

Zaawansowane techniki utleniania
Utlenianie w wodzie nadkrytycznej.
Termoliza nadkrytyczna

Adriana Zaleska-Medynska

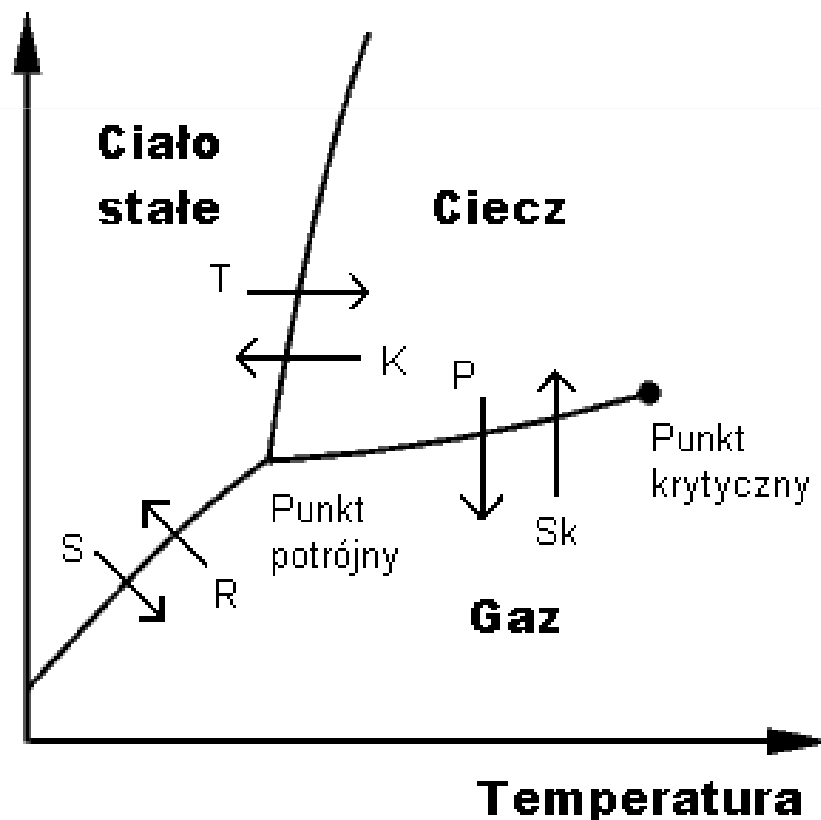
Wykład 10

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

(*Supercritical Water Oxidation*)

- Warunki nadkrytyczne dla wody $> 374^{\circ}\text{C}$, $> 22\text{MPa}$

Ciśnienie



Faza nadkrytyczna
posiada pośrednie
własności między
cieczą i gazem

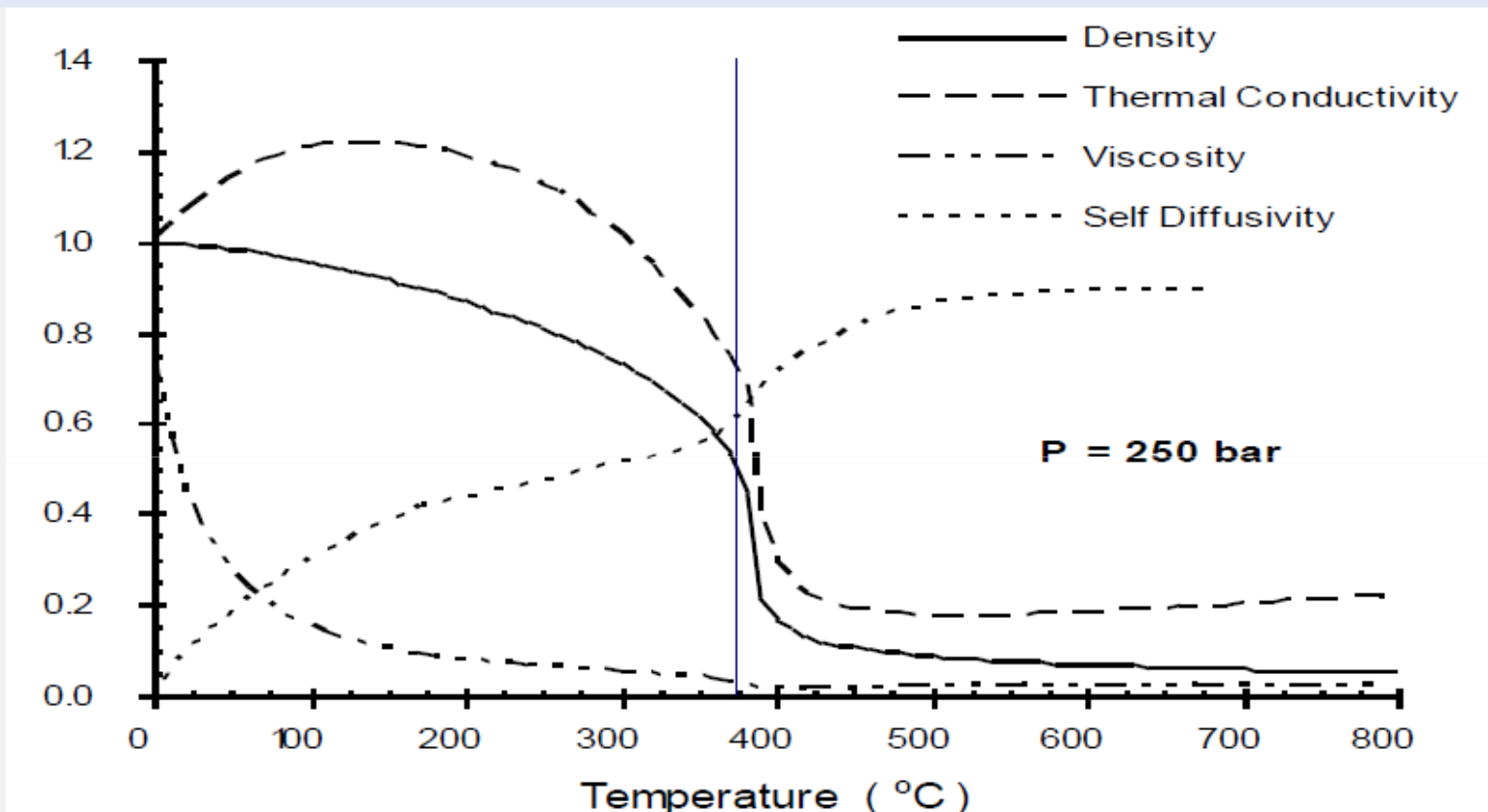
Utlenianie w wodzie nadkrytycznej (*Supercritical Water Oxidation*)

Płyn nadkrytyczny

„Spoistość” molekularna jak w płynach

Dyfuzja molekularna jak w gazach

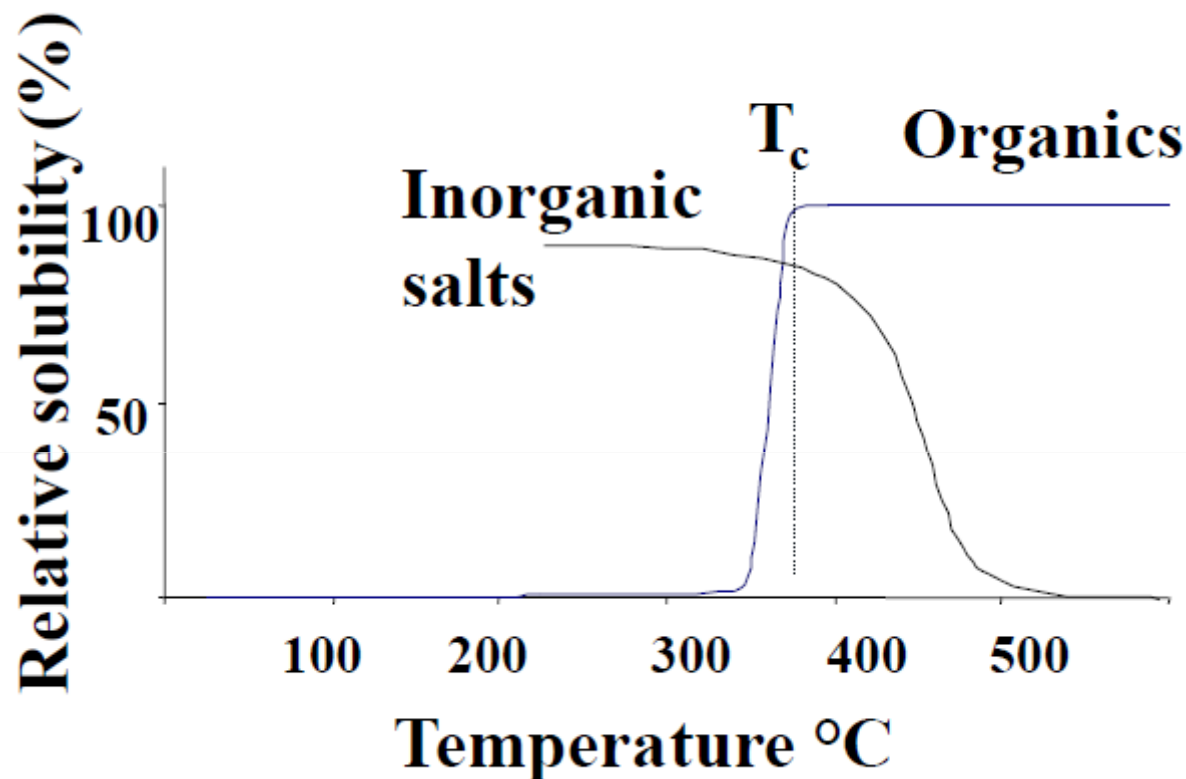
Utlenianie w wodzie nadkrytycznej (*Supercritical Water Oxidation*)



W zakresie temperatur 350-400 C (dla P = 250 bar)

- gęstość spada o 70%
- przewodność cieplna spada o 65%
- lepkość spada o 80%
- dyfuzja masy wzrasta 4-krotnie

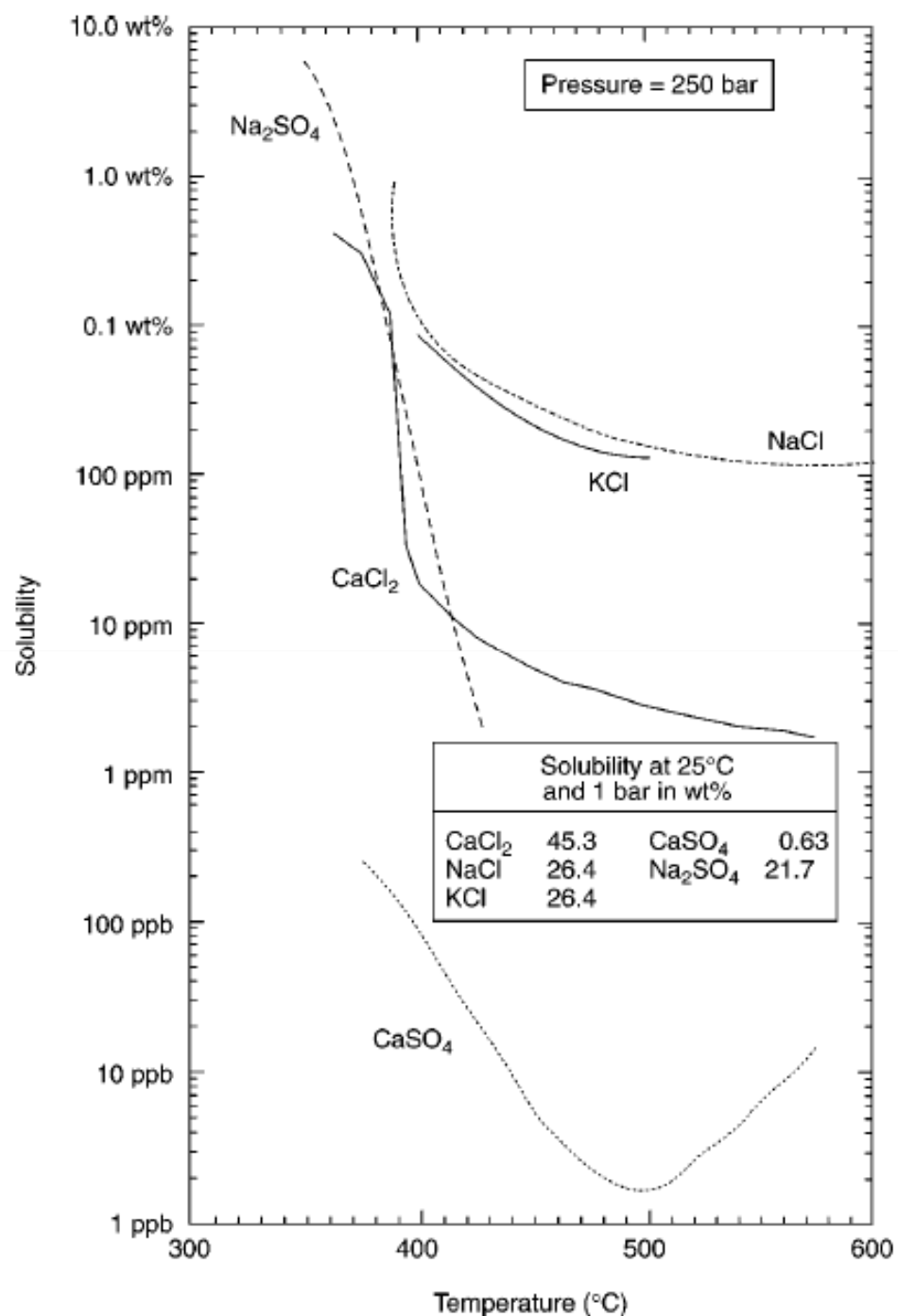
Właściwości wody w stanie nadkrytycznym



- Woda w stanie nadkrytycznym jest mieszalna z niepolarnymi związkami organicznymi oraz z typowymi gazami jak tlen lub powietrze
- **Sole nieorganiczne są nierozpuszczalne w wodzie nadkrytycznej i ulegają wytrącaniu**
- Utleniacz oraz związki organiczne (węglowodory) są w jednej fazie

Właściwości wody w stanie nadkrytycznym

Rozpuszczalność wybranych soli w wodzie w stanie nadkrytycznym



Właściwości wody w stanie nadkrytycznym

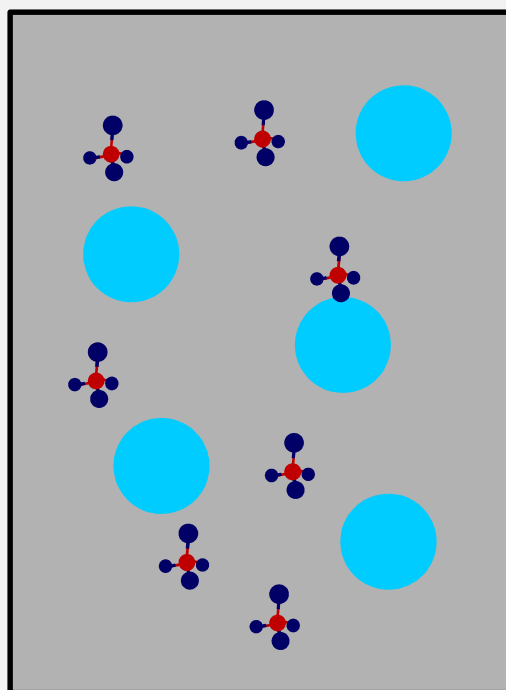
- ❑ Zmiana charakteru jako rozpuszczalnika z jonowego na niejonowy
- ❑ **Woda w stanie nadkrytycznym jest mieszalna z niepolarnymi związkami organicznymi oraz z typowymi gazami jak tlen lub powietrze**
- ❑ **Jednocześnie następuje spadek rozpuszczalności typowych soli jak chlorki, siarczany i azotany**
- ❑ Woda w stanie nadkrytycznym wykazuje małą lepkość i dyfuzyjność



- ❑ Reakcja w układzie homogenicznym (w jednej fazie)
- ❑ Kontrolowana wyłącznie w obszarze kinetycznym (nie jest kontrolowana w obszarze dyfuzyjnym)
- ❑ Krótki czas zatrzymania i wysoka efektywność (99% w 1 min)

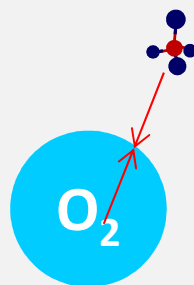
Mokre utlenianie powietrzem *versus* utlenianie w stanie nadkrytycznym

mokre utlenianie powietrzem



układ heterogeniczny

utlenianie w stanie nadkrytycznym

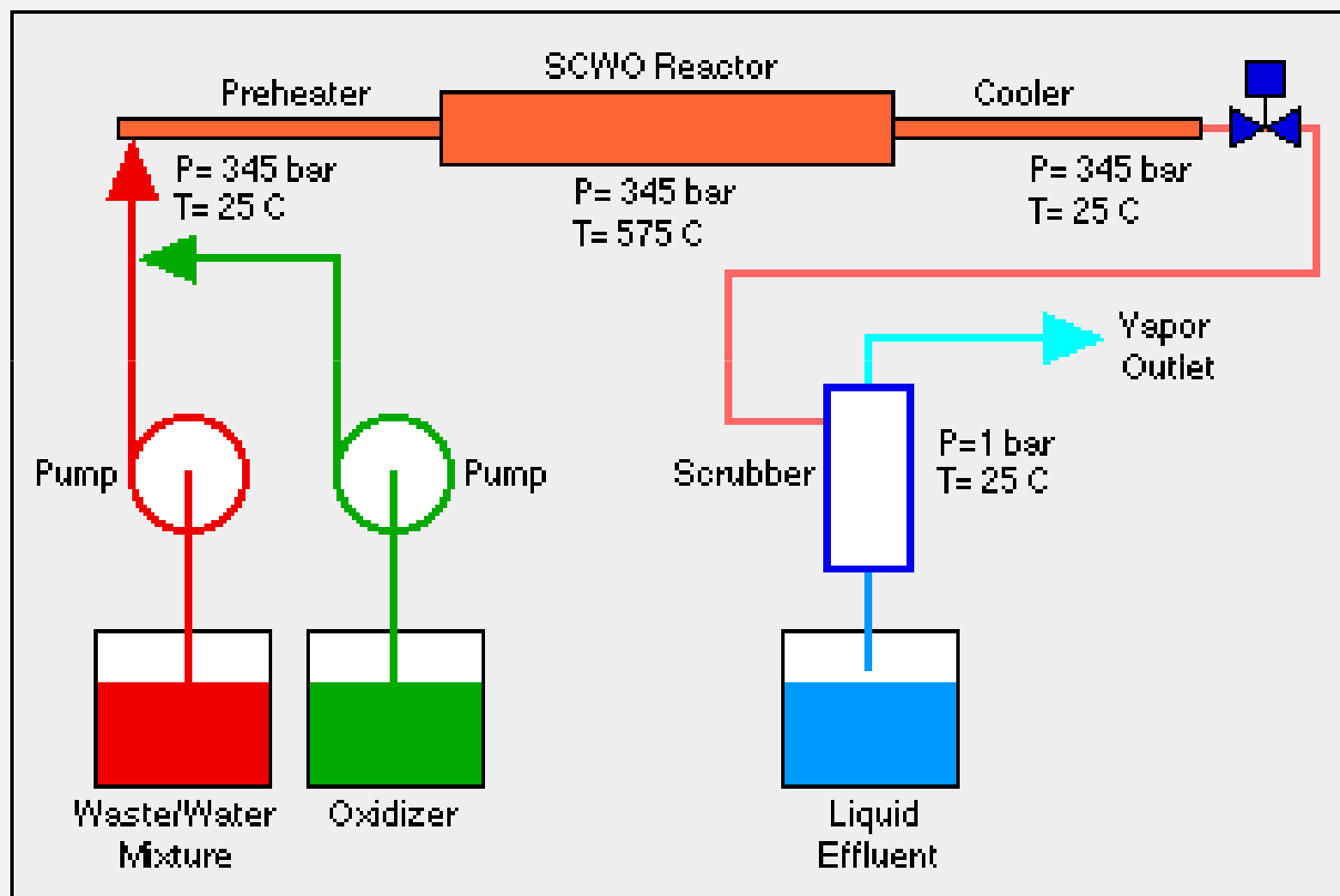


układ homogeniczny



pęcherzyki powietrza

Ogólny schemat procesu utleniania w wodzie nadkrytycznej (SCWO)



Przykład reaktora wykorzystywanego w procesie SCWO

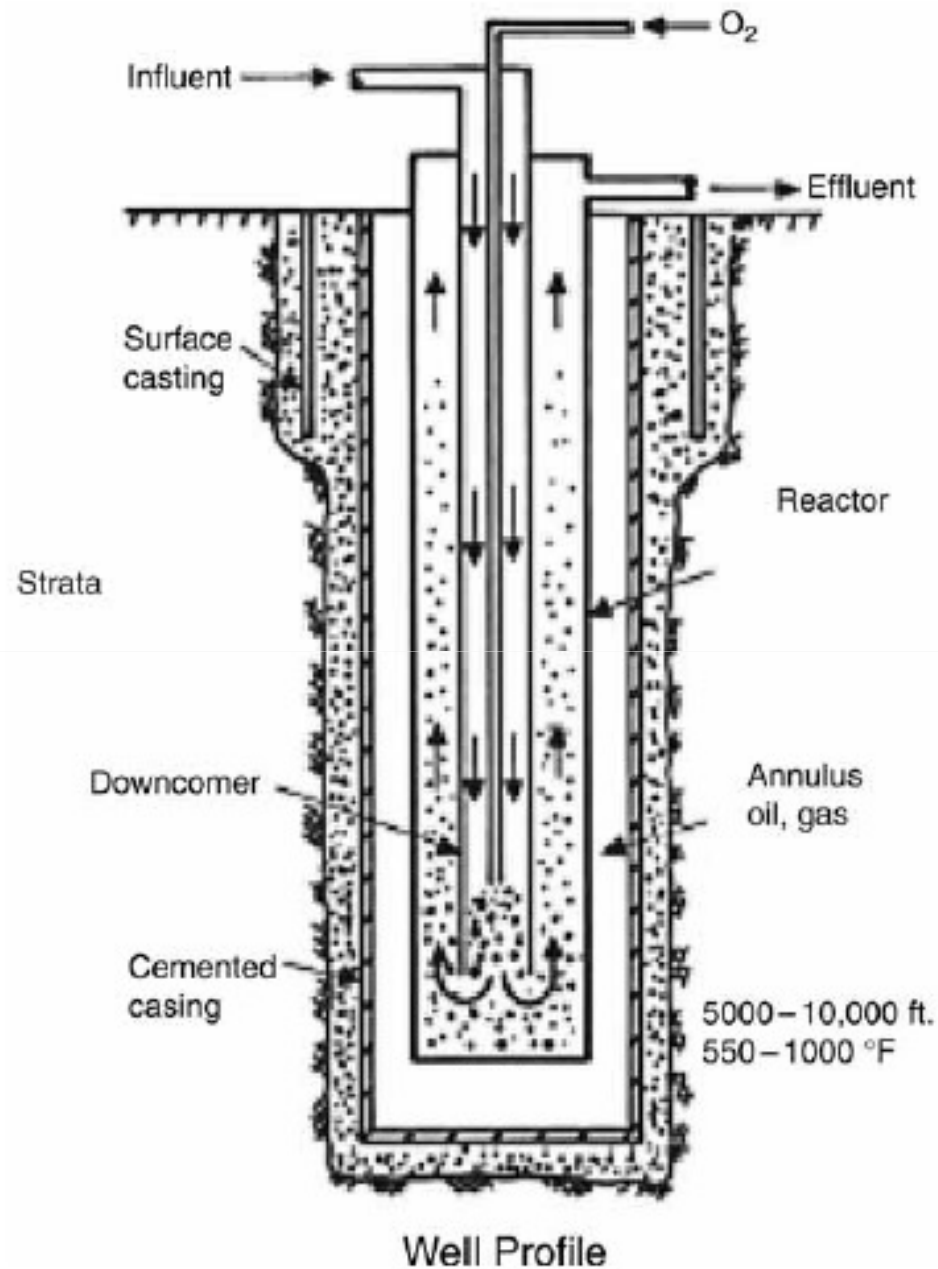


Fig. 8. Schematic diagram of “downhole” oxidation reactor (51).

Reakcje zachodzące podczas utleniania w wodzie nadkrytycznej (SCWO)

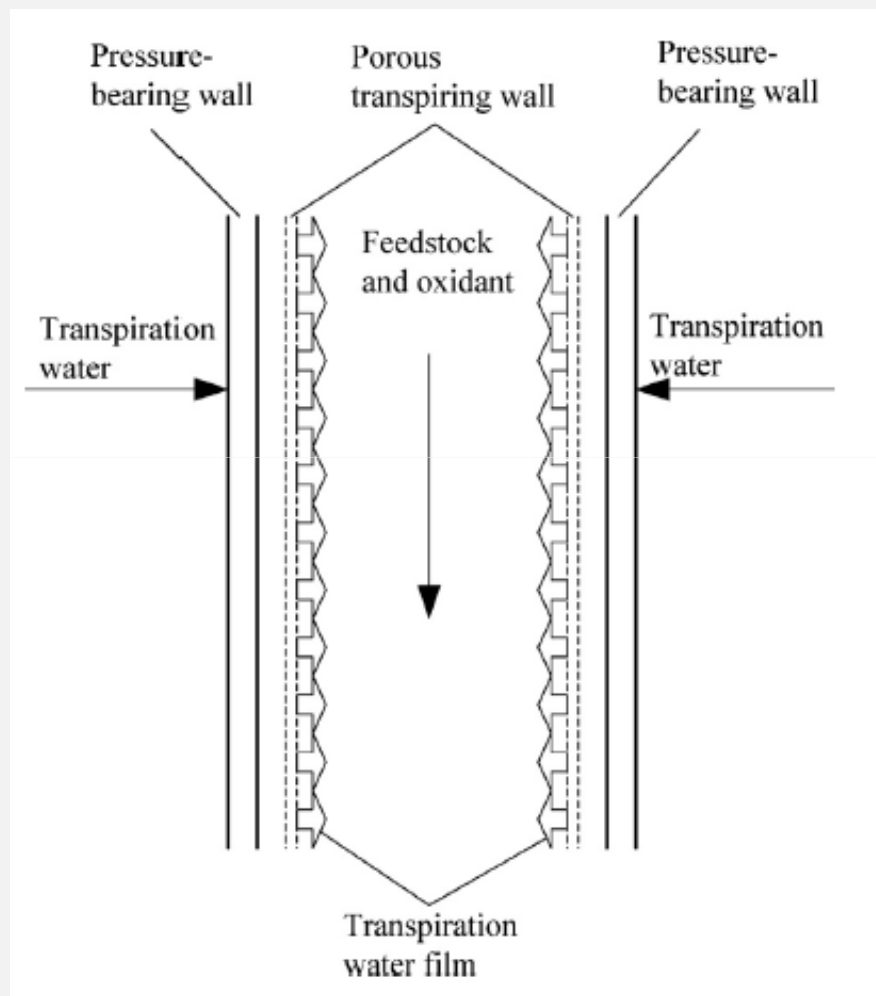
WASTE	SCWO REACTANTS		SCWO PRODUCTS
Cellulose	$C_6H_{10}O_5 + 6O_2$	→	$6CO_2 + 5H_2O$
Methane	$CH_4 + 2O_2$	→	$CO_2 + 2H_2O$
Benzene	$C_6H_6 + 7.5 O_2$	→	$6 CO_2 + 3 H_2O$
Dioxin (PCDD)	$Cl_2-C_6H_2-O_2-C_6H_2-Cl_2 + 11 O_2$	→	$12 CO_2 + 4 HCl$
Chloroform	$CHCl_3 + 0.5 O_2 + H_2O$	→	$CO_2 + 3 HCl$
TNT	$CH_3-C_6H_2-(NO_2)_3 + 5.25 O_2$	→	$7 CO_2 + 2.5 H_2O + 1.5 N_2$
Ferrous Chloride	$FeCl_2 + 0.25 O_2 + H_2O$	→	$0.5 Fe_2O_3 + 2 HCl$
Nerve Agent HD	$Cl-C_2H_4-S-C_2H_4-Cl + 7 O_2$	→	$4 CO_2 + 2 H_2O + 2 HCl + H_2SO_4$

Reakcje zachodzące podczas utleniania w wodzie nadkrytycznej (SCWO)

Table 5
Rate Controlling Intermediates in Sub- and Supercritical Water Oxidation

Organic compound category	Key intermediate	Oxidation end product	Conditions
Hydrocarbons and oxygenated hydrocarbons	CH ₃ COOH	CO ₂ , H ₂ O	Subcritical and supercritical
Nitrogen containing organics	NH ₃ , N ₂ O	N ₂ , H ₂ O	Supercritical
Chlorinated organics	CH ₃ Cl, CH ₃ OH	HCl, H ₂ O	Supercritical

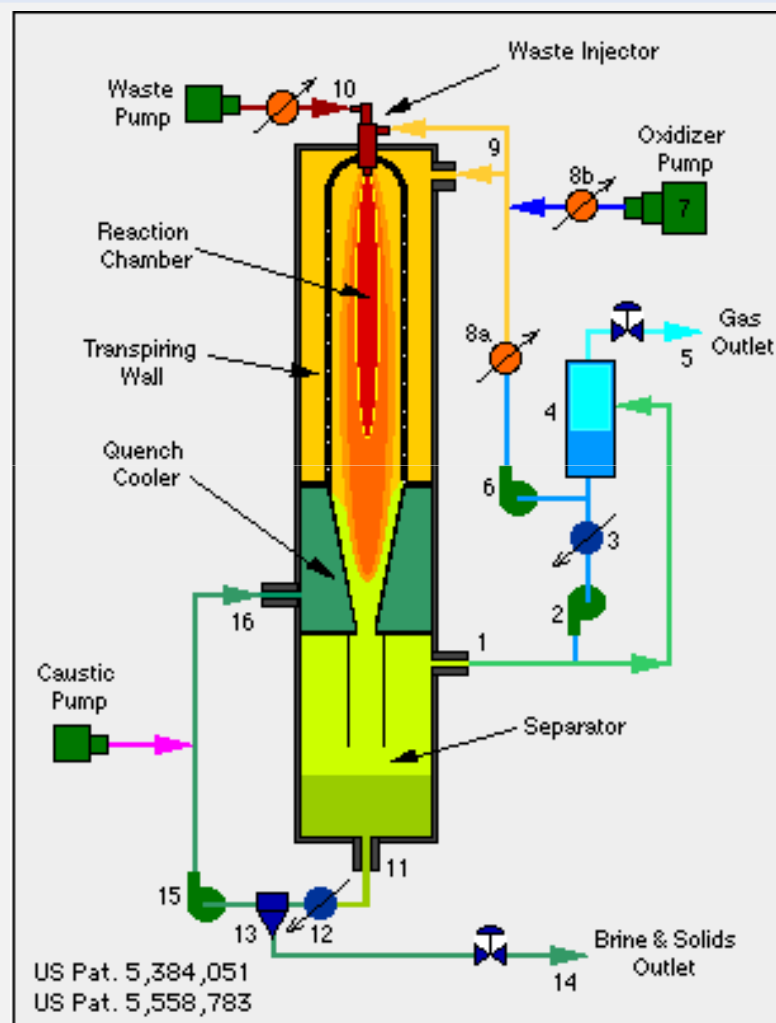
Reaktory stosowane do utleniania w wodzie nadkrytycznej (SCWO)



Formowanie **cienkiego filmu zabezpieczającego** na wewnętrznej ścianie reaktora uniemożliwia kontakt z substancjami o charakterze korozyjnym oraz z wytracającymi się solami

Transpiring wall reactor – reaktor posiadający ścianki umożliwiające transpirację wody

Reaktory stosowane do utleniania w wodzie nadkrytycznej (SCWO)



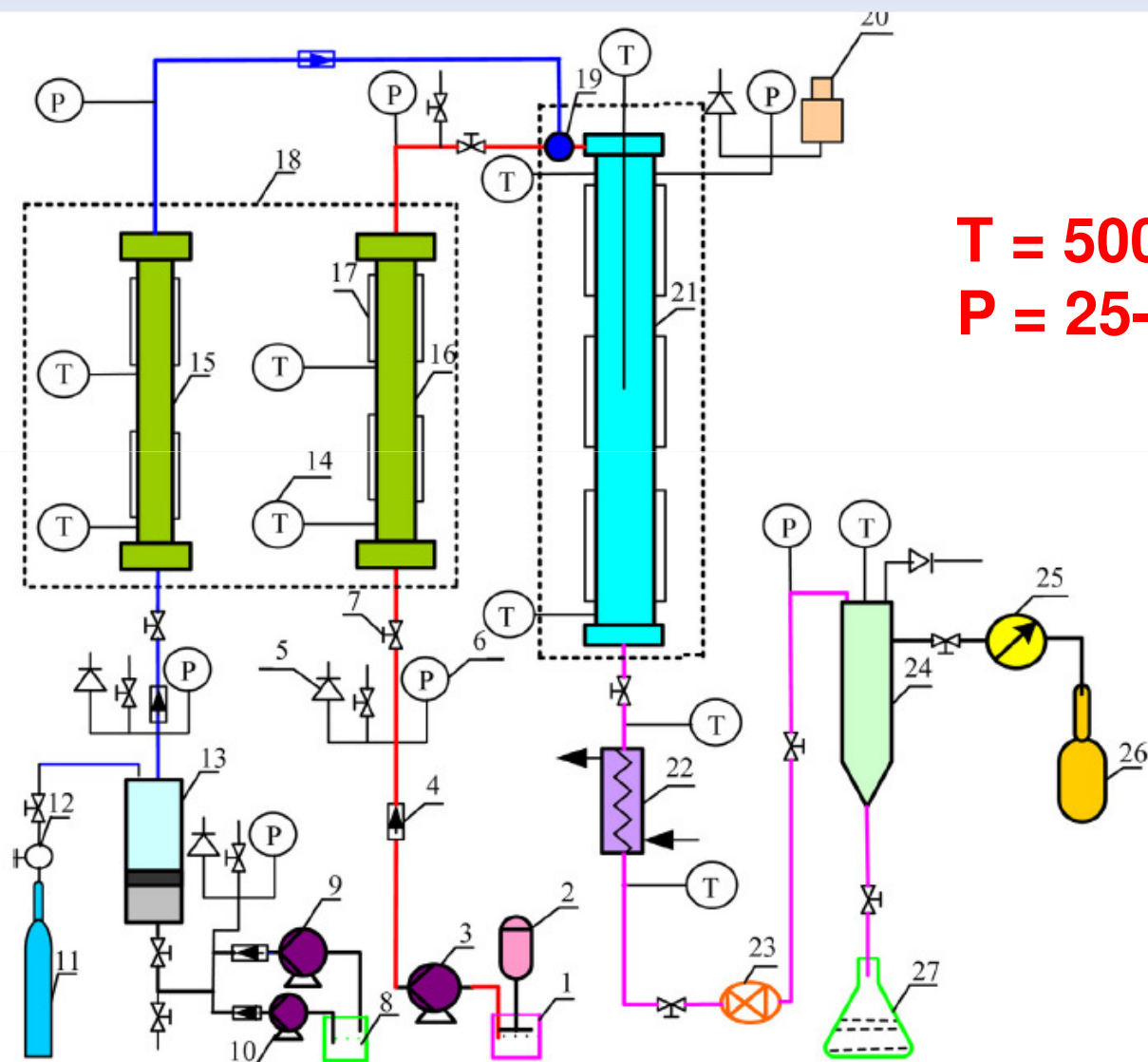
Closed-Cycle SCWO Processing System

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów

Table 1 – Properties of the tested pesticide wastewater.

Item	COD ₀ (mg/L)	(NH ₃ -N) ₀ (mg/L)	TN ₀ (mg/L)	Colority (multiple)	Salt content (mg/L)	Chloride content (mg/L)	pH (–)
Value	66,300	210	7300	400	114,600	5700	10.55

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów



T = 500-600°C
P = 25-30 MPa

Fig. 1 – Schematic diagram of the continuous-flow tubular reaction plant for SCWO of pesticides. CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN 94 (2015) 396–406

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów

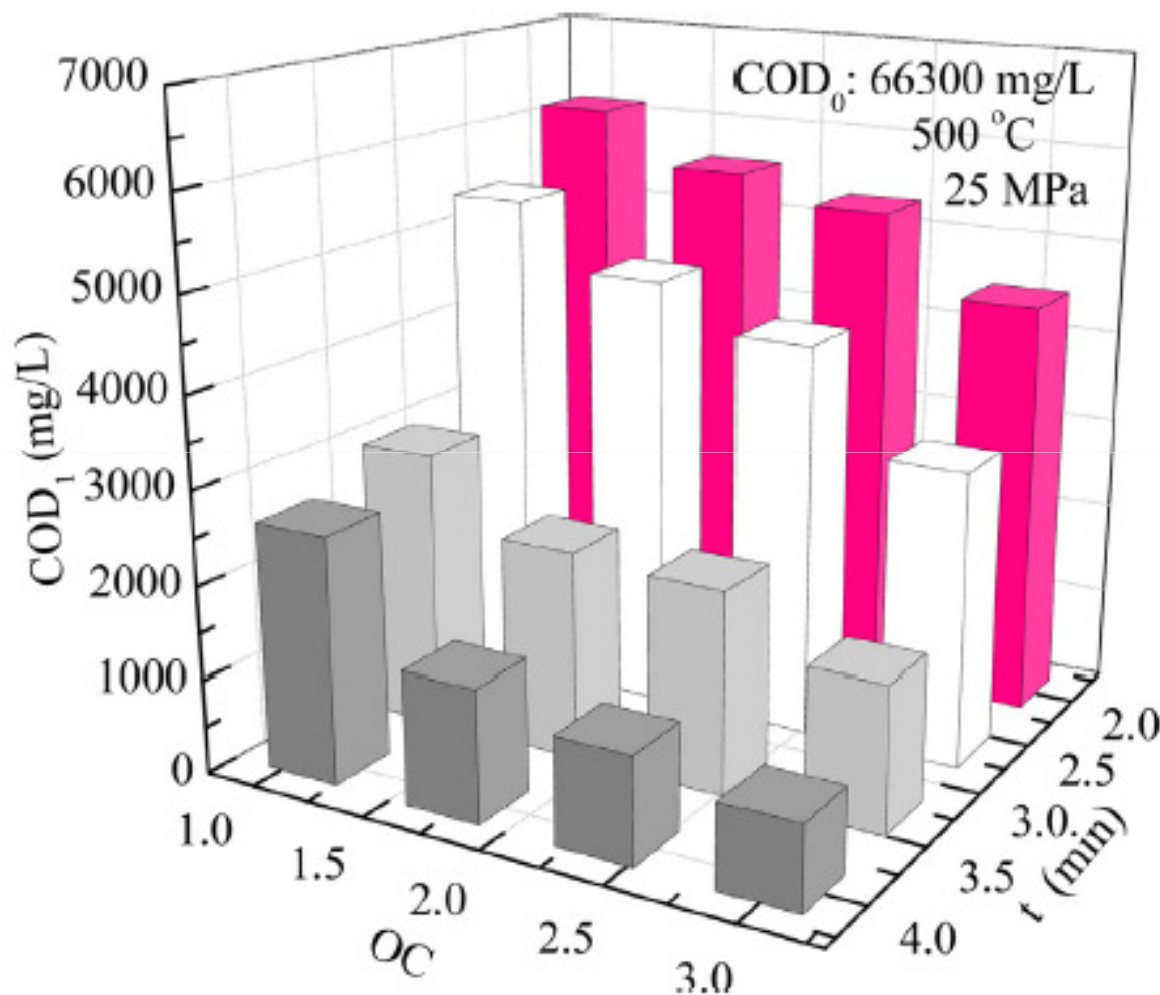


Fig. 2 – Influences of OC and residence time on COD_1 of pesticide wastewater SCWO at 500 °C.

$T = 500^{\circ}\text{C}$
 $P = 25 \text{ MPa}$

**OC – oxidant
coefficient**
*Ilość utleniacza
regulowana
objętością i
ciśnieniem
podawanego
powietrza*

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów

Table 2 – Experimental results for pesticide wastewater SCWO in the batch and continuous-flow plants.

No.	T (°C)	OC	t (min)	X _{cod} (%) in the batch plant	X _{cod} (%) in the continuous-flow plant
1	400	0.0	1.5	74.1 ± 0.8	72.3 ± 0.9
2	400	1.1	1.5	82.5 ± 0.9	80.3 ± 0.8
3 ^a	410	1.1	1.5	82.6 ± 0.8	80.5 ± 0.4
4	410	1.1	1.5	83.4 ± 0.7	81.6 ± 0.5
5 ^b	410	1.1	1.5	82.9 ± 0.5	80.5 ± 0.7
6	430	0.0	1.5	75.1 ± 0.7	73.3 ± 0.6
7	450	0.0	1.5	76.5 ± 0.6	74.5 ± 0.5
8 ^c	450	1.1	1.5	88.1 ± 0.7	86.7 ± 0.6
9	450	1.1	1.5	89.8 ± 0.5	88.2 ± 0.4
10	450	1.1	2.0	91.8 ± 0.6	89.2 ± 0.5
11	450	1.1	4.0	92.6 ± 0.7	91.3 ± 0.4
12	450	1.5	1.5	93.6 ± 0.4	92.2 ± 0.6
13	450	2.0	1.5	94.2 ± 0.5	93.1 ± 0.5
14	450	2.5	1.5	95.6 ± 0.7	94.0 ± 0.6
15	470	2.5	1.5	95.8 ± 0.3	94.8 ± 0.4
16	470	2.5	2.0	96.6 ± 0.4	95.5 ± 0.5

^a Regulating the pH value of the initial wastewater to 7.5.

^b Adding 0.5 g Na₂CO₃.

^c Adding 0.3 g Na₂CO₃.

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów

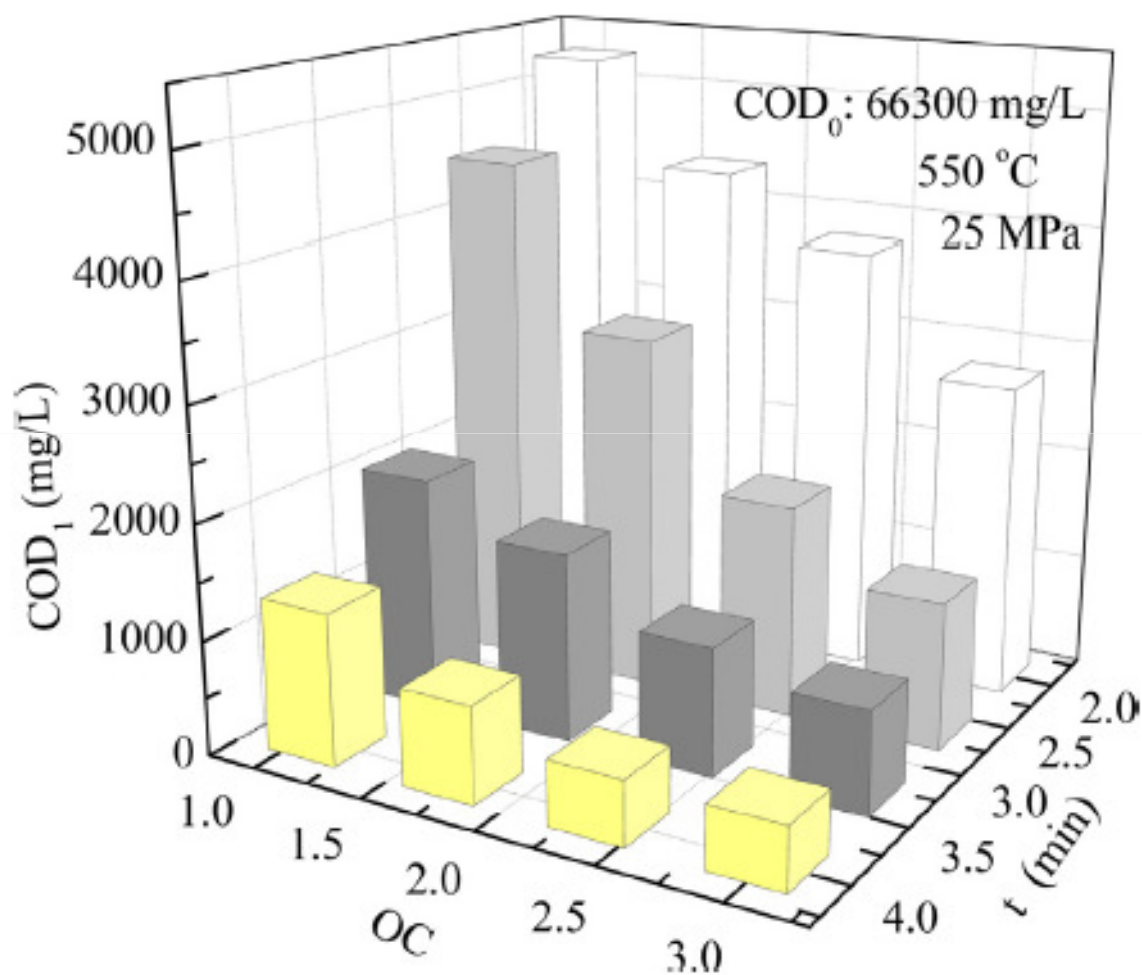
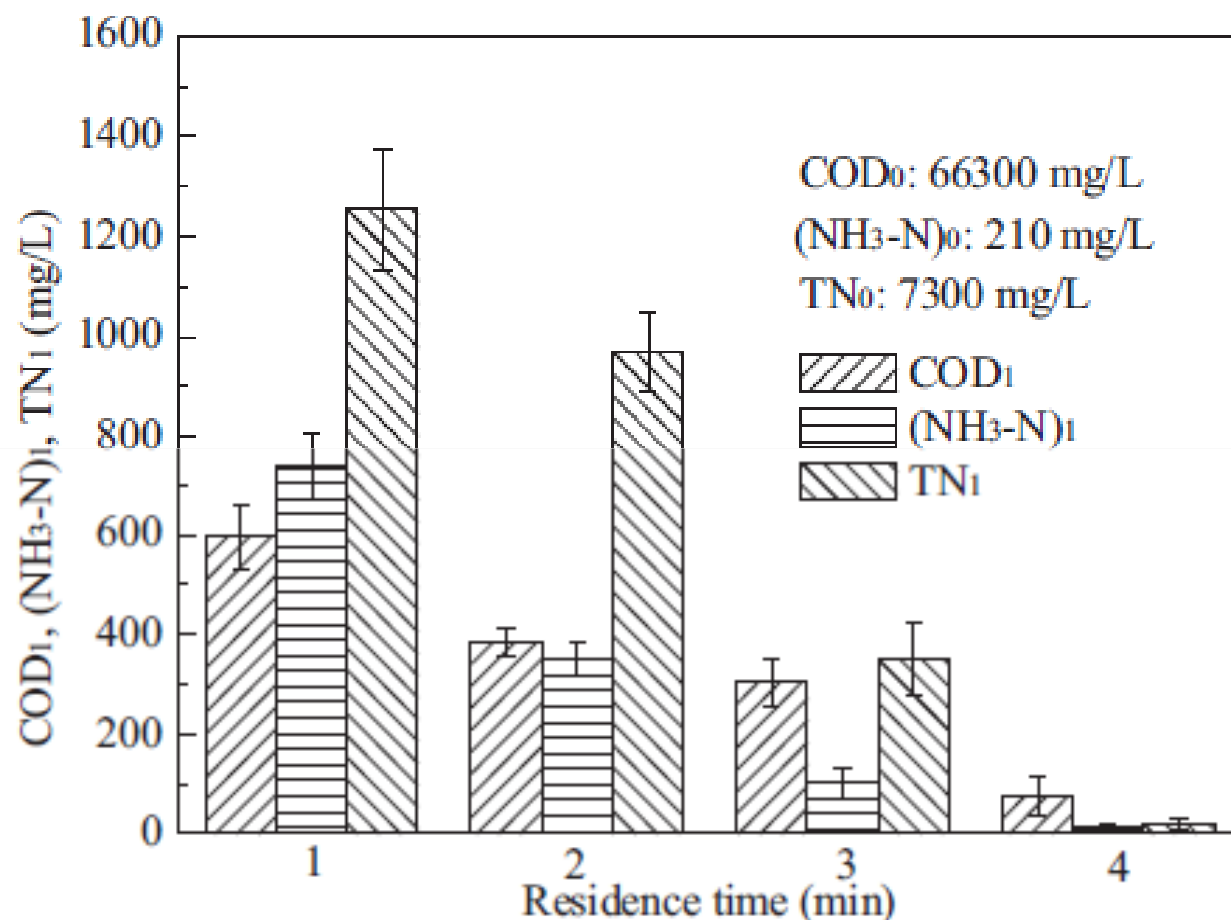


Fig. 3 – COD_1 of pesticide wastewater SCWO at 550°C under different OC and residence time conditions.

T = 550°C
P = 25 MPa

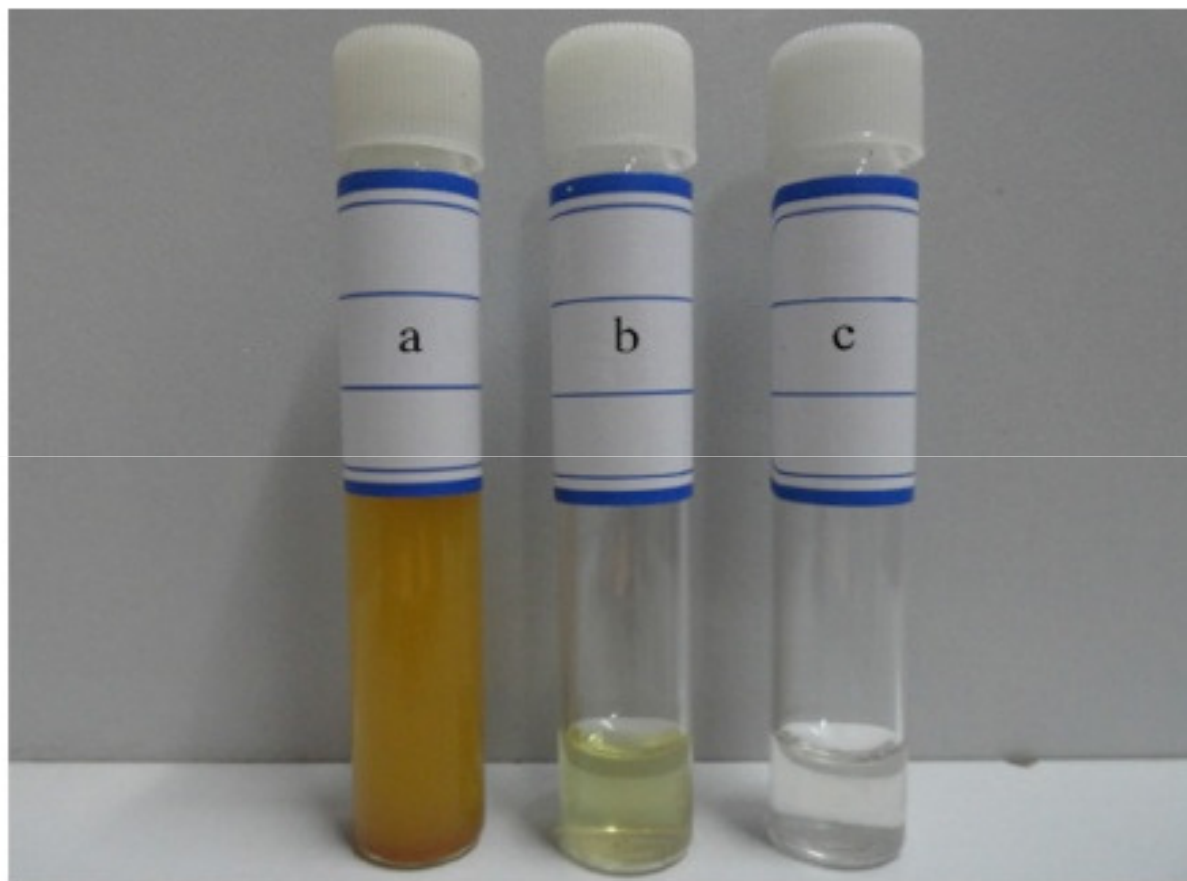
Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów



T = 600°C
P = 25 MPa

Fig. 4 – COD_1 , $(NH_3-N)_1$ and TN_1 of reactor effluent for pesticide wastewater SCWO treatment at 600°C and $OC = 3.0$ with different residence times.

Zastosowanie SCWO do usuwania pestycydów



T = 600°C
P = 25 MPa

Fig. 5 – Colority variations of the pesticide wastewater before and after SCWO treatment at OC = 3.0 and $t = 2.0$ min.
(a) Initial pesticide wastewater, (b) reactor effluent of 550 °C,
(c) reactor effluent of 600 °C.

SCWO

Transpiring wall reactor

Table 2 – Main construction characteristics and operation parameters of TWR.

Organism	Construction characteristics	Operation conditions	Results	References
Swiss Federal Institute of Technology (ETH) (Switzerland)	Diameter = 22 mm Thickness = 3.75 mm Length = 50 + 325 mm (combustion chamber + porous reaction zone) Material: Porous sintered alloy 625 (3 μ m) Oxidant: O ₂ T. Flow: water	t_R = 50–100 ms (combustion chamber) Feed = 5.4 + 3.6 kg/h (fuel + waste) F_T = 5 kg/h T_R = 700 °C P = 25 MPa T_{FT} = 40–250 °C	Methanol, artificial wastewater with 3 wt% Na ₂ SO ₄ , X_{TOC} > 99.9%, no plugging problem	Wellig et al. (2005) and Prikopský et al. (2007)
Foster Wheeler Development Corporation (USA) ^a	Diameter = 152 mm Length = 1600 mm Material: Alloy 600 (several thin platelets are bonded together) Oxidant: air T. Flow: high-purity water	Feed = 113–227 kg/h F_T = 381–417 kg/h T_R = 594–816 °C P = 24.1 MPa	Navy shipboard wastes, X_{TOC} > 99.99%, (TOC < 3.5 mg/L), no obvious corrosion or salt deposition	Crooker et al. (2000) and Marrone and Hong (2009)
Institute of Technical Chemistry (ITC-CPV) (Germany)	Diameter = 60 mm Length = 950 mm Material: porous sintered stainless steel (30 μ m) Oxidant: air T. Flow: water	Feed = 5–20 kg/h Air = 40 kg/h F_T = 30 + 50 kg/h (T. Flow + Quench) T_R = 630 °C P = 32 MPa T_{FT} = 550 °C	Ethanol, paper mill waste effluents, X_{TOC} = 99.9%	Abeln et al. (2004, 2007)
Manufacturing Engineering R&D Institute (Korea)	Material: porous ceramic Oxidant: H ₂ O ₂ (sprayed into the reactor) T. Flow: water + NaOH solution	Feed = 1 kg/h P = 25 MPa T_R = 340–440 °C T_{FT} = 350–400 °C	2,4-Dichlorophenol, removal efficiency of 88.9–98.7%	Lee et al. (2005)
Zhongyuan University of Technology (China) ^a	Diameter = 9 mm Length = 500 mm Material: porous ceramic tubes Oxidant: H ₂ O ₂	T_R = 440 °C P = 28 MPa F_T = 1.0 kg/h T_R = 38.8 s	Landfill leachate, X_{COD} = 99.3%	Gong and Duan (2010)

Table 1

Past and present companies in SCWO commercialization.

Company (currently active ones in bold)	Dates	Licensees or partners
MODAR, Inc.	1980–1996	Organo Corp.
Oxidyne Corp.	1986–1991	–
MODEC (Modell Environmental Corp.)	1986–1995	Organo Corp., Hitachi Plant Engineering & Construction, Ltd., NGK Insulators, Ltd., NORAM Engineering and Constructors, Ltd.
EcoWaste Technologies, Inc.	1990–1999	Chematur Engineering AB, Shinko Pantec (Kobelco)
General Atomics (GA)	1990–present	Komatsu Ltd., Kurita Water Industries, Ltd.
SRI International	1990–present	Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
Organo Corp.	1991–2006	
Abitibi-Price, Inc.	1992–1997	General Atomics
Turbosystems Engineering	1992–2006	–
KemShredder, Ltd.	1993–1996	–
Foster Wheeler Development Corp.	1993–2004	Aerojet Gencorp Corp., Sandia National Laboratory
NORAM Engineering and Constructors, Ltd.	1994–2004	
Hanwha Chemical	1994–present	–
Chematur Engineering AB	1995–2007	Johnson Matthey, WS Atkins, Stora-Enso, Feralco AB
HydroProcessing, L.L.C.	1996–2003	–
Komatsu/Kurita Water Industries, Ltd.	1996–2005	
Hydrothermale Oxydation Option (HOO)	2000–2008	–
Parsons	2003–2008	
SuperWater Solutions	2006–present	–
SuperCritical Fluids International (SCFI)	2007–present	Parsons
Innoveox	2008–present	–

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej (*Supercritical WaterOxidation*) Instalacje komercyjne

Katalityczne utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Zastosowanie katalizatorów kwasowych/ zasadowych

TABLE 2. Recent applications of solid acid/base catalysts in sub- and supercritical water.

Reaction type	Reactant	Catalyst	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Reference
Biomass conversion	Glucose, fructose	TiO ₂ , ZrO ₂	200	Not indicated	77,78
	Glucose, fructose, Cellulose	CaP ₂ O ₆ , α-Sr(PO ₃) ₂	200–230	Not indicated	79
	Fructose	Zirconium phosphate	240	3.35	80
	Fructose	ZrO ₂ , SO ₄ -ZrO ₂	200	Not indicated	81
	Glucose, cellulose	Amberlyst 70, zirconium phosphate	150–270	Not indicated	82
	Glucose, cellulose, xylose, xylan, sugarcane bagasse	TiO ₂ , ZrO ₂ , SO ₄ -ZrO ₂	200–400	Not indicated	83
	Sugarcane bagasse, rice husk, corncob	TiO ₂ , ZrO ₂ , TiO ₂ -ZrO ₂	200–400	34.5	89
Olefin hydration	Glycerol	TiO ₂ , WO ₃ -TiO ₂	400	33	96
	Propylene	MoO ₃ -Al ₂ O ₃ , TiO ₂	100–420	21–31	91,92
	Cyclohexene	WO _x -ZrO ₂	225–300	15–25	93
	1-Octene	TiO ₂	250–450	11–33	97
Others	Formaldehyde	CeO ₂ , MoO ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂	400	25–40	94
	Formaldehyde, acetic acid, 2-propanol, glucose	CeO ₂ , MoO ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂	400	25–35	95

Katalityczne utlenianie w wodzie nadkrytycznej

(Supercritical Water Oxidation)

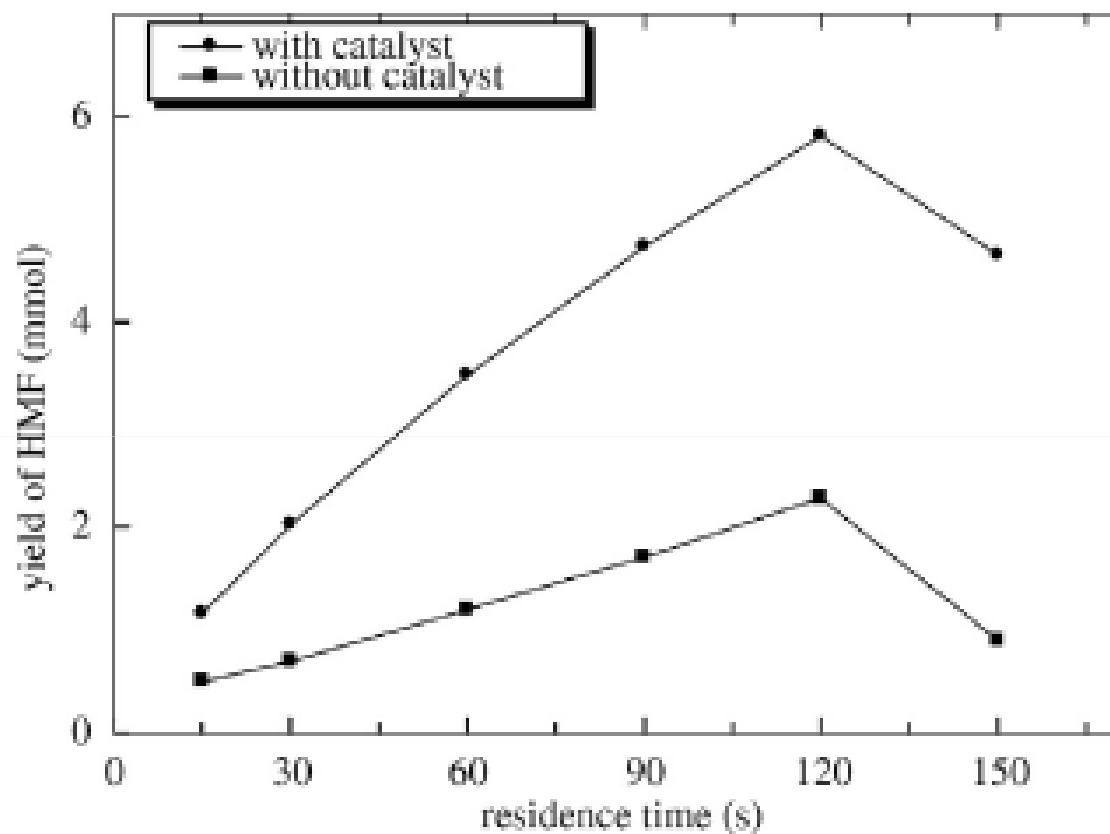


FIG. 8. HMF production from dehydration of 1% solution of fructose under subcritical water conditions at 240°C and 3.35 MPa, as function of time. Reproduced with permission from Elsevier (80).

Kategoria działania	Sposób działania
Zabezpieczanie przez kontaktem z substancjami o charakterze korozyjnym	Reaktor ze ścianką transpirującą lub reaktor z chłodzonymi ścianami
Formowanie bariery odpornej na korozję	Wykorzystanie materiałów o dużej odporności na korozję, stosowanie okładzin
Minimalizowanie korozji	Stosowanie wkładów, warstw ochronnych, stosowanie materiałów o dużej odporności na korozję
Sterowanie warunkami procesu celem minimalizacji korozji	Wstępna neutralizacja strumienia wchodzącego Optymalizacja warunków procesu Rozcieńczanie strumienia wchodzącego Nie stosowanie procesu do ścieków silnie korozyjnych

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Zabezpieczanie przed korozją

Kategoria działania	Sposób działania
Zabezpieczanie przez wytrącaniem soli	Ekstremalne warunki wysokiego ciśnienia Selekcja strumienia wchodzącego (skład/ typ)
Możliwość wytrącania osadów ale zabezpieczenie powierzchni ścianek przez kontaktem z osadem oraz zabezpieczanie przed akumulacją osadów	Zwrotny przepływ Reaktory ze ścianką transpirującą Adsorpcja. Reakcje zachodzące na powierzchni złoża fluidalnego Stosowanie dodatków, które stanowią zarodki nukleacji dla wytrącających się osadów
Usuwanie soli/ osadów po akumulacji na powierzchni ścian reaktora	Przepływ zwrotny Usuwanie mechaniczne Przepłukiwanie reaktora Stosowanie dodatków (wpływających na właściwości mieszaniny soli)

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Zabezpieczanie przed wytrącaniem/osadzaniem soli

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Instalacje obecnie pracujące

Table 4

Summary of existing SCWO plants.

Active companies	Full-scale SCWO plants		
	Operational	Built	Planned
GA	0	2	3
Hanwha	1 ^a	3	0
Innoveox	1	0	4
SCFI	0	0	1
SuperWater Solutions	0	0	1
SRI/Mitsubishi	1	0	0
Total	3	5	9

^a Near-critical hydrolysis.

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Instalacje nieaktywne

Table 5

Inactive full-scale SCWO plants.

Company (process)	Location	Feed	Dates	Reason for shutdown
EcoWaste Technologies	Huntsman Chemical, TX	Oxygenated hydrocarbons, amines	1994–2000	Combination of technical problems from out-of-spec feed (corrosion, plugging, durability) and economic decisions
Foster Wheeler	Pinebluff Arsenal, AR	Smokes and dyes	1998–2002	Liner mechanical problems
Organo (MODAR)	Nittetsu Semiconductor, Japan	Semiconductor manufacture wastes	1998–2002	Stopped operation when Nittetsu was sold
Shinko Pantec (EcoWaste)	Japan	Municipal waste-water sludge	2000–2004	Lack of equipment material durability
Hanwha Chemical	Huchems DNT/MNT plant, Korea	DNT process waste water	2000–2005	Off-spec feed; heat exchanger corrosion
HydroProcessing	Harlingen, TX	Wastewater sludge	2001–2002	Heat exchanger corrosion
Chematur	Johnson Matthey (JM), Brimsdown, UK	Spent catalyst	2002–2007	Loss of contract by JM for Rh catalyst recovery
Organo (MODAR)	University of Tokyo, Japan	Laboratory organic waste water	2002–2010	Several problems (plan to remodel plant with change in reactor type)
HOO	Southwest France	Food industry waste water	2004–2006	HOO went out of business
Hanwha Chemical	Samnam Petrochemical, Korea	TPA process waste water	2006–2007	Oxygen feed compressor problems

Odporność materiałów na korozję

Table 1 – Corrosion resistance performances of metals against different media at subcritical and supercritical temperatures (Kritzer and Dinjus, 2001).

Materials	$T < T_c^a$; high density		$T > T_c^a$; low density	
	Good resistance	Poor resistance	Good resistance	Poor resistance
Nickel-based alloys	H_3PO_4 , HF, alkaline solutions	HCl, HBr, H_2SO_4 , HNO_3	All acids	$[H_3PO_4] > 0.1 \text{ mol/kg}$, NaOH
Titanium	All acids	F^-	HCl	H_2SO_4 , H_3PO_4

^a The critical temperature of water.

Utlenianie w wodzie nadkrytycznej

Zastosowania

Terrestrial Applications of SCWO



Hirth, Th., et. al., 3rd international symposium on High Pressure Chemical Engineering, Zurich(Switzerland), 1996, p.163



SCWO Unit for Bluegrass Army Depot Richmond, KY



SCWO reactor for municipal sludge: City of Orlando, FL (35 metric tons/day)

Instalacja SCWO w Chinach (osady ściekowe)



Instalacja SCWO w Chinach (osady ściekowe)

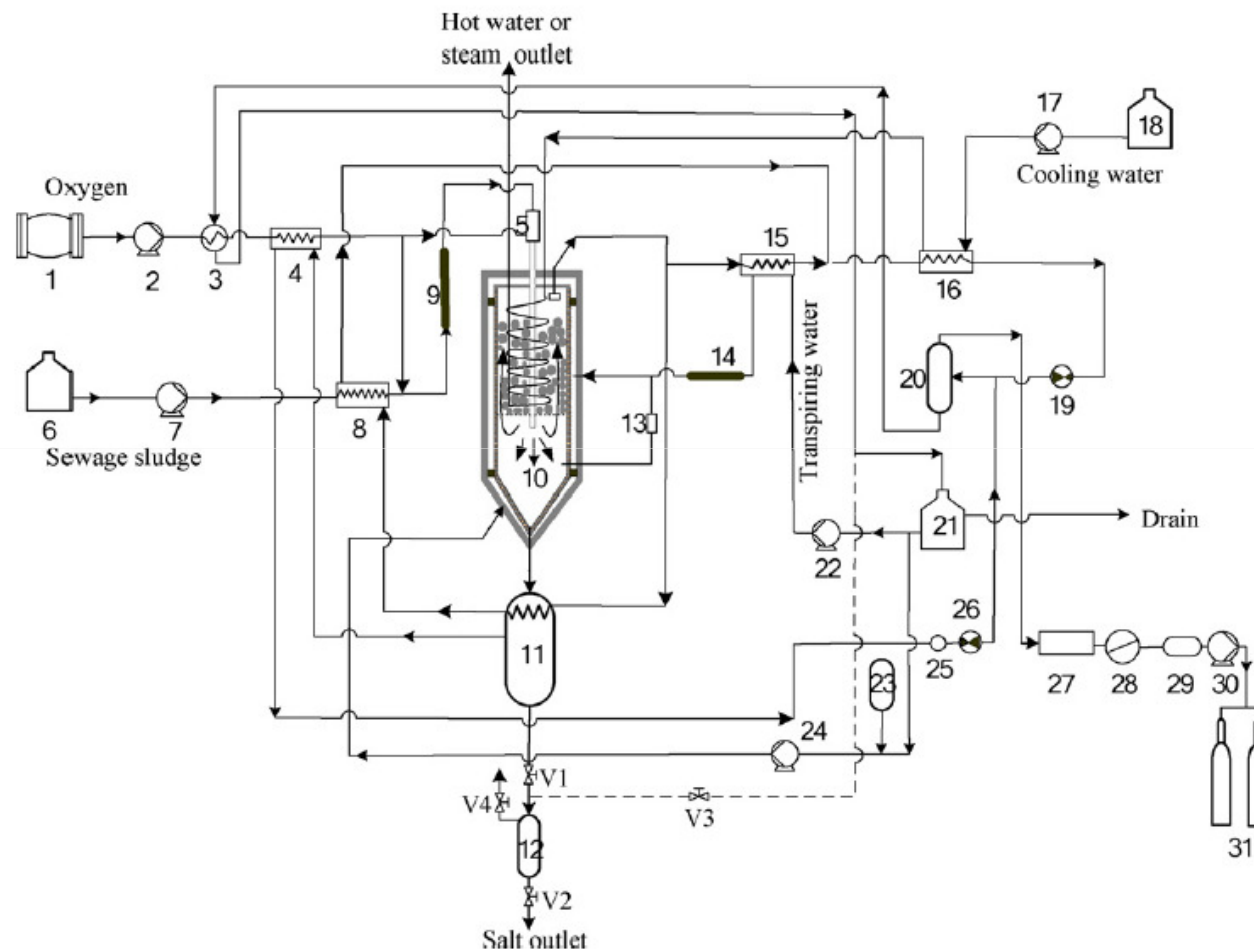
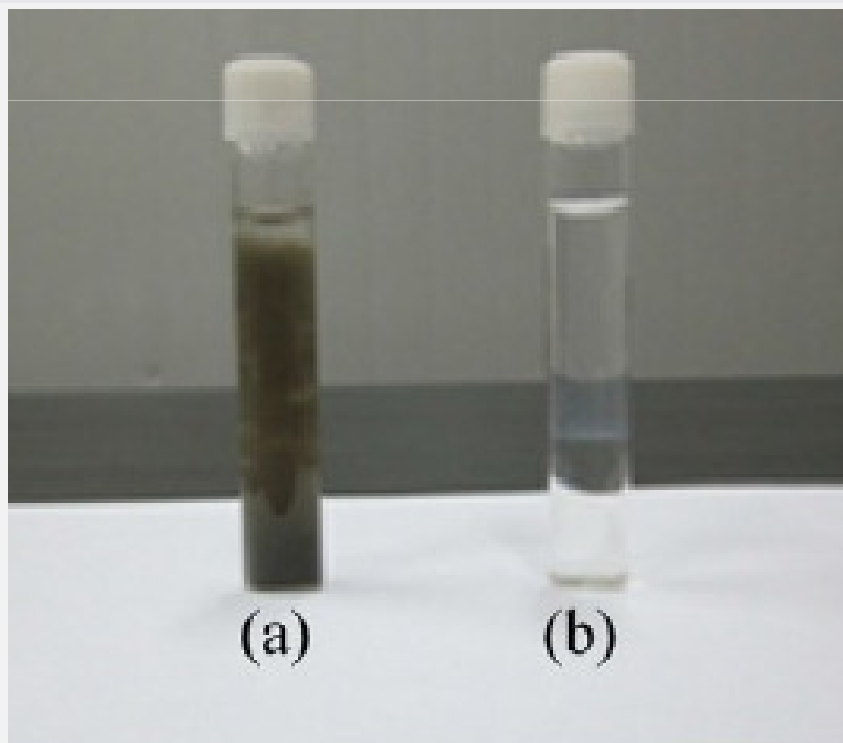


Fig. 2 – Schematic diagram of the first pilot scale plant for sewage sludge SCWO in China. (1) Liquid oxygen tank; (2) low temperature pump; (3) vaporizer; (4, 8, 15, 16) heat exchanger; (5) mixer; (6) feedstock tank; (7, 22, 24) high pressure meter pump; (9, 14) electric heater; (10) reactor; (11) salt-removing plant; (12) salt-collecting tank; (13) pressure balance plant; (17) high pressure pump; (18, 21) water box; (19, 26) back pressure valve; (20) low pressure gas-liquid separator; (23) caustic box; (25) filter; (27) drier; (28) flow rate meter; (29) buffer; (30) pressure pump; (31) gas cylinder; (V1-V4) electric valve.

Instalacja SCWO w Chinach (osady ściekowe)

Table 2 – Sewage sludge properties and its SCWO treatment results at 400 °C, 25 MPa with the residence time of 6 min and the oxygen excess coefficient of 2.0 in the pilot scale plant.

Analysis items	COD (mg/L)	TOC (ppm)	Ammonia-nitrogen (mg/L)	Solid concentration (g/L)	Total salinity (mg/L)	pH value
Sewage sludge	5750	2081.5	237.5	4.05	397.7	7.45
Liquid product	24.9	30.2	8.3	0	65.4	7.53
Removal/separation rate	99.6%	98.5%	96.5%	100%	83.6%	–



Zdjęcia próbek ścieków oraz produktu po SCWO: (a) świeży osad nadmiarowy; (b) produkt ciekły (400°C, 25 MPa, czas zatrzymania 6 min., współczynnik nadmiaru tlenu: 2.0)

Instalacja SCWO w Chinach (osady ściekowe)

Table 3 – The running cost of the pilot scale plant with a 125 kg/h treatment capacity to deal with sewage sludge with 92 wt% water content by SCWO.

No.	Running cost	Consumption	Unit price (dollars)	Cost (dollars/h)	Cost (dollars/tDS)
1	Manpower	0.5 h/h	0.9192	0.4596	45.96
2	Oxygen	7.0 kg/h	0.0996	0.6972	69.72
3	Electric power	12.5 kWh/h	0.1072	1.3400	134.00
4	Cooling water	1.25 m ³ /h	0.0613	0.0766	7.66
5	Medicament	0.1 kg/h	0.3064	0.0306	3.06
6	Repairs	–	–	0.0766	7.66
7	Hot water (income)	–1.25 t/h	–1.532	–1.9150	–191.5
	Total	–	–	0.7656	76.56

tDS – ton of dispersed solids

SCWO *versus* spalanie (osady ściekowe)

Table 4 – Economical comparison of the SCWO pilot scale plant and incineration plant in Shidongkou Wastewater Treatment Factory (Shanghai, China).

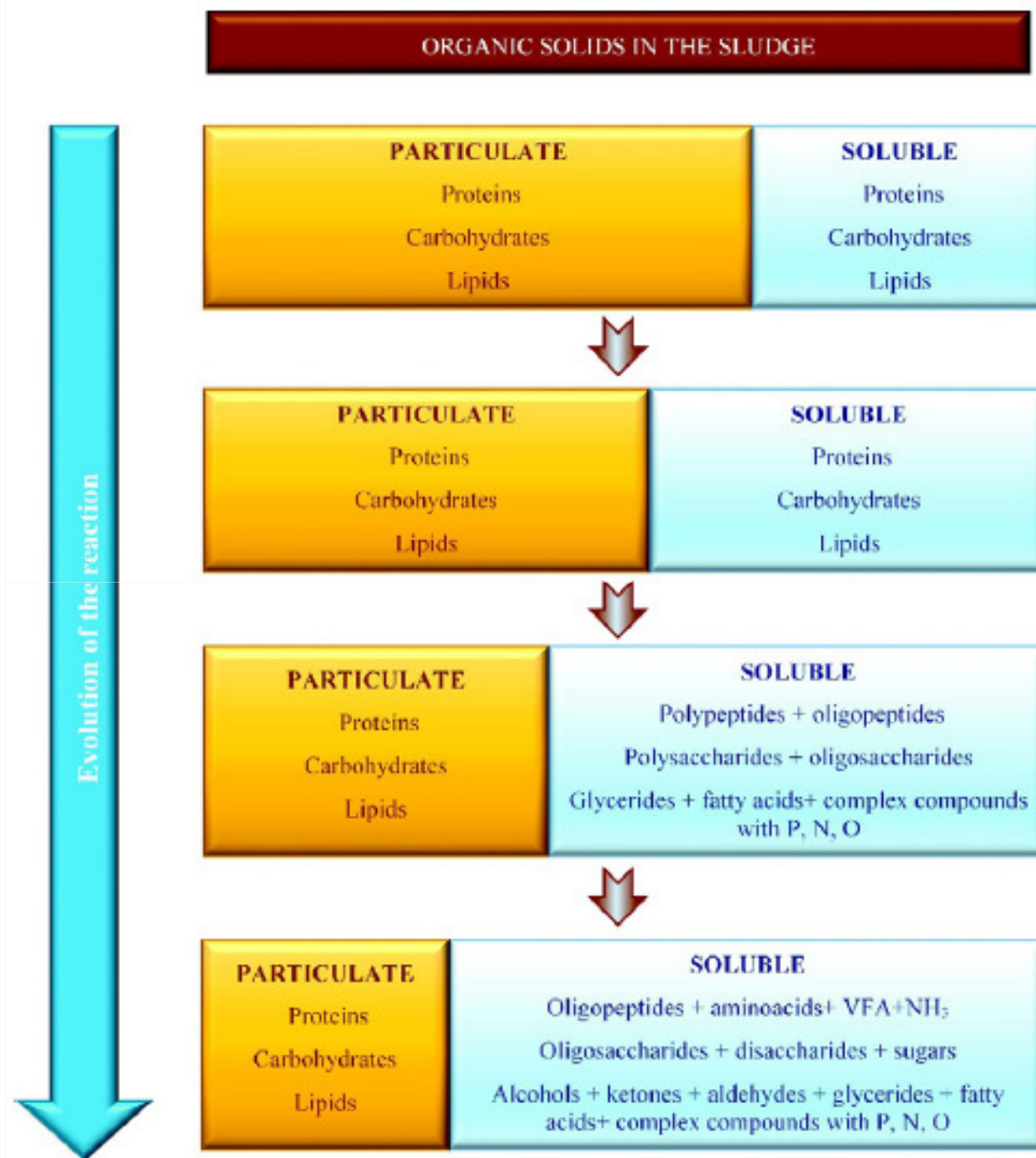
Items	SCWO pilot scale plant	Incineration plant
Treatment capacity	3 t/d	213 t/d
Water content	92%	70%
Equipment investment	0.58 million dollars	12.26 million dollars
Running cost	76.56 dollars/tDS	81.66 dollars/tDS

Termohydroliza i termohydroliza nadkrytyczna

(Supercritical hydrolysis)

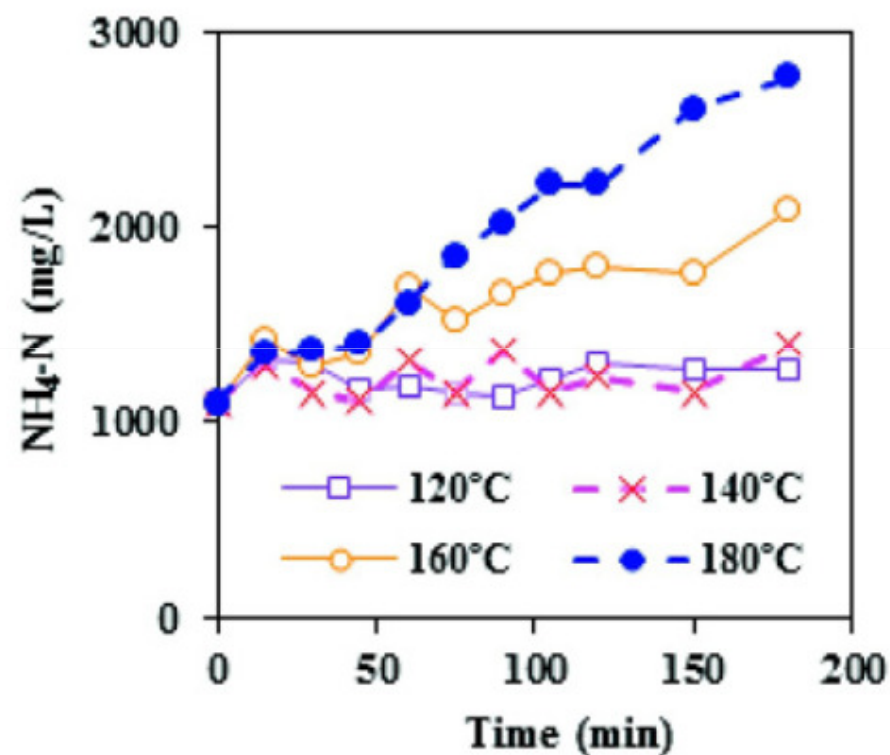
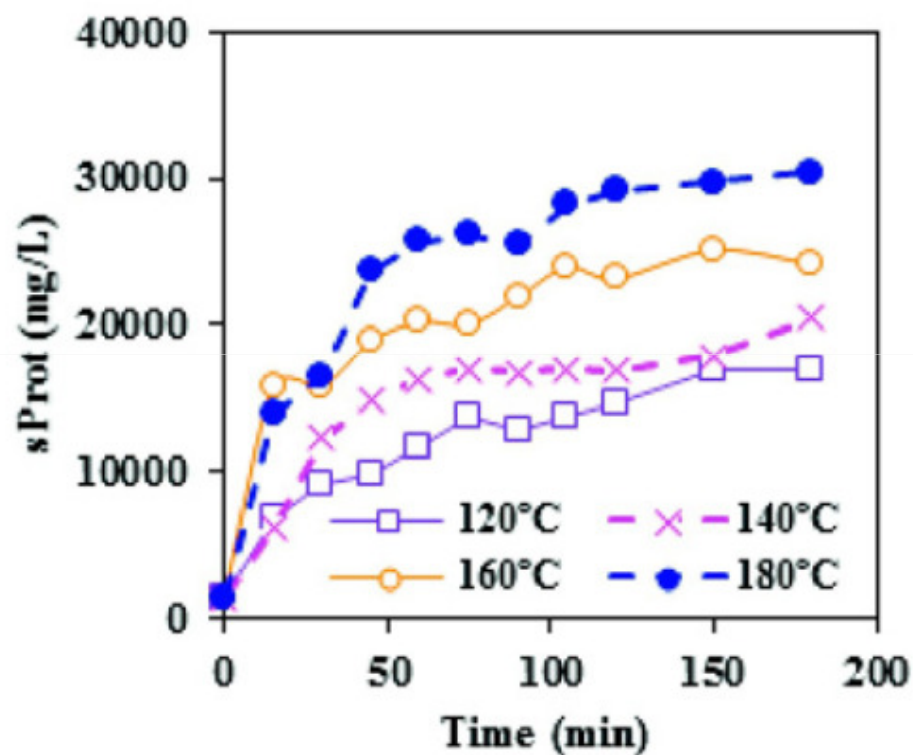
- ❑ Proces termohydrolizy jest to rozkład różnorodnych związków organicznych wykorzystujących właściwości wody w **wysokich temperaturach** i **pod zwiększonym ciśnieniem (temperatura 150-450°C i ciśnienie 10-25 MPa)**
- ❑ Po przekroczeniu punktu krytycznego wody ($T_{kr} = 374^{\circ}\text{C}$ i $P_{kr} = 22,1 \text{ MPa}$) jest nazywana metoda termohydrolizy nadkrytycznej

Termohydroliza w wodzie około krytycznej lub krytycznej jest procesem analogicznym do pirolizy, w którym zachodzi termiczny rozkład lub transformacja cząsteczki substratu. Środowisko reakcji termohydrolizy jest beztlenowe.



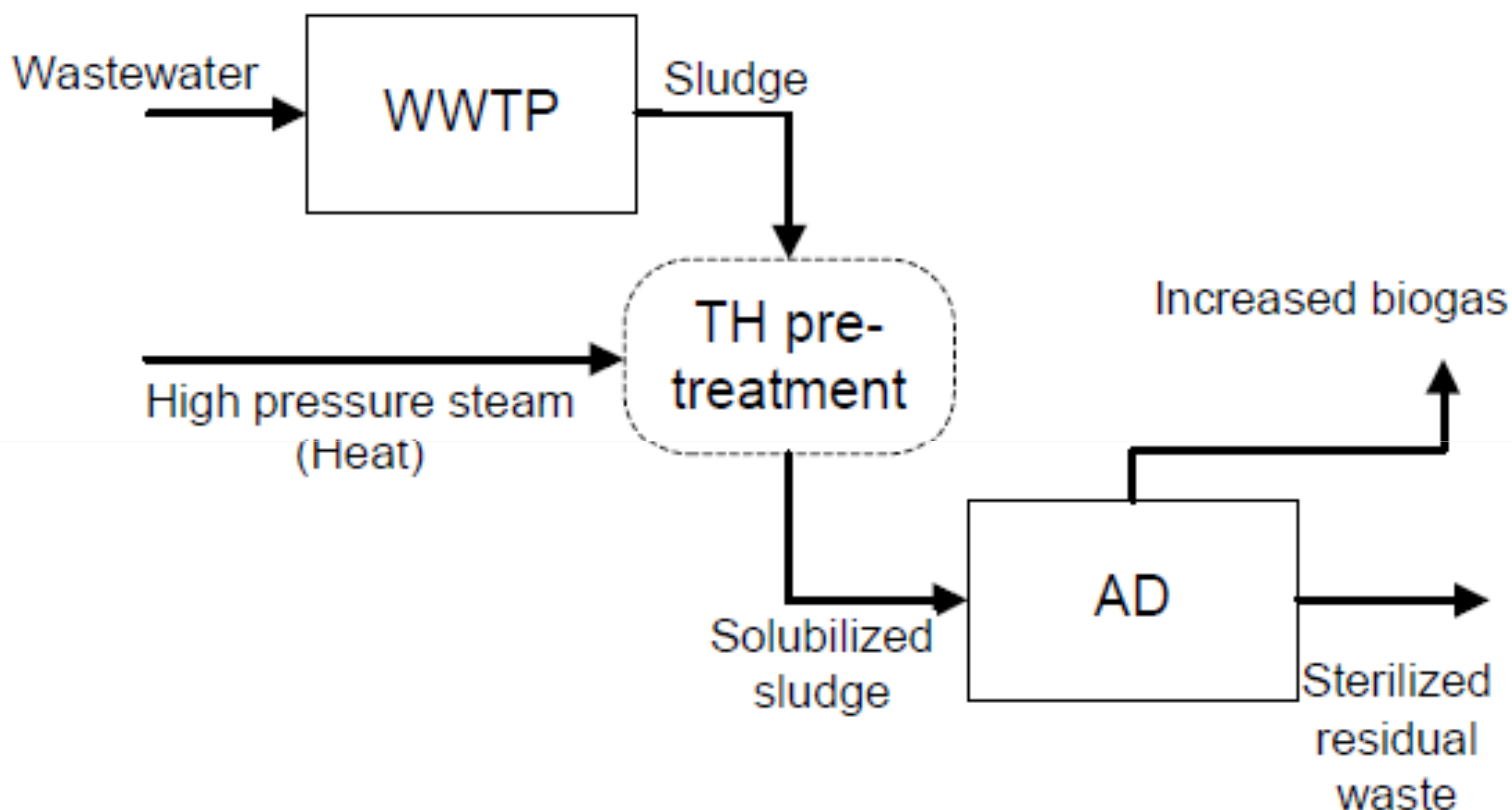
**Transformacja
osadów
ściekowych wraz ze
wzrostem
temperatury oraz
czasu reakcji
(teoretyczna)**

Transformacja osadów ściekowych w procesie termohydrolizy nadkrytycznej



Efektywność formowania rozpuszczalnych protein ($sProt$) oraz azotu amonowego (NH_4-N) – wpływ temperatury procesu (120, 140, 160 oraz 180°C)

Wykorzystanie termohydrolizy do zagospodarowania osadów ściekowych



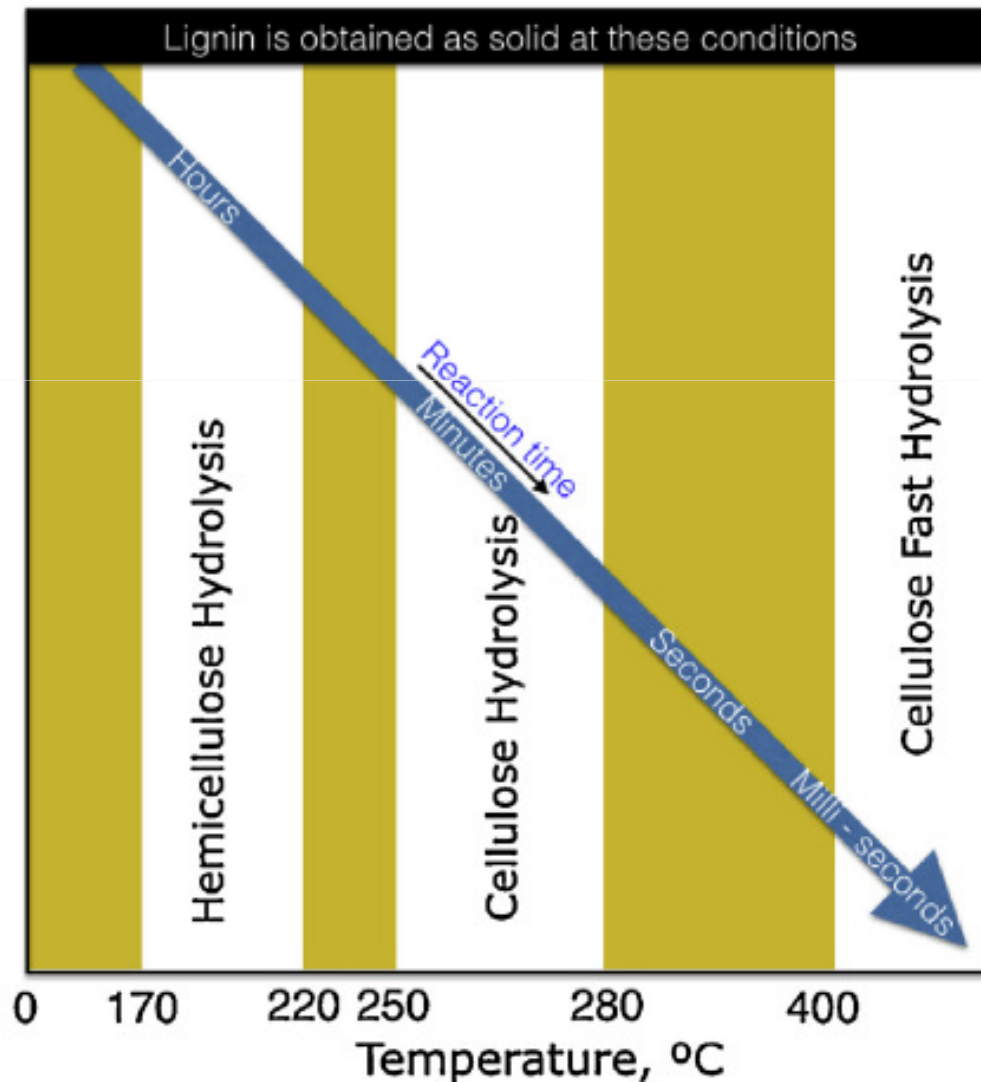
Rozbicie **żelo-podobnej** struktury osadów ściekowych oraz uwolnienie wody związanej podczas procesu wysokotemperaturowego oraz wysokociśnieniowego.

Zastosowanie TH powodowało wzrost efektywności degradacji substancji (o 60%) oraz produkcji gazu (2x) przy tym samym czasie zatrzymania w procesie fermentacji metanowej

WWTP – wastewater treatment plant; TH – thermohydrolysis; AD – anaerobic digestion

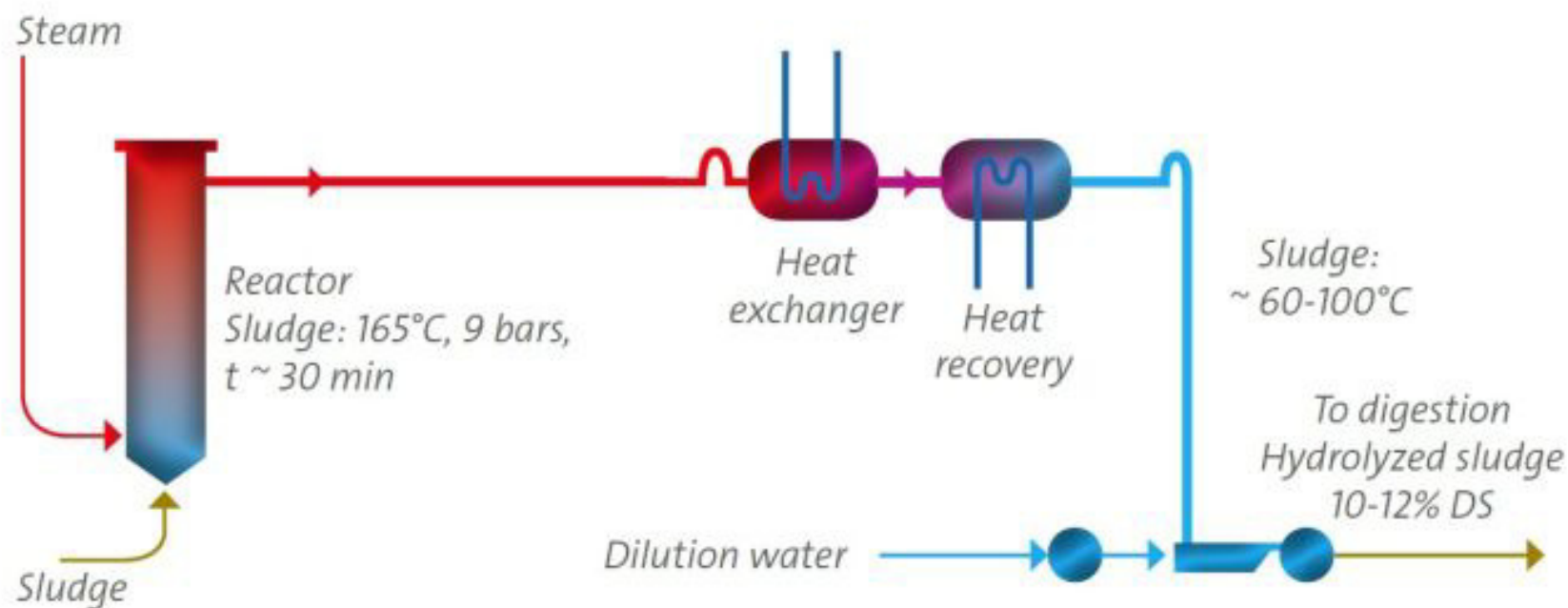
Wykorzystanie termohydrolizy do zagospodarowania osadów ściekowych

T and tr to fractionate each biomass fraction



Wpływ
temperatury na
rozkład biomasy w
procesie
hydrotermolizy -
**czas reakcji spada
ze wzrostem
temperatury**

Zagospodarowanie osadów ściekowych Exelys™ (Veolia Water Treatment Technologies)



Technologia Exelys™ – proces ciągły termohidrolizy (165°C, 9 bar, czas zatrzymania: 30 min)

Połączenie Exelys™ z fermentacją metanową:

- ❑ 25-35% mniej suchej masy
- ❑ 30—50% więcej biogazu
- ❑ brak emisji odorów
- ❑ nawóz jałowy (bez patogenów)

Zagospodarowanie osadów ściekowych (Blue Plains, Washington DC)



Zalety

środowiskowe:

- ☐ eliminacja patogenów
- ☐ zwiększona produkcja biogazu
- ☐ redukcja objętości bioodpadów stałych o 50%
- ☐ generowanie energii cieplnej i elektrycznej (spalanie biogazu)
- ☐ zmniejszenie emisji do atmosfery z komercyjnych elektrowni

Wydajność: 135 000 ton suchej masy/rok
Budowa: 2009-2014

Największe instalacje TH

Plant	Capacity (TDS/A)*	Commission Year	Thermal Hydrolysis Supplier
Blue Plains, Washington DC, USA	135,000	2014	Cambi
Gaoantun, Beijing, China	134,000	2017	Cambi
Gaobeidian, Beijing, China	99,100	2016	Cambi
Davyhulme, Manchester, UK	91,000	2013	Cambi
Huaifang, Beijing, China	89,100	2017	Cambi
Xiaohongmen, Beijing, China	65,700	2016	Cambi
Qinghe II, Beijing, China	59,500	2017	Cambi
Ringsend, Dublin, Ireland	56,000	2002	Cambi
Howdon, UK	40,000	2010	Cambi
Riverside, UK	40,000	2009	Cambi
Tees Valley, UK	37,000	2008	Cambi

* TDS/A - *Tons of Dry Solids/Year

Zagospodarowanie osadów ściekowych (Gaobeidian Water Reclamation Plant, Beijing, China)



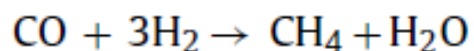
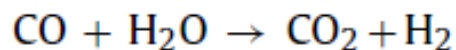
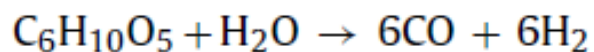
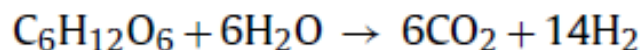
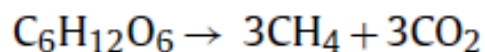
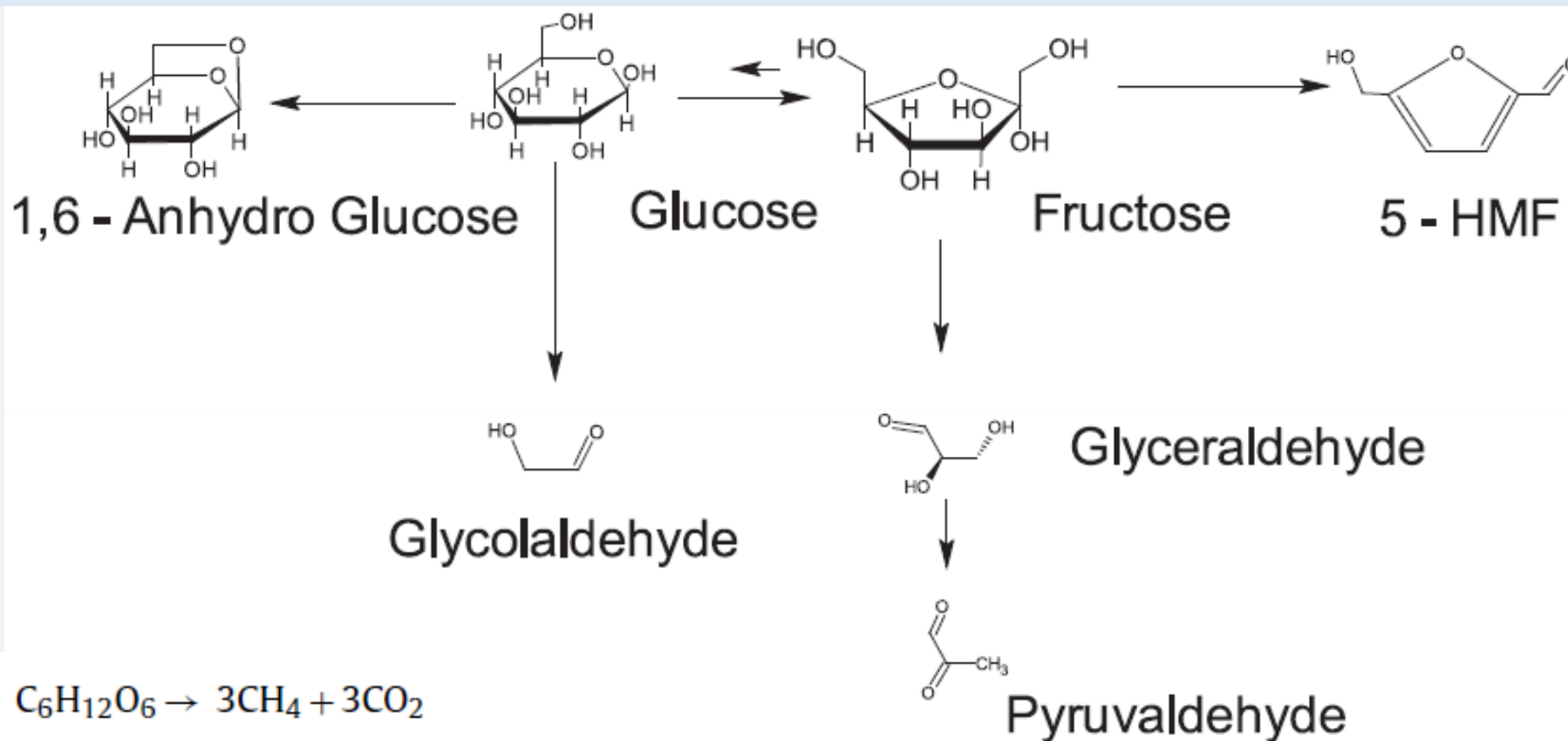
**20 reaktorów THP
Cambi**

**Pojemność
zbiorników do
fermentacji
metanowej:
62 400 m³**

**Produkcja
biogazu:
67 000 m³/d**

**Wydajność: 99 100 ton suchej masy/rok
Budowa: 2014-2016**

Mechanizm rozkładu glukozy i fruktozy podczas termohydrolizy

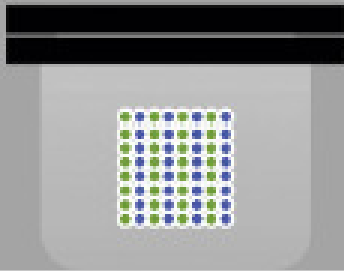
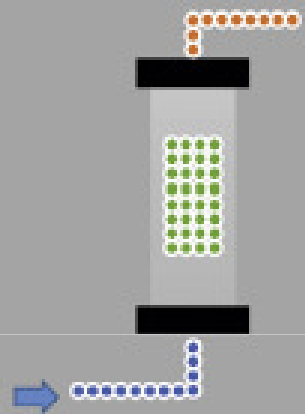
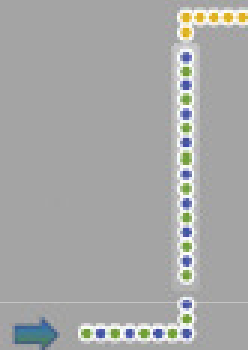


Zgazowanie hydrotermalne:

- ☐ reforming w fazie wodnej (< 265°C)
- ☐ zgazowanie katalityczne w warunkach około krytycznych (~350°C)
- ☐ zgazowanie w wodzie nadkrytycznej

Termohydroliza i termohydroliza nadkrytyczna

(*Supercritical hydrolysis*)

	Batch	Semi – Batch	Continuous
			
Residence time	Minutes – hours	Minutes	Milliseconds – seconds
Temperature	100 – 380 °C	170 – 310 °C	250 – 450 °C
Pressure	0.1 – 22 MPa	10 – 20 MPa	23 – 100 MPa
Process control	Low	Medium	High
Equipment requirements	Low	Medium	High