

Berendezés és eljárás veszélyes hulladékok szuperkritikus-vizes oxidációval történő energiahatékony megsemmisítésére

Equipment and process for the energy-efficient disposal of hazardous wastes by Supercritical Water Oxidation

HUJBER Ottó¹, Dr. POÓS Tibor²

¹Kerogoil Zrt.

H-1142 Budapest, Teleki Blanka u. 6. Tel.: +36209448912, www.kerogoil.com
otto.hujber@kerogoil.com

²Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Gépészmérnöki Kar,
Épületgépészeti és Gépészeti Eljárástechnika Tanszék

H-1111 Budapest, Műegyetem rkp. 3., D épület 110. Tel.: +3614632529, http://www.epget.bme.hu
poos.tibor@gpk.bme.hu

Abstract

Energy-efficient disposal of hazardous waste by supercritical water oxidation in a continuous tubular reactor. In the process of destruction, most of the exothermic energy generated in the tubular reactor is converted into electricity and sent to the grid. Advantages of the technology: it has a stable tubular reactor, operates without the risk of clogging, is equipped with an efficient waste dosing device, takes 70% of the heat energy required to produce supercritical water from the heat released during oxidation, the tubular reactor design allows to establish large capacity plants.

Keywords: hazardous waste, supercritical water, wet oxidation, supercritical tubular reactor, waste disposal

Kivonat

Szuperkritikus-vizes oxidációval működő folyamatos üzemű csőreaktorban javasoltuk veszélyes hulladékok megsemmisítését. A megsemmisítés folyamatában a csőreaktorban keletkező exoterm energia nagyobb része villamos energiává alakul, amely a technológia működtetésére fordítódik. A technológia előnyei: stabil üzemű csőreaktora van, amely az eltömődés veszélye nélkül üzemel; hatékony hulladék-adagoló berendezéssel van ellátva; a szuperkritikusvíz előállításához a szükséges hőenergia 70%-át az oxidáció során felszabaduló hőmennyiségből veszi; a csőreaktor konstrukciója nagy volumenű feldolgozó-kapacitások megvalósítását teszi lehetővé.

Kulcsszavak: veszélyes hulladék, szuperkritikusvíz, nedves oxidáció, szuperkritikus-csőreaktor, hulladékmegsemmisítés

1. BEVEZETÉS

A szerkezeti anyagok terén végzett fejlesztések eredményei általános gépipari felhasználás céljára is elérhetővé tették a magas korrózió-, hő-, és nyomásálló anyagokat (pl. INCONEL alloy 740H [1]). Ezen anyagok alkalmazásával lehetővé vált az ultraszuperkritikus-víz (USCW) ipari hasznosítása is. Az USCW alkalmazásával hatékony technológiák születtek a nemhagyományos olajipar számára; például a nehézőlajok szállítás előtti, földfelszíni könnyebb olajjá történő átalakítására, valamint a környezetvédelem számára is, elsősorban a veszélyes hulladékok energiahatékony megsemmisítése céljából. A veszélyes hulladékok többsége jelentős szervesanyag tartalommal rendelkezik pl. halogénezett oldószerek, nem válogatott vegyes műanyag hulladékok, hulladék olajok, különféle szennyvíz iszapok stb. A jelen tanulmány olyan berendezést és eljárást ismertet, amely a veszélyes hulladékok (VH) megsemmisítése során azok szervesanyag tartalmát hasznos és könnyen felhasználható energiává alakítja át. Az 1. ábrán ismertetett technológia fedezi többek között magának a hulladék-feldolgozásnak az energia-szükségletét is. A hulladék-megsemmisítési technológia alapját a szuperkritikus-vizes oxidáció képezi. A szuperkritikusvíz (SCW) kiváló szerves oldószer, és megfelelő oxigén tartalom esetén hatékony oxidálószer is. Jelenleg is léteznek az iparban ilyen, folyamatosan

üzemű technológiák, pl. Chematur SCWO [2], Aqua Critox [3], Duke University SCWO [4], General Atomics SCWO [5], Athos Veolia SCWO [6]. Ezen cégek és kutatócsoportok technológiai működőképessé mészaki megoldások, de főbb hiányosságaik az alábbiak:

- a technológiák csőreaktorai rövidek, bonyolult szerkezetűek, a nagy nyomás miatt kicsi a feldolgozó köbtartalmuk és mégis robusztus, vastagfalú, drága eszközök. A szerkezetük csak kisebb hulladék-megsemmisítési kapacitás megvalósítását teszi lehetővé;
- a technológiák csak korlátozottan teszik lehetővé az oxidáció során keletkező hulladékhők hasznosítását amiatt, hogy nem kezelik a különféle megsemmisítendő anyagok különböző energiataralmából keletkező oxidációs hőenergia változásokat;
- a felsorolt technológiák termikus hatásfoka viszonylag alacsony;
- a technológiák, és más létező szuperkritikus-vizes oxidációs rendszerek egyik fő problémája a szuperkritikusvízben nem oldódó szerves sók kiválása, a berendezés csöveiben történő lerakódása, ami gyakori csőeltömődéseket okoz.

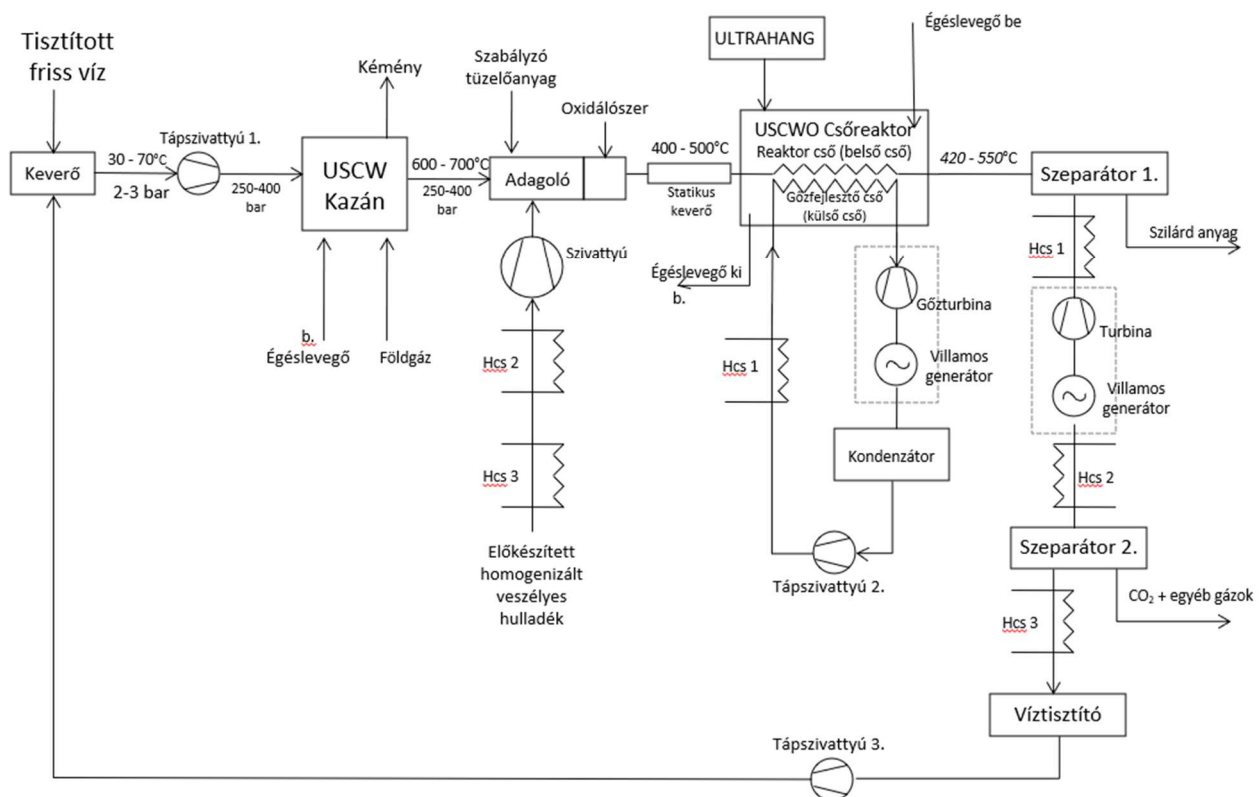
A szerves hulladékok hatékony feldolgozásának kétféle módszere ismert: a feldolgozandó anyagok USCW elgázosítása és azok USCW oxidációja. A munkánk célja, hogy ez utóbbi módszerre kifejlesztett és ismertett technológia felsorolt hiányosságainak egy részét kiküszöböljük, illetve javulást érzünk el bennük. Ezt főként a csőreaktor konstrukciójának változtatásával értük el.

2. A TECHNOLÓGIA ÉS ANNAK ISMERTETÉSE

Kifejlesztésre került egy új típusú szuperkritikus-vizes oxidációs hulladékmegsemmisítő technológia, amelynek részleteit az alábbiakban ismertetjük.

2.1. Technológiai leírás

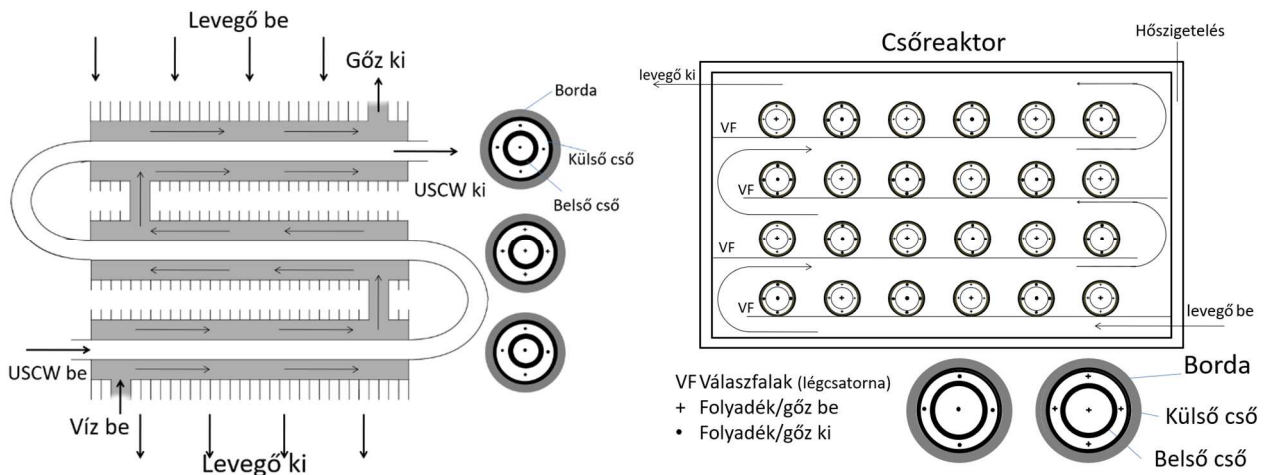
Az 1. ábra az SCW oxidációs technológia elvi felépítését mutatja be nagyobb teljesítményű veszélyes-hulladék megsemmisítése esetén.



1. ábra. Veszélyes hulladékok energiahatékony SCW oxidációs megsemmisítése

A hulladékok oxidációja során, a felszabaduló hőenergiát a csőreaktor reaktorcsövétől hidraulikusan független, de azzal szoros termikus kapcsolatban lévő gőzfejlesztő csőkélyű túlhevített gőzzé alakítja. A gőz a csőreaktorból kikerülve, annak hasznosítása a technológia részét képező gőzturbinás kiserőműben történik.

Nagyobb kapacitású oxidációs üzemek esetén jelentős hulladék-SCW eleggyel kell számolni. A rendszerben uralkodó, a csőreaktor szuperkritikus üzemének előállításához szükséges nyomás (240–390 bar) energiáját ez a változat célszerűen egy tárcsás turbinával légköri nyomásra történő expandálás útján hasznosítja. A megsemmisítendő VH „hordozó anyagát” – az ultraszuperkritikus-vizet – egy speciális konténer-kazán állítja elő. Az USCW kazán szabályozható módon változtatható paraméterekkel rendelkezik 600–700°C hőmérséklet- és 240–500 bar nyomástartományokban. A kazán csőkötege három különálló, egyenként kollektorokkal összefogott csőkötegből áll, egymás fölött elhelyezve, kiváló hőátadást és jó termikus hatásfokot biztosítva. A SCW oxidációs technológia meghatározó berendezése a szuperkritikus üzemű csőreaktor, amelynek felépítését az 2. ábra mutatja.



2. ábra. A szuperkritikus üzemű csőreaktor felépítése (bal: főnézetben, jobb: keresztmetszetben)

A csőreaktor-berendezés két termikusan csatolt, de hidraulikusan független csőköteget tartalmaz. Egy lehetséges kialakítás szerint, egymásba építve, cső-a-csőben hőcserélőnek megfelelően. A reaktorcsövek korrózióknak, nyomásnak és hőnek jól ellenálló NiCr ötvözetből (INCONEL alloy 740H) készülnek. A hőhasznosítást végző termikusan csatolt csövek P91 kazánacélból készülnek.

A csőreaktor összetett funkciójú berendezés. Egyrészt biztosítja a VH – SCW – oxidálószer elegyének a reakció-paraméterek által megkövetelt nyomás és hőmérséklet melletti, szükséges időtartamú tartózkodását, a megsemmisítendő VH teljes oxidációját. Másrészt biztosítja az exoterm reakció mellett felszabaduló hőenergia folyamatos elvezetését, ezzel biztosítva a rendszer hőstabilitását. Továbbá tartalmaz egy teljesítmény-ultrahang generátort annak rezgőfejeivel együtt, amelyek feladata a csőreaktor reakciócsövei belső felületeinek tisztán tartása.

2.2. Működési leírás

Az USCW kazán a tápvizet a tápvízszivattyútól kapja, amelynek nyomását és teljesítményét a VH által megkövetelt csőreaktori technológiai paraméterek és a VH/SCW arány határozzák meg. Az adagoló egység vízszugár-szivattyú elvén működő eszköz, amely hatékonyan oldja meg az SCW és az előkészített, homogenizált VH, az oxidálószer, valamint a szabályozó tüzelőanyag egyenletes keveredését, majd az így keletkezett elegy a csőreaktor reaktorcsövébe történő adagolását. A reaktorcsőbe juttatott elegy, a megsemmisítendő VH-ra jellemző reakció-idő (jellemzően 0,5-3,5 min) alatt, áthalad a reaktor-csőkötegen, mialatt megtörténik a VH oxidációja. Közben az oxidációt kísérő hőfejlődés hőenergiája folyamatosan átadódik a reaktor-csőköteggel közvetlen termikus kapcsolatban álló gőzfejlesztő csőköteggel. Mindezzel párhuzamosan a külső csőkötege bordázott felülete felmelegíti, előfűti az USCW kazán csőreaktoron áthaladó égéslevegőjét. Ez a megoldás a kazán gázfogyasztását mintegy 70%-kal lecsökkenti.

A gőzfejlesztő csőkötege által fejlesztett túlhevített gőz a gőzturbina gőzkondenzátorába kerül majd a kondenzvizet a tápvíz-szivattyú hőcserélőn keresztül ismét a gőzfejlesztő csőkötegebe juttatja. Ott a hőcserélő által előmelegített tápvízből ismét túlhevített gőz keletkezik. A folyamat így ismétlődik tovább, ciklikusan, villamos energiát termelve. Hőcserélőn keresztül a tápvíz hasznosítja a csőreaktor reaktor-csőkötegejéből kilépő elegy (szuperkritikus fluidum) hőenergia tartalmának jelentős részét. A reaktor-csőkötegejéből kilépő fluidum hőenergiáját elegy-turbina és villamos generátor gépcsoport hasznosítja, a reaktor-csőkötegejében

uralkodó nyomás légköri nyomásra történő expandálásával. A nyomás redukálása szükséges a kazánvíz minőséget előállító víztisztító üzeme szempontjából.

Az előkészített homogenizált VH-t hőcserélők melegítik elő. A szerves anyagot tartalmazó VH mintegy 180–300°C-ra melegíthető elő, annak szerves-anyaga típusától függően. Szeparátorok tisztítják meg a csőreaktorból kilépő fluidumot annak inert-anyag tartalmától. A víztisztító kazánvíz minőségű vizet állít elő a hőcserélők által lehűtött-, és a szeparátorok által megtisztított fluidumból. A tápszivattyú az így nyert tápvizet, tisztított friss-vízzel kiegészítve, az USCW kazán nagynyomású tápszivattyújához juttatja, és a VH megsemmisítés ciklikusan így ismétlődik.

Az ismertetett technológia és eljárás termikus hatásfoka 60–70% között van, a megsemmisítendő VH típusának, anyagának, és a berendezés teljesítményének függvényében.

3. ÖSSZEFOGLALÁS ÉS ÉRTÉKELÉS

A nagyteljesítményű ultrahang-generátor és segédeszközeinek megfelelő alkalmazásával kiküszöbölhető a szuperkritikusvíz és a megsemmisítendő VH elegyében lévő oldatlan sók csőreaktorban való kiülepedését, a csőreaktor reaktor csöveinek lerakódását. Az ultrahang az elegyben gázbuborékokat kelt, amik elvégzik a reaktorcsövek tisztán tartását, valamint biztosítják az elegy folyamatos, finom keveredését és így az oxidálószer tökéletes eloszlását. Így megrövidítve az oxidációhoz szükséges reakcióidőt, következésképpen a csőreaktor méretét is. Az USCW kazán égéslevegőjének a csőreaktor külső bordás csöve által 400–500°C-ra történő előmelegítése lehetővé teszi az energiahatékony VH megsemmisítési üzemet. A vízszugár-szivattyú elven működő adagoló egység, csökkenti a szivattyúnyomás-igényt és javítja az adagoló egységbe juttatott anyagok elkeveredését. A megfelelően kiválasztott, szuperkritikus üzemben működő elegy-turbina jelentős villamosenergia megtakarítást eredményezhet, javítva az energiahatékonyt. A szabályozó tüzelőanyag automatikusan vezérelt adagolása lehetővé teszi különféle szerves és szervesetlen VH megsemmisítését, biztosítva, hogy a csőreaktor termikus paraméterei szűk határok között mozogjanak. Így megkönnyítve a keletkező oxidációs hőenergia hasznosíthatóságát, egyben javítva a gőzturbinás kiserőmű-, valamint az egész technológia hatásfokát. A csőreaktor konstrukciója lehetővé teszi az oxidációs folyamat kapcsán keletkező hőenergia egyszerű és hatékony elvezetését és annak gőzturbinás kiserőmű által történő hasznosítását.

A csőreaktor konstrukciója lehetővé teszi nagy kapacitású VH feldolgozó üzemek létesítését, amelyek egyben megújuló energiát termelő villamos erőművek is.

IRODALMI HIVATKOZÁSOK

- [1] J. J. deBarbadillo, „14 - INCONEL alloy 740H”, in *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, A. Di Gianfrancesco, Szerk. Woodhead Publishing, 2017, o. 469–510.
- [2] A. Gidner és L. Stenmark, „Supercritical water oxidation of sewage sludge: state of the art”, köt. 430, 0 2001.
- [3] D. Patterson, L. Stenmark, F. Hogan, és A. Water, „Pilot-scale supercritical water oxidation of sewage sludge”, 0 2021.
- [4] „Neighborhood-Scale Sewage Treatment Using Supercritical Water Oxidation | Sanitation Solutions”. <https://sanitation.pratt.duke.edu/community-treatment/about-community-treatment-project> (elérés febr. 19, 2021).
- [5] „Industrial Supercritical Water Oxidation (iSCWO) | General Atomics”. <https://www.ga.com/hazardous-waste-destruction> (elérés febr. 19, 2021).
- [6] K. Hii, S. Baroutian, R. Parthasarathy, D. Gapes, és N. Eshtiaghi, „A review of wet air oxidation and Thermal Hydrolysis technologies in sludge treatment”, *Bioresour. Technol.*, köt. 155C, o. 289–299, 0 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.12.066.