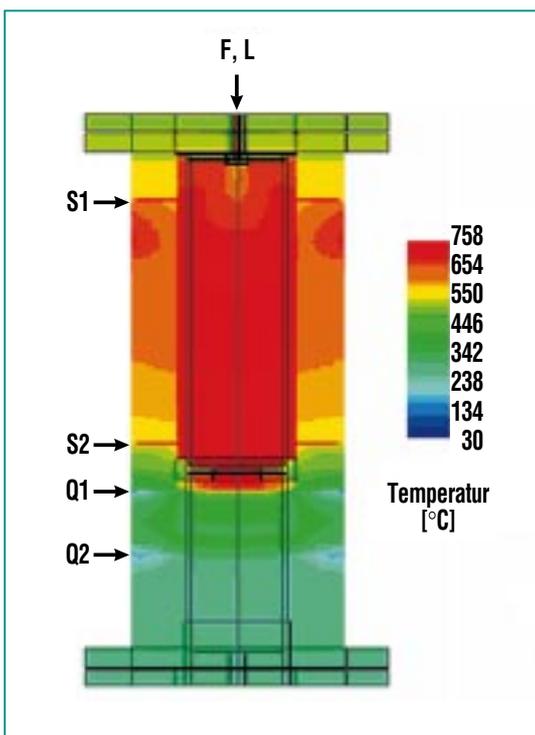


Abb. 4: Berechnete 2D-Temperaturverteilung.

Feed (10 Gew.-% Ethanol)

T = 490 °C 5.5 kg/h.
koax. Haupteinlass,
inneres Rohr (F)

Luft

T = 540 °C 8.5 kg/h.
koax. Haupteinlass,
Ringspalt (L)

Schwitzwasser (S1, S2)

T = 550 °C 6.5 kg/h
2 rad. Einspeisungen,
Reaktionsraum

Quenchwasser (Q1, Q2)

T = 30 °C 13.0 kg/h
2 rad. Einspeisungen,
Quenchraum

Der Feed tritt zusammen mit der Luft (F, L) unter überkritischen Be-

dingungen in den Reaktionsraum unter Ausbildung eines Jets. Die höchsten Temperaturen von ca. 750 °C werden hierbei unterhalb der Reaktionszone erreicht. Deutlich erkennbar ist die elektrisch beheizte äußere Wandoberfläche (1000 W) unterhalb der obersten radialen Schwitzwassereinspeisung (S1). Reaktionsraum und Abkühl-(=Quench)raum sind durch eine blendenförmige Querschnittsverengung voneinander getrennt. Im Quenchraum wird die kritische Temperatur von 374° C unmittelbar unterhalb der Blende unterschritten, was für die Strömung die gleichzeitige Existenz einer gasförmigen und flüssigen Phase bedeutet. Dieser Effekt wird derzeit von der Simulation nicht berücksichtigt.

Die Abb. 5 und 6 zeigen gemessene und berechnete Temperaturen entlang der Reaktorachse sowie im Spalt zwischen der äußeren Wand und der Schwitzwand (x = 1 m: Haupteinlass; x = 0 m:

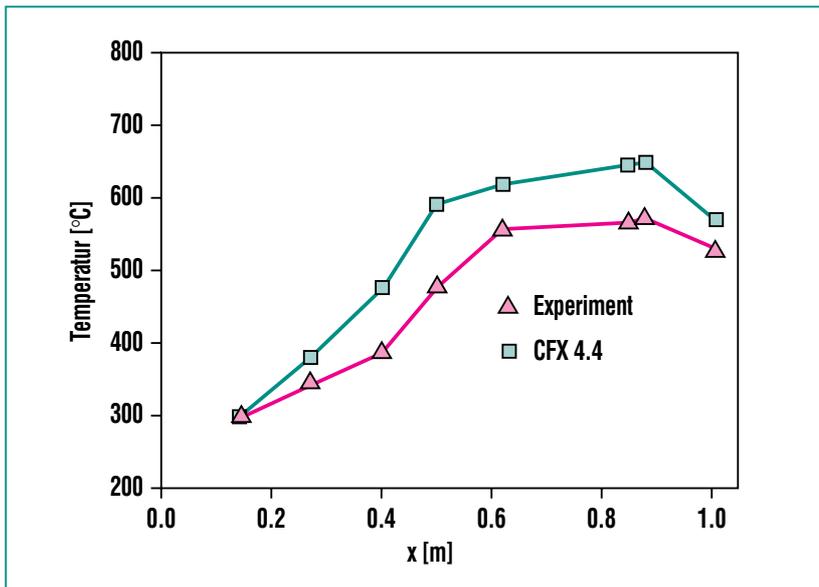


Abb. 5: Temperaturverteilung im Spalt.

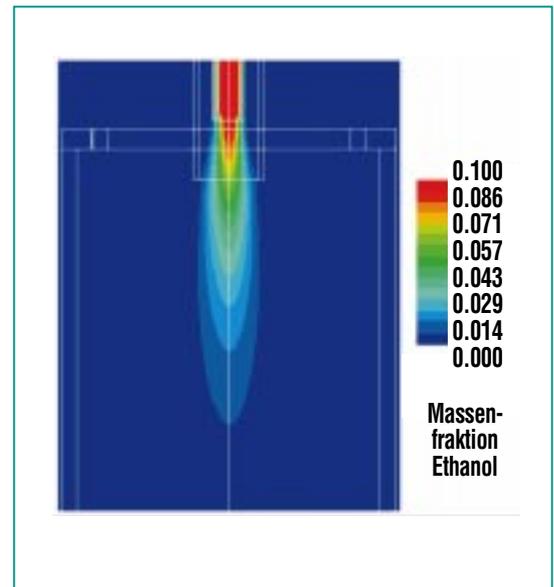


Abb. 7: Massenfraktion von Ethanol.

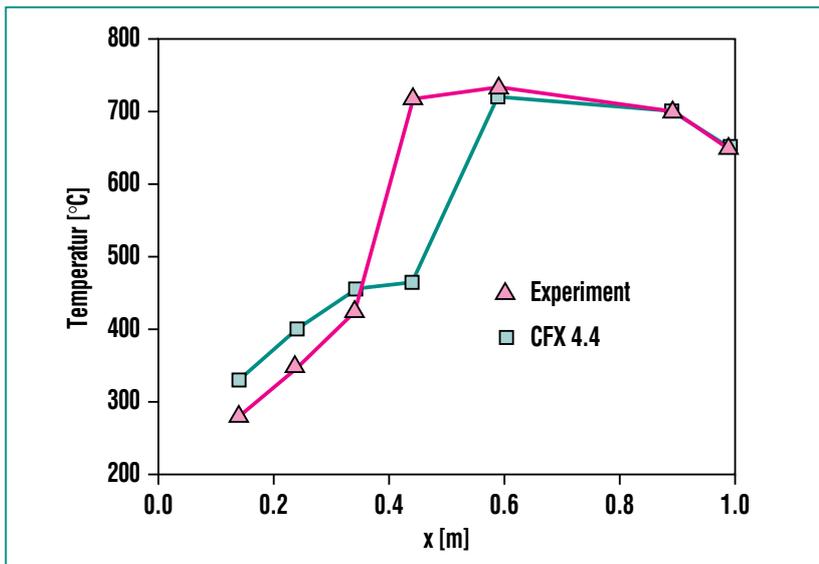


Abb. 6: Temperaturverteilung im Reaktor.

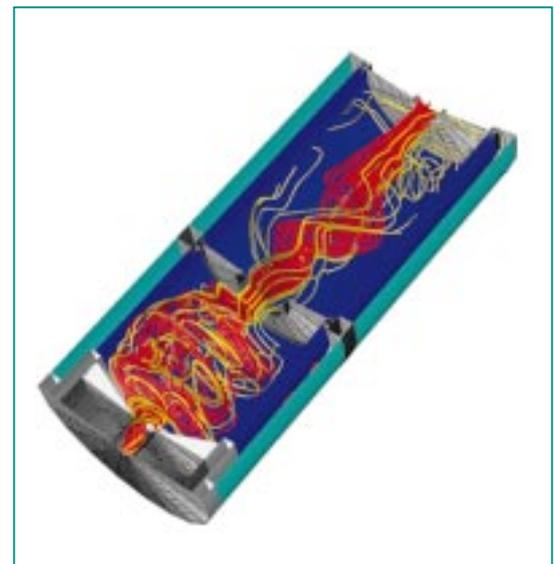


Abb. 8: 3D-Stromliniensimulation.

Auslass). Im Reaktionsraum (0.6-1.0 m) ist die Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung zum Teil sehr gut. Die Ursachen für Abweichungen liegen am Übergang zu zweiphasiger Strömung sowie der Erfassung von Wärmeverlusten. Außerdem sind die Turbulenzmodelle im Bereich der Schwitzwand ungenau.

Abb. 7 zeigt für die obere Hälfte des Reaktionsraums die Massenfraktion des Ethanols. Die Oxidation verläuft mit flammenähnlicher Struktur vollständig ab und wird experimentell beobachtet. In Abb. 8 wird in einer 3D-Simulation die Ausbildung der Strömung durch Stromlinien dargestellt (rot:

reaktiver Jet; gelb: Schwitz- und Quenchwasser).

Der zentrale Jet wird von Schwitzwasser eingeschlossen. Im oberen Bereich des Reaktionsraums kommt es zu einer größeren Rezirkulation von Schwitzwasser. Ein Kontakt der Schwitzwand mit dem heißen Jet

wird verhindert. Die Ergebnisse der Simulation bestätigen experimentelle Beobachtungen, wonach es zu keinen nennenswerten Salzablagerungen an der Schwitzwand kommt. Der Charakter der Strömung ist prinzipiell dreidimensional. Unterhalb der Blende wird die Strömung zunehmend chaotisch, weil große Dichtegradienten zu Instabilitäten führen. Ein Indiz für die Richtigkeit der Simulation ist ein am Auslass sich bildender Badewannenwirbel.

Bewertung und Ausblick

Das SCWO-Verfahren erfolgt bei 600-700 °C und 280 bar mit dem TWR. Hochdruck-Bauweise, spezielle Werkstoffe und ein leicht erhöhter Sicherheitsaufwand erhöhen zwar die Anlage-Kosten, dafür bringt diese Technologie eine hohe Effizienz der Schadstoff-Zerstörung bei relativ kurzen Verweilzeiten mit sich. Die Schadstoffe werden zu CO₂ und Wasser oxidiert. NO_x-Bildung wird unterdrückt. Emissionsgrenzen für

TOC im Abwasser und CO im Abgas werden eingehalten. Der TWR ist sehr geeignet für die Behandlung salz- und feststoffhaltiger Abwässer. Verstopfung und Korrosion werden stark reduziert.

Die Simulationen konnten mit gemessenen Temperaturprofilen und Abbaugraden verifiziert werden. Sie erlauben die Optimierung von Reaktorgeometrien, Anlage-Konfigurationen und Prozessparameter und sind damit auch wertvoll für scale-up, Kosten- und Sicherheitsanalysen.

Literatur

- [1] Schmieder, H.; Abeln, J., *Chem. Eng. Technol.* 11, 1999, S. 903-908
- [2] Franck, E.U.: „Fluids at High Pressures“, *Pure Appl. Chem.* 59, 1987, S.25-34
- [3] Goldacker, H.; Abeln, J. et al., *Proc. 3rd Int. Symp. High Pressure Chem. Eng., Zürich, 7.-9.10.1996*, S.61-66
- [4] Gloyna, E.F.; Li, L., *Environmental Progress* 14, 1995, S.182-192
- [5] http://www.chematur.se/sok/supercrit_scwo.htm
- [6] Modell, M. et al., *A., 56th Annual Int. Water Conf., Pittsburgh PA, USA, 31.10.1995*
- [7] La Roche, H.L.; Weber, M.; Zehnder, B., *EP 0612 697 A1, 31.8.1994*
- [8] Abeln, J. et al., *Proc. Joint ISHR&ICSTR, Kochi, Japan, July 25-28, 2000, S.191-194*
- [9] Abeln, J. et al., *High Pressure Research* 20, 2001, S.537-547
- [10] CFX 4.2: *SOLVER, AEA Technology, 1997*
- [11] Petrich, G.; Abeln, J.; Schmieder, H., *Proc. 3rd Int. Symp. High Pressure Chem. Eng., Zürich, 7.-9.10.1996*, S.157-162