

24. Sep. 1996

Diss. ETH Nr. 11585

**Wandgekühlter Hydrothermal-Brenner (WHB)
für die überkritische Nassoxidation**

Abhandlung
zur Erlangung des Titels

Doktor der technischen Wissenschaften
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

vorgelegt von
Hans Lucas La Roche
Dipl. Maschineningenieur ETH

geboren am 1.4.67
von Basel

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. Ch. Trepp, Referent
Prof. Dr. A. Wokaun, Korreferent

Zürich 1996

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Projektes mit dem Ziel, eine verfahrenstechnische Lösung für das duale Problem der überkritischen Nassoxydation, das Korrosions- und das Verstopfungsproblem, zu demonstrieren.

Überkritische Nassoxydation ist ein seit etwa 20 Jahren bekannter Prozess, der für die Behandlung von biologisch schwer abbaubaren organisch belasteten Abwässern propagiert wird. Die **überkritische Nassoxydation** ("**supercritical water oxidation**" oder "**supercritical wet oxidation**" (SCWO)) nutzt hauptsächlich die spezifischen Eigenschaften von überkritischem Wasser, das keine Löslichkeitsgrenzen für apolare Substanzen kennt. Dadurch wird eine Oxidation der organischen Verunreinigungen im Abwasser mit Sauerstoff in einer Phase möglich.

Der Prozess ist durch zwei grundsätzliche technische Probleme an einer schnelleren Entwicklung gehindert worden:

- Die relativ hohen Temperaturen (400 °C bis 600 °C) führen in den meisten bisherigen Reaktoren bei gleichzeitig nötigen Drücken von 230 bis 300 bar zu untolerierbaren Korrosionserscheinungen.
- Die sehr niedrige Salzlöslichkeit in überkritischem Wasser führt zu einem Ausfällen fester, klebriger Salzpartikel, so dass der Reaktor in vielen Fällen verstopft.

Die Arbeit gibt zugleich eine Übersicht über die verbrennungstechnischen Methoden der Hochdruckverbrennung. Daher reiht sie sich auch ein in die seit den 50er Jahren fortschreitende Forschungstradition zur Steigerung des Brennkammerdrucks in Verbrennungssystemen, insbesondere in der Raketentechnik, wo moderne Wasserstoff-Sauerstofftriebwerke bei Kammerdrücken von bis zu 420 bar betrieben werden, aber auch bei Gasturbinen, in denen Drücke von 30 bar durchaus an der Tagesordnung sind.

Als Lösung wird das Konzept des **Wandgekühlten Hydrothermal-Brenners (WHB)** vorgeschlagen, das folgendermassen zusammenzufassen ist:

Grundidee ist die Einhüllung der Reaktionszone in eine kalte Wasserschicht, die die Wände vor dem heissen, korrosiven Fluid schützt und zugleich ein Anbacken der klebrigen Salzpartikel verhindert **und die Rückvermischung eines Teiles des schon reagierten Fluides** mit dem kalten Eduktstrom in einem mindestens zweidimensionalen Strömungsfeld, um ihn zur Zündung zu bringen.

Der so vorgeschlagene Prozess ist in die Kategorie der **überkritischen Verbrennung (supercritical combustion)** einzuordnen, die in der Raketentechnik (Flüssig-

II

sauerstoff-Wasserstoff-Raketentriebwerken), in "Liquid Propellant Guns" (Kanonen mit Flüssigladungen), und teilweise in Verbrennungsmotoren angewendet wird.

Überkritische Verbrennung ist gekennzeichnet durch den heterogenen Einspritzvorgang mindestens einer Komponente in flüssigem Zustand in eine Brennkammer mit thermodynamisch überkritischem Zustand, Dichteverhältnissen von Brennstoff und Oxidator nahe eins, der Dominanz instationärer Vorgänge bei den Verbrennungsvorgängen und Phasenübergängen der einzelnen Flüssigkeitspartikel und nichtidealem Verhalten der Fluide.

Eine Anlage mit dem Filmgekühlten Coaxialen Hydrothermal-Brenner (FCHB) als Herzstück, wurde für einen Abwasserdurchsatz von 0.0021 kgs^{-1} mit Sauerstoff als Oxidator gebaut, um das prinzipielle Funktionieren des WHB-Konzeptes zu erproben. Die experimentellen Resultate können wie folgt zusammengefasst werden:

Die Anlage wird angefahren indem, wenn die Vorheizer heiss sind, das System mit der Kühlwasserpumpe unter Druck gesetzt wird. Anschliessend werden Abwasserstrom und Sauerstoffstrom zugeschaltet. Sobald am Brenner Zündtemperatur erreicht wird, kann der Brennstoff zugeschaltet werden, was zur Zündung führt. Die Vorheiztemperatur des Abwassers kann nun gesenkt werden, bis die Flamme löscht. Die Anfahrzeit der Anlage aus dem kalten Zustand beträgt etwa eine halbe Stunde. Es wurden Versuche von bis zu vier Stunden Dauer gefahren. Versuche mit Methan und Methanol wurden bei 250 bar mit Brennstoffkonzentrationen im Abwasser von 10 bis 30 wt % durchgeführt. Die Vorheiztemperatur konnte mit Methan bis auf 250 °C und mit Methanol auf unter 100 °C gesenkt werden, ohne dass die Reaktion löschte.

Bei Zündversuchen mit Methan traten Microexplosionen auf, die sich durch Lichtblitze und wasserhammerähnliche Geräusche manifestierten. Ebenfalls traten bei gewissen Betriebsbedingungen und in geometrischen Konfigurationen mit schnellen Druckschwankungen gekoppelte Geräusche auf, die mit in der Raketentechnik "screaming" oder "chugging" genannten Instabilitäten verwandt sein können. Es wurden thermische Leistungen von maximal 13 kW und spezifische Leistungsdichten bei Reaktionstemperaturen über 1200 °C von 4.5 GWm^{-3} erreicht. Der typische TC Abbau ist zwischen 80% und 96 % mit Verweilzeiten von 20 bis 50 ms bei Temperaturen zwischen 900 °C bis 1100 °C. Ein Versuch mit 4 wt % Na_2SO_4 im Abwasser lief über 75 Minuten ohne Verstopfungseffekte mit einer Abwasser-Vorheiztemperatur von 120 °C. Bei allen Versuchen blieb die Temperatur der druckbelasteten Reaktorwände je nach Kühlwasser-massenstrom zwischen 50 °C und 200 °C.

Es wird ein auf dem WHB-Konzept aufbauendes, für den up-scale vorgesehenes, **fortgeschrittenes Reaktorkonzept** vorgestellt, das durch **sekundäre Injektion** von

III

heizwertarmem Abwasser einen Betrieb mit einem totalen Heizwert des Abwassers von 1 bis 3 MJkg⁻¹ erlaubt, je nach maximal möglicher Wandtemperatur des Vorheizers (Wärmetauschers) und nötiger Reaktionstemperatur.

Summary

This work was part of a project with the objective to solve the dual problem of **super-critical water oxidation (SCWO)**, the corrosion and plugging due to sticky salts.

SCWO is a process, which is promoted since about 20 years for treating non-biodegradable waste water. One major advantage is the homogeneous (i.e. one phase) state of water and non-polar substances at this condition, which promotes rapid oxidation.

The process was inhibited by two technical problems preventing a commercial breakthrough:

- Relatively high temperatures (400 °C to 600 °C) promote in most reactors at pressures of 230 to 300 bar intolerable corrosion phenomena.
- Very low solubility of salts in supercritical water lead to precipitation of solids, which eventually may plug the reactor.

An overview of high pressure combustion models is also given in this work. It is connected to the development of even higher combustion pressures in combustion systems starting in the fifties of this century. In modern liquid oxygen-gaseous hydrogen rocket motors combustion chamber pressures go up to 420 bar and pressures in gas turbine combustors are in the range of 30 bar.

For solving the dual problem the concept of the **Wallcooled Hydrothermal Burner (WHB)** is proposed:

The leading idea is to confine the reaction zone in a cold layer of water, which protects the walls from the hot, corrosive fluid and simultaneously inhibits plugging due to sticky solids, and the backmixing of a part of the reacted fluid stream with the cold stream of educts in a at least two dimensional flow field to provide ignition.

The proposed process is attributed to the category of **supercritical combustion**, which is known to happen in liquid propellant rocket motors (in LOX/GH₂-motors), in liquid propellant guns and partially in internal combustion engines. Supercritical combustion is characterized by injecting at least one fuel component in the liquid state into a chamber which is thermodynamically in the supercritical state, density ratios of fuel and oxidator near one, instationary processes of combustion and phase transitions of fluid-particles and non-ideal properties of the fluids.

A plant with the **Filmcooled Coaxial Hydrothermal Burner (FCHB)** as main element

with a waste water throughput of 0.0021 kgs^{-1} with oxygen as oxidator was constructed to demonstrate the WHB-concept.

Experimental results can be summarized as follows:

The plant is started by pressurizing the plant with the cooling water pump if the pre-heaters are hot. The waste water stream and the oxygen stream is added then. If auto-ignition temperature at the injector is reached, fuel is added and ignition occurs. The pre-heat temperature of the waste water can now be lowered to extinction. Starting time of the cold plant to ignition is about half an hour, combustion experiments lasted up to 4 hours. Experiments were performed at pressures of 250 bar with methane and methanol as fuel with concentrations of 10 to 30 wt % in the waste water. After ignition preheat temperature of the waste water could be lowered to 250 °C with methane and below 100 °C with methanol. Ignition with methane behaved somewhat unpredictable. Micro-explosions appeared, which were detectable as light emissive and waterhammerlike noise. At certain conditions of preheat temperatures below the critical point of water and certain geometrical conditions a kind of noise was detectable, which was coupled to rapid pressure fluctuations. This phenomenon could be analogous to the acoustic instabilities called "screaming" or "chugging" in rocket motors.

With the plant thermal power of 13 kW and specific power densities of 4.5 GWm^{-3} at temperatures above 1200 °C were reached. Typical destruction efficiencies (TC) observed were between 80% and 96% with residence times of 20 to 50 ms at temperatures of 900 °C to 1100 °C. One experiment with 4 wt % Na_2SO_4 in the waste water lasted 75 minutes without plugging with waste water preheat temperatures of 120 °C. In all experiments temperatures of the walls under stress were between 50 °C to 200 °C depending on cooling water flow.

Finally, an **advanced reactor concept** retaining the idea of the WHB is proposed with **secondary** low heating value **waste water injection**, which would allow operation with a total heating value of the waste water of 1 to 3 MJkg^{-1} depending on maximum heat-exchanger temperature allowed and reaction temperature required.