

# Energetische Bewertung der Prozessketten zur hydrothermalen Karbonisierung von häuslichem Bioabfall

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Niklas Stobernack (M. Sc.)

Eingereicht bei der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Siegen  
Siegen 2022



---

Betreuer und erster Gutachter  
Prof. Dr.-Ing. Christian Malek  
TH Köln

Zweiter Gutachter  
Prof. Dr.-Ing. habil. Wolfgang Krumm  
Universität Siegen

Tag der mündlichen Prüfung  
24.03.2023

---

---

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsprojektes metabolon IIb (EFRE-0500033) erstellt. Im Sinne der Kreislaufwirtschaft war das Schließen großer Energie- und Stoffkreisläufe Gegenstand einer Vielzahl von Teilprojekten. Ziel war es, aus biogenen sowie abfallstämmigen Reststoffen entweder regenerative Energie zu gewinnen oder werthaltige Materialien in den anthropogenen Stoffkreislauf zurückzuführen. Die vorliegende Arbeit entstand bei der Bearbeitung der Fragestellung bezüglich der Bedeutung der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) im Hinblick auf die zukünftige regenerative Energiebereitstellung. Das übergeordnete Ziel der Arbeit bestand darin, den HTC-Prozess in ganzheitliche Prozessketten zu integrieren und diese im Hinblick auf die energetische Verwertung unter Berücksichtigung der Treibhausgasemissionen (GWP) zu bewerten. Da es nur wenige HTC-Anlagen im industriellen Maßstab gibt und keine standardisierten Modellvorstellungen zur Abbildung des Prozesses existieren, wurde ein tragfähiges Reaktormodell auf Basis eines empirischen kinetischen Ansatzes für die HTC entwickelt. Das Reaktormodell wurde genutzt, um die Massen- und Energieverteilung auf die drei Produktphasen (fest, flüssig und gasförmig) zu berechnen und mit entsprechenden experimentellen Untersuchungen zu evaluieren. Ein potentiell Einsatzgebiet bietet die HTC von häuslichem Bioabfall und dessen Gärresten, die als Eingangsstoff in der Arbeit verwendet wurden. Die Prozessketten wurden im Anschluss anhand von Prozesswirkungsgraden beurteilt und mit konventionellen Prozessketten verglichen. Als konventionelle Prozessketten wurden die Verbrennung des Bioabfalls in einer Müllverbrennungsanlage („I“) und dessen Vergärung mit anschließender Kompostierung („AD+comp“) untersucht. Dabei wurden exergetische Nettowirkungsgrade von 13,7 % für „I“ und 12,1 % für „AD+comp“ erzielt. Durch die Integration einer HTC konnte der exergetische Wirkungsgrad im Vergleich zu der Verbrennung in einer Müllverbrennungsanlage um 70 % und im Vergleich zu der konventionellen Vergärung um 93 % gesteigert werden. Zusätzlich wurden mit Hilfe der Datensätze aus dem Gesamtmodell das GWP ermittelt. Das GWP lag in den Referenzfällen bei  $\sim 500 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Durch die Integration der HTC-Einheit konnten das GWP um bis zu 30 % im Vergleich zu den konventionellen Behandlungspfaden reduziert werden.

---

# Abstract

The thesis presented here was produced as part of a research project metabolon I Ib (EFRE-0500033). In terms of the circular economy, the focus was on closing energy cycles and material circulations. The goal was either to generate regenerative energy or to return valuable materials back to the anthropogenic material cycle, with the focus on biogenic or waste residues as input material. The thesis arose while dealing with the question of the importance of hydrothermal carbonization (HTC) regarding future regenerative energy supply. The overall goal of the thesis was then to integrate the HTC process into holistic process chains and to evaluate its energetic use considering the global warming potential (GWP). Due to the lack of HTC plants on an industrial scale and standardized model implementations, a feasible reactor model based on an empirical kinetic approach for HTC was developed. The model was used to calculate the mass and energy distribution in the three production phases (solid, liquid, and gaseous) and evaluated with experimental analyses. The HTC offers a potential application from the organic fraction of municipal solid waste (OFMSW) and its digestate, which were used as feedstock. In addition, the process chains were assessed based on their efficiencies and compared with conventional process chains. The representative conventional process chains in this case were the incineration of OFMSW in a waste incineration plant (“I“) and the treatment in an anaerobe digestion plant followed by composting (“AD+comp“). Here, the exergetic net efficiency was 13,7 % for “I“ and 12,1 % for “AD+comp“. The implementation of an HTC-process increased the exergetic efficiencies by 70 % compared with “I“ and by 93 % compared with “AD+comp“. The GWP was  $\sim 500 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in the reference cases. The integration of an HTC unit reduced the GWP by 30 % compared to the conventional pathway.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xvi</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xviii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand des Wissens</b>	<b>5</b>
2.1 Einordnung der hydrothermalen Karbonisierung . . . . .	5
2.2 Potentielle Eingangsstoffe . . . . .	7
2.3 Reaktionsmechanismen . . . . .	9
2.4 Prozessparameter . . . . .	12
2.5 Produkte der hydrothermalen Karbonisierung . . . . .	15
2.5.1 HTC-Kohle . . . . .	15
2.5.2 Prozesswasser . . . . .	17
2.5.3 Prozessgas . . . . .	21
2.6 Potential und Problemstellung bei der Verwertung von häuslichem Bioabfall . . . . .	22
2.7 Hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall . . . . .	25
<b>3 Modellbildung für die hydrothermale Karbonisierung</b>	<b>27</b>
3.1 Umsätze . . . . .	27
3.2 Reaktionsenthalpie . . . . .	33
3.3 Bilanzmodell der hydrothermalen Karbonisierung . . . . .	36
<b>4 Durchgeführte Versuche</b>	<b>39</b>
4.1 Ergebnisse und Auswertung im Labormaßstab . . . . .	41
4.1.1 Inkohlungsdiagramme . . . . .	42
4.1.2 Qualitative Bewertung . . . . .	43
4.1.3 Quantitative Bewertung . . . . .	50
4.1.4 Energetische Bewertung . . . . .	58
4.1.5 Charakterisierung der Kohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung als Brennstoff . . . . .	61
4.2 Ergebnisse und Auswertung im Technikumsmaßstab . . . . .	63
<b>5 Auswertung des empirischen Modells</b>	<b>70</b>
5.1 Vergleich zwischen den Labor- und den Technikumsversuchen . . . . .	79

<b>6</b>	<b>Methodik zur Bewertung ganzheitlicher Prozessketten</b>	<b>86</b>
6.1	Module . . . . .	87
6.1.1	Modul: „Vergärung“ . . . . .	89
6.1.2	Modul: „Kompostierung“ . . . . .	89
6.1.3	Modul „HTC“ . . . . .	89
6.1.4	Module „Verbrennung“ . . . . .	90
6.1.5	Modul „Vergasung“ . . . . .	91
6.2	Prozessketten . . . . .	92
6.2.1	Bewertungskriterien . . . . .	95
6.2.2	Randbedingungen . . . . .	98
6.3	Methodik zur Bestimmung der Treibhausgasemissionen . . . . .	99
6.4	Verifizierung und Einschränkungen des Modells . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Ergebnisse der Modellrechnung</b>	<b>104</b>
7.1	Bewertung der Massenverteilungen in dem „HTC-Modul“ . . . . .	104
7.2	Energetische Bewertung des „HTC-Moduls“ . . . . .	107
7.2.1	Einfluss Temperatur und Verweilzeit . . . . .	109
7.3	Energetische Bewertung der Prozessketten . . . . .	111
7.4	Übertragbarkeit der Ergebnisse . . . . .	124
7.5	Bewertung der Treibhausgasemissionen . . . . .	127
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>134</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	134
8.2	Ausblick . . . . .	137
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>XXVII</b>
A.1	Methodik . . . . .	XXVII
A.1.1	Laborreaktor . . . . .	XXVII
A.1.2	Hydrothermale Karbonisierung im Technikumsmaßstab . . . . .	XXVII
A.1.3	Eingesetzte Materialien . . . . .	XXVIII
A.2	Analytik . . . . .	XXIX
A.2.1	Feststoff . . . . .	XXIX
A.2.2	Flüssigkeit . . . . .	XXXII
A.2.3	Gasphase . . . . .	XXXIII
A.3	Ergebnisse Versuche . . . . .	XXXVI
A.4	Validierung des statistischen Ansatzes . . . . .	XL
A.5	Ergebnisse empirisches Modell . . . . .	XLI
A.6	Validierung der Ergebnisse . . . . .	XLVIII
A.7	Modellierung . . . . .	XLIX
A.7.1	Dynamisches Verhalten . . . . .	L
A.7.2	Temperaturen Exergie . . . . .	LI

A.7.3	Bewertung der Prozessketten . . . . .	LII
A.7.4	Müllverbrennungsanlage . . . . .	LIII
A.7.5	Vergärung . . . . .	LIV
A.7.6	Hydrothermale Karbonisierung . . . . .	LVI
A.7.6.1	Aufbereitung . . . . .	LVII
A.7.6.2	Pumpe . . . . .	LVII
A.7.6.3	Reaktor . . . . .	LVII
A.7.6.4	Wärmerückgewinnung . . . . .	LXV
A.7.6.5	Rührer . . . . .	LXVII
A.7.6.6	Fest-flüssig-Trennung . . . . .	LXVIII
A.7.6.7	Prozesswasseraufbereitung . . . . .	LXIX
A.7.6.8	Trockner . . . . .	LXXI
A.7.6.9	Pelletieranlage . . . . .	LXXII
A.7.7	Braunkohlekraftwerk . . . . .	LXXII
A.7.8	Vergasungseinheit . . . . .	LXXVI
A.7.9	Blockheizkraftwerk . . . . .	LXXVIII

---

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Erneuerbare Energien: Anteile in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr (UBA, 2022a). . . . .	1
2.1	Übersicht über thermochemische Prozesse zur Erzeugung von Bioenergeträgern nach Quicker und Weber (2016). . . . .	6
2.2	Potentielle Einsatzstoffe für die hydrothermale Karbonisierung angelehnt an Blöhse (2017). . . . .	8
2.3	Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die hydrothermale Karbonisierung angelehnt an González-Arias et al. (2022). . . . .	9
2.4	Überblick über das Potential von häuslichem Bioabfall (Bezugsjahr: 2017 (DeStatis, 2019)), die Kapazitäten und Standorte der Braunkohlekraftwerke (Bezugsjahr: 2020 (BNetzA, 2020)), den Primärenergieverbrauch der Braunkohle (Bezugsjahr: 2021 (statistia, 2021)) sowie den Energiegehalt der Braunkohle (BDEW, 2022) in Deutschland. Das Potential der Kohle aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC-Kohle) wird mit typischen Parametern berechnet. . . . .	23
3.1	Schematische Darstellung der Massenbilanz im Reaktor. . . . .	37
3.2	Schematische Darstellung der Energiebilanz im Reaktor. . . . .	37
4.1	Verwendete Reaktoren zur Durchführung der HTC-Versuche. Links: Laborreaktor, rechts: Technikumsanlage. . . . .	39
4.2	In den Versuchen eingesetzte Materialien. Links: Häuslicher Bioabfall, rechts: Gärsubstrat. . . . .	40
4.3	Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat aus OFMSW im Labormaßstab. [1]: (TNO, 2022), [2]: (Laszakovits und MacKay, 2022), [3]: (UBA, 2017b), <sup>1</sup> : Eingangsstoffe, <sup>2</sup> : HTC-Kohlen, HTC: Hydrothermale Karbonisierung. . . . .	42
4.4	Durchschnittliche Zusammensetzung der Einsatzstoff und HTC-Kohlen. 1: Häuslicher Bioabfall (OFMSW), 2: HTC-Kohle aus OFMSW, 3: Gärsubstrat, 4: HTC-Kohle aus Gärsubstrat, A: Asche, HTC: Hydrothermale Karbonisierung. . . . .	44
4.5	Entwicklung der organischen Zusammensetzung und des Aschegehalts in Abhängigkeit von der Umsatzrate für die Laborversuche. <i>a</i> ) Häuslicher Bioabfall als Einsatzstoff, <i>b</i> ) Gärsubstrat als Einsatzstoff. . . . .	45
4.6	Zusammensetzung der Gasphase für die HTC-Versuche von ( <i>a</i> ) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und ( <i>b</i> ) Gärsubstrat im Labormaßstab. ( <i>l</i> ): links, ( <i>r</i> ): rechts, HTC: Hydrothermale Karbonisierung. . . . .	49

4.7	Massenbilanz der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab. <i>a</i> ): Häuslicher Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff, <i>b</i> ): Gärsubstrat (GS) als Eingangsstoff. Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Massenanteil in Gew.-%. PW: Prozesswasser, DM: Anteil der gelösten Substanzen, TS: Massenanteil der Trockensubstanz. DMC: Massenanteil der gelösten Substanzen. . . . .	51
4.8	Ergebnisse der Feststoffausbeuten und Kohlenstoffausbeuten bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) für <i>a</i> ) häuslichen Bioabfall (OFMSW) und <i>b</i> ) Gärsubstrat als Eingangsstoff. Feststoffausbeute in $\frac{\dot{m}_{HTC-Kohle}}{\dot{m}_{Biomasse}}$ (wf), Kohlenstoffausbeute in $\frac{\dot{m}_{C,HTC-Kohle}}{\dot{m}_{C,Biomasse}}$ . . . . .	53
4.9	Ergebnisse der Ausbeuten von den Elementen $i = H, N$ und $S$ sowie der Ascheausbeute ( $i = A$ ) bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von <i>a</i> ) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und <i>b</i> ) Gärsubstrat in $\frac{\dot{m}_{i,HTC-Kohle}}{\dot{m}_{i,Biomasse}}$ (wf). . . . .	54
4.10	Ausbeuten der Anorganik auf die Produkte bei HTC-Versuchen mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat als Einsatzstoff. <i>a</i> ): Chlor und Nährstoffe; <i>b</i> ): Metalle, <sup>1</sup> : Werte für Cl im Feststoff entsprechen der Nachweisgrenze. . . . .	57
4.11	Darstellung der Energiebilanzen zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) von <i>a</i> ) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und <i>b</i> ) Gärsubstrat (GS) im Labormaßstab. Die Energiegehalte werden in $\text{MJ kg}^{-1}$ bezogen auf die wasserfreie (wf) Eingangsmasse dargestellt. $\Delta H_R^\circ$ : Reaktionsenthalpie, <i>DM</i> : gelöste Substanzen. . . . .	60
4.12	Vereinfachte Energiebilanz für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Einsatzstoff (Versuch: $BA_{m9}$ ). Reaktortemperatur $T_{HTC} = 200^\circ\text{C}$ , Trockengehalt $TS_{HTC} = 15$ Gew.-%, $Q_W$ : Zugeführte Wärme über die Reaktorwand, $H$ : Energie, $H(h_{u,i})$ : chemisch gebundene Energie, $H(cp_i, \vartheta_i)$ : Energie durch Temperaturerhöhung (sensible Wärme), $k$ : HTC-Kohle, $pw$ : Prozesswasser, $pg$ : Prozessgas. Randbedingungen: Die Flüssigkeiten und Feststoffe sind inkompressibel, $H_2O$ liegt aufgrund des Druckniveaus im Produkt flüssig vor, $T_{ref} = 25^\circ\text{C}$ , verlustfrei. . . . .	62
4.13	Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff im Technikumsmaßstab. [1]: (TNO, 2022); [2]: (Laszakovits und MacKay, 2022); [3]: (UBA, 2017b). . . . .	64
4.14	Entwicklung der organischen Zusammensetzung und des Aschegehalts in Abhängigkeit von der Umsatzrate für die Versuche im Technikumsmaßstab mit häuslichem Bioabfall als Einsatzstoff. . . . .	65

---

4.15	Massenbilanz der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff. Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Massenanteil in Gew.-%. PW: Prozesswasser, DM: Anteil der gelösten Substanzen, TS: Massenanteil der Trockensubstanz. DMC: Massenanteil der gelösten Substanzen. . . . .	67
4.16	Massenausbeuten (wasserfrei) der Gesamtmasse (Ges) und der Elemente ( $C$ , $H$ , $N$ , $S$ ) sowie der Asche auf die Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und Prozessgas während der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab. . . . .	68
4.17	Darstellung der Energiebilanz zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab. Die Energiegehalte werden in $\text{MJ kg}^{-1}$ bezogen auf die Eingangsmasse (wf) dargestellt. $\Delta H_R^\circ$ : Reaktionsenthalpie, $DM$ : gelöste Substanzen. . . . .	69
5.1	Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate $f_g$ für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 1: $a$ ) Reaktionsintensität $f_b$ und $b$ ) Ausbeuten vom C-Gehalt. <sup>1</sup> : eigene Korrelation, <sup>2</sup> : Korrelation nach Ruyter (1982). . . . .	71
5.2	Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate $f_g$ für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 2: Ausbeuten vom $a$ ) H-Gehalt und $b$ ) O-Gehalt. . . . .	72
5.3	Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate $f_g$ für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 3: Ausbeuten vom $a$ ) N-Gehalt und $b$ ) S-Gehalt. . . . .	73
5.4	Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate $f_g$ für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 4: Ausbeuten vom $a$ ) Aschegehalt und $b$ ) Feststoff. . . . .	74
5.5	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate $f_g$ für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 5: Ausbeuten von der $a$ ) Gasphase und dem $b$ ) $\text{CO}_2$ -Gehalt. . . . .	75
5.6	Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). $t$ : Technikum, $zp$ : Zwischenproben, <sup>1</sup> : Ergebnisse aus Stobernack (2022) aus weiteren Technikumsversuchen mit OFMSW. Teil 1: Ausbeuten vom C-Gehalt und H-Gehalt. . . . .	80
5.7	Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). $t$ : Technikum, $zp$ : Zwischenproben. Teil 2: Ausbeuten vom O-Gehalt und N-Gehalt. . . . .	81

5.8	Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). t: Technikum, zp: Zwischenproben. Teil 3: Ausbeuten vom S-Gehalt und Aschegehalt.	82
5.9	Abhängigkeit zwischen der Reaktionsintensität $f_b$ und der Umsatzrate $f_g$ für die hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab. . . . .	85
6.1	Verwendete Module im Modell. . . . .	86
6.2	Schematischer Aufbau der Modellierung. . . . .	87
6.3	Vereinfachte Darstellung der Module am Beispiel von häuslichem Bioabfall (OFMSW). Der Eigenstrombedarf wird nicht mit dargestellt. HTC: hydrothermale Karbonisierung, AD: Vergärung, comp: Kompostiereinheit, I: Verbrennung, G: Vergasung, sm: Strukturmaterial, sd: fester Gärrest. . . . .	88
6.4	Vereinfachte Darstellung potentieller Prozesspfade und deren Systemgrenzen. OFMSW: häuslicher Bioabfall, sm: Strukturmaterial, sd: fester Gärrest. . . . .	93
6.5	Vereinfachte Energiebilanz zur Bildung von Wirkungsgraden. $\sum H_{ex}$ : Externe Energie, $H_{bm}$ : chemisch gebundene Energie der Biomasse; $\sum E_v$ = abgeführte Energie durch Verluste; $\sum H_n$ = Nutzenergie; $\sum H_r$ = zurückgeführte Energie, um die externe Energie zu substituieren, <i>br</i> : Brutto, <i>net</i> : Netto. . . . .	95
7.1	Darstellung der Massenverteilung in dem HTC-Modul. . . . .	105
7.2	Hydrothermale Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW). Wärmebedarf ( $Q_{HTC}$ bezogen auf den OFMSW, Originalsubstanz) des HTC-Reaktors und den Heizwert ( $h_u$ bezogen auf den trockenen OFMSW) der HTC-Kohle in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die Temperaturen T = 180 °C, 200 °C und 220 °C. O./ m. WR: ohne/ mit Wärmerückgewinnung. . . . .	110
7.3	Teil 1: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS) $\triangleq$ 1,51 kW h. *Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, **das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt. . . . .	111
7.4	Teil 2: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS) $\triangleq$ 1,51 kW h. *Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, **das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt. . . . .	112

7.5	Teil 3: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS) $\triangleq$ 1,51 kW h. *Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, **das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt. . . . .	113
7.6	Teil 4: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS) $\triangleq$ 1,51 kW h. *Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, **das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt. . . . .	114
7.7	Energetische Wirkungsgrade ( $\eta_1$ ) der Prozessketten. <i>br</i> : Bruttoanteil, <i>net</i> : Nettoanteil. . . . .	115
7.8	Anteile der extern zugeführten Energien ( $\epsilon_1$ ) der Prozessketten. <i>br</i> : Bruttoanteil, <i>net</i> : Nettoanteil. . . . .	116
7.9	Exergetische Wirkungsgrade ( $\eta_2$ ) der Prozessketten. <i>br</i> : Bruttowirkungsgrad, <i>net</i> : Nettowirkungsgrad. . . . .	121
7.10	Anteile der extern zugeführten Exergien ( $\epsilon_2$ ) der Prozessketten. <i>br</i> : Bruttoanteil, <i>net</i> : Nettoanteil. . . . .	122
7.11	Vergleich der Treibhausgasemissionen (GWP) in kg CO <sub>2,Eq</sub> kW <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> zwischen der energetischen Verwertung von Braunkohle und Kohle aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC-Kohle) mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Einsatzstoff im Braunkohlekraftwerk (Stobernack et al., 2020). Leichte Differenzen zu „HTC+I“ in Stobernack et al. (2021) ergeben sich durch eine abweichende Umgebungstemperatur und Zusammensetzung im häuslichen Bioabfall. . . . .	128
7.12	Auswertung der Treibhausgasemissionen für die Prozessketten. Die Zahlen 180, 200 und 220 beziehen sich auf die entsprechenden Temperaturen in °C (Stobernack et al., 2021). HTC: hydrothermale Karbonisierung. . . . .	129
7.13	Vergleich der Treibhausgasemissionen (GWP) der Prozessketten. Sensitivitätsanalyse der Transportwege (Stobernack et al., 2021). HTC: hydrothermale Karbonisierung. . . . .	132
A.1	Schematische Darstellung des Laborreaktors. KR: Kopfraum; P: Probe; AT: Armatur; B: Beutel; H: Hülse; SG: Schlauch und Gasfalle. . .	XXXV
A.2	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 1: Ausbeuten vom C-Gehalt und H-Gehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012). . . . .	XLII

A.3	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 2: Ausbeuten vom O-Gehalt und N-Gehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).	XLIII
A.4	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 3: Ausbeuten vom S-Gehalt und Aschegehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).	XLIV
A.5	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 4: Ausbeuten vom Feststoff und der Gasphase. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).	XLV
A.6	Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 5: Ausbeuten vom CO <sub>2</sub> -Gehalt und Abhängigkeit von der Reaktionsintensität $f_b$ und der Umsatzrate. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).	XLVI
A.7	Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Heizwerten der Feststoffe für die hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall und Gärsubstrat im Labormaßstab. <sup>1</sup> : gemessener Heizwert ( $h_u^1$ ), <sup>2</sup> : berechneter Heizwert ( $h_u^2$ ).	XLIX
A.8	Temperaturprofil der Umgebungstemperatur in Neunkirchen-Seelscheid-Krawinkel für das Jahr 2017 (DWD Climate Data Center, 2018).	LI
A.9	Massen und Elementverteilungen in der Biogasanlage.	LVI
A.10	Darstellung des HTC-Moduls. Die Gasphase wird zur Vereinfachung vernachlässigt. HTC: hydrothermale Karbonisierung, WT: Wärmetauscher, PW: Prozesswasser.	LVI
A.11	Massen- und Elementverteilungen während der hydrothermalen Karbonisierung (HTC). <i>a</i> ): häuslicher Bioabfall (OFMSW), <i>b</i> ): fester Gärrest (exkl. sm), <i>c</i> ): fester Gärrest (inkl. sm).	LXIII
A.12	Schematische Darstellung der Prozesswasseraufbereitung.	LXIX
A.13	Wärmeschaltbild eines Braunkohlekraftwerkes. a: Kessel, b: Turbinen (Hochdruck und Niederdruck), c: Kondensator, d: Wärmetauscher, e: Pumpe.	LXXIII
A.14	Schema eines Gleichstromvergasers.	LXXVI

---

# Tabellenverzeichnis

2.1	Literaturdaten für die hydrothermale Karbonisierung von Gärsubstraten und Gärresten. . . . .	26
3.1	Literaturwerte zur Beurteilung der Wasserbilanz während der hydrothermalen Karbonisierung. . . . .	29
3.2	Parameter der Koeffizienten für die Reaktionsintensität nach Ruyter (1982). . . . .	31
4.1	Charakteristische Daten der eingesetzten Reaktoren. . . . .	39
4.2	Zusammensetzung der Prozesswasser aus der hydrothermalen Karbonisierung mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat im Labormaßstab. <sup>1</sup> : Werte liegen unter der Nachweisgrenze. . . . .	48
4.3	Zusammenfassung der Brennstoffeigenschaften der Kohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung verglichen mit Braunkohle. . . . .	62
4.4	Zusammensetzung der Prozesswasser aus der hydrothermalen Karbonisierung von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab. . . . .	66
5.1	Ergebnisse der Koeffizienten für die Reaktionsintensität und die Ausbeuten. $f_{b,R}$ : Reaktionsintensität nach Ruyter (1982) . . . . .	76
5.2	Vergleich der Versuchsreihe im Technikumsmaßstab mit den Laborversuchen. . . . .	83
7.1	Energieverbräuche des HTC-Moduls bezogen auf 1 kg Eingangssubstrat (TS). Prozessparameter: 200 °C, 3 h, HTC: hydrothermale Karbonisierung. . . . .	108
7.2	Auswirkungen abweichender Parameter auf den HTC-Prozess. . . . .	126
A.1	Verwendete Parameter bei der Bestimmung der Anionen und Kationen mittels Ionenchromatographie. . . . .	XXXIII
A.2	Charakterisierung der Eingangsstoffe OFMSW (BA) und Gärsubstrat (GS) und deren HTC-Kohlen im Labor- und Technikumsmaßstab (t). . . . .	XXXVII
A.3	Charakterisierung der Prozesswasser (PW) und -gase aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat als Einsatzstoff und deren HTC-Kohlen. OFMSW: $BA_x$ , Gärsubstrat: $GS_x$ . . . . .	XXXVIII
A.4	Charakterisierung der Eingangsstoffe häuslicher Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) und deren Produkte mit Bezug auf die Kationen und Anionen. OFMSW: $BA_x$ , Gärsubstrat: $GS_x$ . . . . .	XXXIX

A.5	Ergebnisse der Koeffizienten für die Reaktionsintensität und die Ausbeuten. . . . .	XLVII
A.6	Zusammensetzung von häuslichem Bioabfall (OFMSW). . . . .	L
A.7	Gemittelte Temperaturen der relevanten Prozesse zur Berechnung des Exergiefaktors. . . . .	LII
A.8	Wirkungsgrade und Anteile der Fremdenergien von den Prozessketten in %. . . . .	LIII
A.9	Parameter zur Berechnung der Massen- und Elementbilanzen in der Biogasanlage am Beispiel von häuslichem Bioabfall. . . . .	LV
A.10	Parameter zur Berechnung der Pumpleistung im Reaktor. . . . .	LVII
A.11	Relevante Parameter zur Lösung der Massen- und Stoffbilanzen. . . . .	LVIII
A.12	Parameter zur Berechnung des Wärmedurchgangs ( $\dot{Q}$ ) im HTC Reaktor. . . . .	LXV
A.13	Parameter zur Berechnung der Rührerleistung im Reaktor. . . . .	LXVII
A.14	Parameter zur Berechnung der Dekanterleistung im Reaktor. . . . .	LXVIII
A.15	Parameter zur Berechnung der Prozesswasseraufbereitung. . . . .	LXX
A.16	Parameter zur Berechnung des Wärme- und Strombedarfs des Trockners. . . . .	LXXII
A.17	Parameter des Braunkohlekraftwerkes. . . . .	LXXIV
A.18	Parameter zur Berechnung der Vergasungseinheit. . . . .	LXXVII
A.19	Gleichgewichtskonstanten $K$ zur Berechnung der Stoffverteilung während der Vergasung. . . . .	LXXVIII
A.20	Verwendete Parameter im Blockheizkraftwerk. . . . .	LXXIX

---

# Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungen

Symbol	Definition	Einheit
AD	anaerobe Vergärung (engl: anaerobe digestion)	
AT	Armatur	
B	Beutel	
BA	Bioabfall	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
BioAbfV	Bioabfallverordnung	
BKK	Braunkohlekraftwerk	
comp	Kompostierung (engl: composting)	
DGL	Differenzialgleichung	
DM	gelöste Substanzen (engl.: Dissolved matter)	
DOM	gelöste organische Substanz (engl.: dissolved organic matter)	
G	Vergasung (engl: gasification)	
GC	Gaschromatographie	
GR	Gärrest	
GS	Gärsubstrat	
GWP	Treibhauspotential (engl.: global warming potential)	
H	Hülse	
HMF	Hydroxymethylfurfural	
HTA	hydrothermale Aktivierung (engl: hydrothermal activation)	
HTC	hydrothermale Karbonisierung (engl: hydrothermal carbonization)	
HTG	hydrothermale Vergasung (engl: hydrothermal gasification)	
HTL	hydrothermale Verflüssigung (engl: hydrothermal liquefaction)	
I	Verbrennung (engl: incineration)	
IC	Ionenchromatographie	
KA	Kläranlage	
KPE	Kompostiereinheit	
KR	Kopfraum	
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz	
KWK	Kraft-Wärme-Kopplung	

<b>Symbol</b>	<b>Definition</b>	<b>Einheit</b>
LCA	Lebenszyklusanalyse (engl: life Cycle Assessment)	
LCI	Sachbilanz (engl: life cycle inventory)	
LCIA	Wirkungsabschätzung (engl: life cycle impact assessment)	
LPM	Landschaftspflegematerial	
MAPE	mittlerer absoluter prozentualer Fehler (engl.: mean absolute percentage error)	
MPE	mittlerer prozentualer Fehler (engl.: mean percentage error)	
MSW	gemischter häuslicher Abfall (engl: municipal solid waste)	
MVA	Müllverbrennungsanlage	
MW	Mittelwert	
NF	Nanofiltration	
OFMSW	häuslicher Bioabfall (engl: organic fraction of municipal solid waste)	
OS	Originalsubstanz	
P	Probe	
SD	Standardabweichung	
SG	Schlauch und Gasfalle	
TC	gesamter Kohlenstoff (engl.: total carbon)	
TGA	Thermogravimetrie-Analyse	
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl.: total inorganic carbon)	
TN <sub>b</sub>	gesamter gebundener Stickstoff	
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: total organic carbon)	
UO	Umkehrosmose	
VTC	vapothermale Karbonisierung (engl: vapothermal carbonization)	
waf	wasser-aschefrei	
wf	wasserfrei	
WRK	Weihrauchkiefer	
X	Zusammenfassung von Modulen	
ZP	Zwischenproben	

## Griechische Formelzeichen

Symbol	Definition	Einheit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\beta$	Wärmeausdehnungskoeffizient	$\text{K}^{-1}$
$\Delta$	Differenz	-
$\epsilon$	Anteil der Fremdenergie	-
$\epsilon_S$	Emissionsgrad	-
$\eta$	Wirkungsgrad	-
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\kappa$	Temperaturleitfähigkeit	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\lambda_v$	Brennstoff-Luft-Verhältnis	-
$\mu$	Erwartungswert	var.
$\nu$	Stöchiometrischer Koeffizient	-
$\rho$	Dichte	$\text{kg m}^{-2}$
$\sigma$	Standardabweichung	var.
$\sigma_S$	Stefan-Boltzmann-Konstante	$5,67 \cdot 10^{-8} \text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$
$\vartheta$	relative Temperatur	K
$\xi$	Massenanteil	Gew.-%

## Indizes tiefgestellt

Symbol	Definition	Einheit
0	Anfangszustand	
A	Asche	
a	außen	
AT	Armatur	
B	Beutel	
b	behandelt	
bg	Biogas	
bga	Biogasanlage	
bm	Biomasse	
br	Brutto	
c	berechnet	
DM	gelöste Substanzen (engl.: Dissolved matter)	
DOM	gelöste organische Substanz (engl.: dissolved organic matter)	

<b>Symbol</b>	<b>Definition</b>	<b>Einheit</b>
e	Edukt	
eb	Eigenbedarf	
el	elektrisch	
Eq	Äquivalente	
ex	extern	
fl	Fluid	
fs	Fremdstoffe	
g	Gas	
gr	Gärreste	
H	Hülse	
i	Zählindex	
in	innen	
iso	Isolierung	
K	Konvektion	
k	HTC-Kohle	
KF	Kopffläche	
KR	Kopfraum	
kt	Konzentrat	
l	Verluste	
m	gemittelt	
max	Maximum	
MF	Mantelfläche	
min	Minimum	
n	Nutzen	
net	Netto	
NF	Nanofiltration	
org	organisch	
P	Probe	
p	Produkt	
pg	Prozessgas	
pt	Permeat	
pw	Prozesswasser	
R	Reaktion	
r	Reaktor	
S	Strahlung	
s	Feststoff	
SG	Schlauch und Gasfalle	
sm	Strukturmaterial	
st	Stahl	

Symbol	Definition	Einheit
t	Technikum	
TC	gesamter Kohlenstoff (engl.: total carbon)	
th	theoretisch	
TIC	gesamter anorganischer Kohlenstoff (engl.: total inorganic carbon)	
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff (engl.: total organic carbon)	
tr	trocken	
U	Umgebung	
UO	Umkehrosmose	
v	Verbrennung	
w	Wand	
wb	Weißblech	
wt	Wärmetauscher	
x	Variable	
z	zurückgeführt	
zp	Zwischenprobe	

## Kennzahlen

Symbol	Definition	Einheit
Ne	Newton-Zahl	$F/\rho_w^2 L^2$
Nu	Nusselt-Zahl	$\alpha L/\lambda$
Pr	Prandtl-Zahl	$\eta c_p/\lambda$
Ra	Rayleigh-Zahl	$\beta g \Delta T L^3 \rho/\nu \kappa$
Re	Reynolds-Zahl	$\rho_w L/\eta$

## Lateinische Formelzeichen

Symbol	Definition	Einheit
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	$\text{J s}^{-1}$
$\dot{m}$	Massenstrom	$\text{kg s}^{-1}$

Symbol	Definition	Einheit
$\dot{Q}$	Wärmestrom	W
$\dot{W}$	Wärmekapazitätsstrom	W K <sup>-1</sup>
$\dot{w}$	spezifische Leistung	J kg <sup>-1</sup>
$\emptyset$	Durchschnitt	-
$A$	Asche bzw. Anorganik	-
$a$	Koeffizient	-
$A_{KF}$	Kopffläche	m <sup>2</sup>
$B$	Reaktionspartner	-
$C$	Reaktionspartner	-
$c_p$	Wärmekapazität	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$d$	Durchmesser	m
$DMC$	Massenanteil der gelösten Substanzen	Gew.- %
$dx$	Differential der Variablen x	-
$E$	Exergie	J
$E_A$	Aktivierungsenergie	J mol <sup>-1</sup>
$F$	Kraft	N
$f(x)$	Funktion von x	-
$f_b$	Reaktionsintensität	-
$f_g$	Umsetzungsrate	-
$g$	Erdbeschleunigung	9,81 m s <sup>-2</sup>
$H$	Energie	J
$h$	spezifische Enthalpie	J kg <sup>-1</sup>
$h_o$	Brennwert	MJ kg <sup>-1</sup>
$h_u$	Heizwert	MJ kg <sup>-1</sup>
$K$	Reaktionskonstante	-
$k$	Wärmedurchgangskoeffizient	W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$kr$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	-
$kr_0$	Präexponentialfaktor	-
$L$	charakteristische Länge	-
$M$	molare Masse	g mol <sup>-1</sup>
$m$	Masse	kg
$n$	Endwert	-
$oTS$	Massenanteil der organische Trockensubstanz	Gew.- %
$P$	Leistung	W
$p$	Druck	bar
$Q$	Wärme	J
$q$	spezifische Wärme	J kg <sup>-1</sup>
$r$	Korrelationskoeffizient	-
$R_g$	universelle Gaskonstante	8,314 J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>

<b>Symbol</b>	<b>Definition</b>	<b>Einheit</b>
<i>rpm</i>	Drehzahl	Hz
<i>s</i>	Wanddicke	-
<i>T</i>	Temperatur	K
<i>t</i>	Zeit	s
<i>TS</i>	Massenanteil der Trockensubstanz	Gew.- %
<i>u</i>	spezifische innere Energie	J kg <sup>-1</sup>
<i>V</i>	Volumen	m <sup>3</sup>
<i>v</i>	spezifisches Volumen	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
<i>V<sub>N</sub></i>	Normvolumen	22,41 Nm <sup>3</sup> /kmol
<i>VM</i>	Anteil der flüchtige Bestandteile (engl: volatile matter)	Gew.- %
<i>w</i>	Geschwindigkeit	m s <sup>-1</sup>
<i>X</i>	molarer Anteil	%
<i>x</i>	Variable	-
<i>Y</i>	Ausbeute	-
<i>z</i>	Umsetzung	-
<i>VM</i>	flüchtige Bestandteile (engl: volatile matter)	-

### Indizes hochgestellt

<b>Symbol</b>	<b>Definition</b>	<b>Einheit</b>
◦	Standardbedingungen	
~	gemittelt	
f	Bildung	

# 1 Einleitung

Der Klimawandel ist eine der größten Herausforderungen des 21. Jahrhunderts. Mit dem „European Green Deal“ hat die europäische Kommission die Themen Klimaschutz, Ökologie und Nachhaltigkeit zu einem zentralen Thema gemacht. Der Green Deal ist die europäische Strategie zur Umsetzung der 17 Nachhaltigkeitsziele der UN. Das Hauptziel beinhaltet eine klimaneutrale und ressourceneffiziente Industrie bis zum Jahr 2050 (Europäische Kommission, 2019). Dies beinhaltet grünes Wirtschaftswachstum, um Wohlstand zu erhalten beziehungsweise zu vermehren und verbindet die Aufgaben der zirkulären Wertschöpfung und der Energiewende. In der zirkulären Wertschöpfung wird in möglichst geschlossenen Materialkreisläufen gedacht und gehandelt. Das Ziel ist es, den wirtschaftlichen und gesellschaftlichen Nutzen von Produkten, Komponenten und Materialien langfristig zu sichern (Irrek et al., 2021). Dies schließt die Wiederverwendung und das Recycling von Gütern ein und kann nur durch die Energiezufuhr von außen realisiert werden. Damit besitzt die Umstellung der fossilen Energiewirtschaft auf regenerative Energiequellen eine zentrale Aufgabe bei der Energiewende.

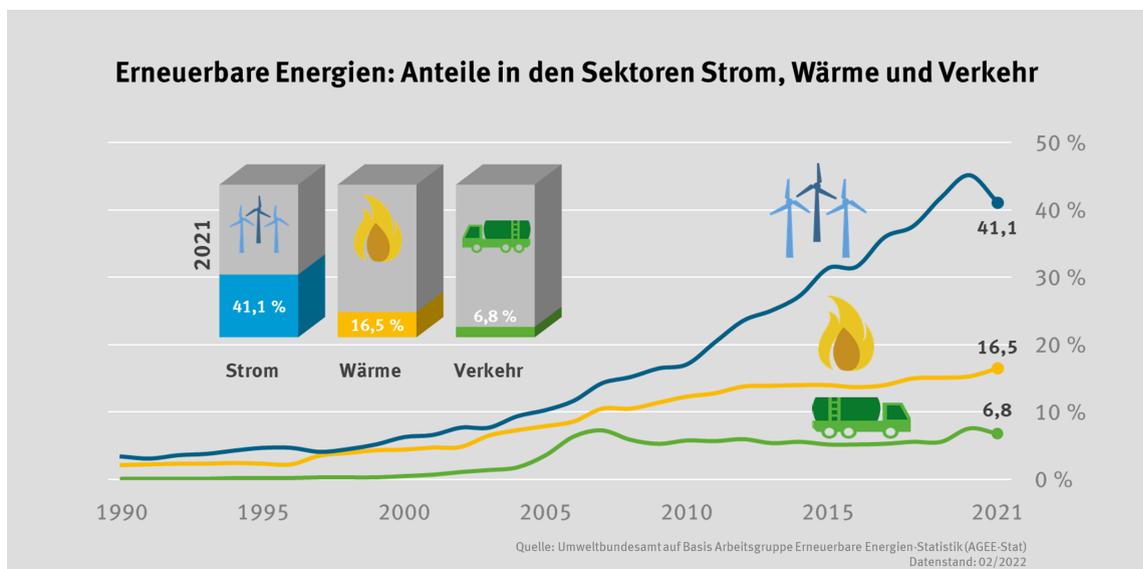


Abbildung 1.1: Erneuerbare Energien: Anteile in den Sektoren Strom, Wärme und Verkehr (UBA, 2022a).

Im Jahr 2021 wurde in Deutschland 19,7 % des Energieverbrauchs durch erneuerbare Energiequellen gedeckt (UBA, 2022b), wobei es starke Unterschiede in den Sektoren gibt (Abbildung 1.1). Mit 55 % besitzen die Biomassen einen signifikanten Anteil an der Bereitstellung von erneuerbaren Endenergien (UBA, 2022b). Die Vielfalt an Rohstoffen und Umwandlungstechniken ermöglicht den Einsatz von Biomassen in allen energierelevanten Sektoren. Zusätzlich ist die Biomasse grundlastfähig und kann damit einen bedeutsamen Beitrag zu der Versorgungssicherheit leisten. Nachteilig wirkt sich, im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energietechniken, die geringe Flächeneffizienz aus. Eine zentrale Rolle besitzen Biomassen aus biogenen Rest- und Abfallstoffen. Im Sinne der zirkulären Wertschöpfung sollen Abfälle vermieden oder weiter verwertet werden. Dies kann in der Abfallwirtschaft stofflich oder energetisch erfolgen, wobei auch eine Doppelnutzung möglich ist.

Eine direkte Nutzung von biogenen Rest- und Abfallstoffen ist häufig nicht möglich und es werden Technologien und Methoden zur Aufbereitung benötigt. Eine potentielle Technologie ist die hydrothermale Karbonisierung (HTC). Die HTC ist durch den natürlichen Inkohlungsprozess von pflanzlicher Biomasse inspiriert. In dem Prozess können Biomassen in ein braunkohleähnliches Produkt (HTC-Kohle) umgesetzt werden, welches stofflich und energetisch genutzt werden kann. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der energetischen Verwertung. Die meisten biogenen Reststoffe verfügen über einen hohen Wasseranteil, der eine direkte energetische Verwertung ausschließt. Da die HTC in wässriger Atmosphäre stattfindet und die HTC-Kohle durch einen hydrophoben Charakter über verbesserte Entwässerungseigenschaften verfügt, ist die HTC für diese Einsatzstoffe besonders geeignet. Die vorliegende Arbeit soll bei der Fragestellung helfen, inwiefern die HTC aus energetischer Sicht einen Beitrag zur Energiewende leisten kann.

Das übergeordnete Ziel der Arbeit ist die energetische Bewertung von ganzheitlichen Prozessketten mit dem Schwerpunkt auf der hydrothermalen Karbonisierung. Die Prozessketten sind dabei modular aufgebaut. Die einzelnen Module beschreiben die eingesetzten Technologien (z.B. HTC, Verbrennung, Vergasung) und setzen sich aus Bausteinen zusammen (z.B. Pumpe, Wärmetauscher). Für den HTC-Prozess existiert keine standardisierten Modellvorstellungen, in denen das Verhalten abgebildet wird. Daher wird für den Baustein „HTC-Reaktor“ ein tragfähiges Modell

entwickelt unter zur Hilfenahme eines vereinfachten Ansatzes für die komplexen Reaktionsmechanismen. Anhand der Literatur wird aufgezeigt, dass die Prozessketten für die HTC nicht verallgemeinert werden können, sondern für die Einsatzstoffe individuell betrachtete werden müssen. An dem Beispielstrom „häuslicher Bioabfall“ (Abfallschlüssel 20 03 01 04 nach European Commission (2014)) werden relevante Prozessketten ausgelegt und unter energetischen Aspekten bewertet. Zusätzlich werden die Ergebnisse aus der energetischen Modellierung genutzt, um die Treibhausgasemissionen zu bestimmen. Folgende Struktur wurde gewählt:

1. Einleitend werden in Kapitel 2 die Grundlagen der hydrothermalen Karbonisierung dargestellt. Das Kapitel beginnt mit der Einordnung der HTC innerhalb der thermochemischen Prozesse und gibt einen kurzen Einblick in die Entwicklung des Verfahrens. Anschließend werden potentielle Eingangsstoffe aufgeführt und grundlegende Reaktionsmechanismen sowie Einflussparameter erläutert. Zusätzlich wird die Charakteristik der Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und -gas sowie potentielle Anwendungen vorgestellt. Am Ende wird das Potential von häuslichem Bioabfall (OFMSW) und dessen Gärsubstrat dargestellt.
2. In Kapitel 3 wird für den HTC-Baustein ein tragfähiges empirisches Reaktormodell zur Lösung von globalen Reaktionsmechanismen entwickelt. Dieses bildet die Grundlage für das HTC-Modul bei den später betrachteten Prozessketten.
3. Für das HTC-Modell wird ein empirischer Ansatz mittels Regressionsanalyse verwendet. Die Daten wurden in experimentellen Untersuchungen mit den Einsatzstoffen OFMSW und dessen Gärsubstraten erhoben. In Kapitel 4 werden die Versuche beschrieben und die Ergebnisse dargestellt sowie interpretiert. Zusätzlich wurden Versuche mit Bioabfall im Technikumsmaßstab durchgeführt.
4. In Kapitel 5 werden die experimentellen Daten aus den Laborversuchen in den Modellansatz eingesetzt und dieser evaluiert. Zudem werden die Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit den Laboruntersuchungen verglichen.

5. In Kapitel 6 wird der Modellansatz zur Abbildung der ganzheitlichen Prozessketten im industriellen Maßstab vorgestellt. Nachdem einleitend relevante Module dargestellt werden, folgt an einem Fallbeispiel mit OFMSW als Einsatzstoff die Definition der konventionellen Behandlungspfade und alternativer Prozessketten mit einer HTC-Einheit. Zusätzlich werden Bewertungskriterien zur Beurteilung der Prozessketten eingeführt. Abschließend wird die Methode zur Bestimmung der Treibhausgasemissionen vorgestellt.
6. Im Anschluss werden die Ergebnisse in Kapitel 7 vorgestellt. Dafür werden einleitend die Massen- und Energiebilanzen für den HTC-Prozess bewertet. Anschließend werden anhand vorher eingeführter Bewertungskriterien die ganzheitlichen Prozessketten ausgewertet. Am Ende wird das Treibhausgaspotential für die Prozessketten evaluiert.
7. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 8 zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

---

## 2 Stand des Wissens

Die hydrothermale Karbonisierung (HTC) ist eine Nachahmung des natürlichen Inkohlungsprozesses. Die Grundlage geht auf die Forschung von Friedrich Bergius zurück (Bergius, 1913, 1928). Ziel seiner Untersuchungen war es, den geologischen Vorgang der Kohlebildung im Labor nachzustellen und die dafür benötigte Zeitspanne auf wenige Stunden bis Tage zu begrenzen. Als Einsatzstoffe wurden Modellsubstanzen, wie Cellulose, Lignin und Zucker sowie natürliche Stoffe, wie Hölzer, Gras, Moose und Torf verwendet. Trotz vielversprechender Ergebnisse wurde das Thema erst Anfang dieses Jahrhunderts vom Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung erneut aufgegriffen (Quicker et al., 2017). Im Zuge der Energiewende und der Notwendigkeit fossile Kohle zu substituieren, hat die Bedeutung der HTC in den Folgejahren zugenommen. Bis einschließlich heute haben sich eine Vielzahl von Forschungsgruppen weltweit mit der Thematik beschäftigt.

### 2.1 Einordnung der hydrothermalen Karbonisierung

Die HTC zählt zu den hydrothermalen Prozessen, die allgemein nach Abbildung 2.1 den thermochemischen Prozessen zugeordnet werden können. Bei der HTC werden bei Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C in wenigen Stunden bevorzugt feuchte Biomassen in wässriger Atmosphäre in ein Karbonisat umgewandelt. Der Partialdruck vom Wasser entspricht dem korrespondierenden Sattedampfdruck der Prozesstemperatur. Der totale Druck im Reaktor kann durch die Bildung einer Gasphase leicht über dem Wasserdruck liegen. Die hydrothermalen Prozessen haben gemeinsam, dass die Reaktionen im wässrigen Milieu stattfinden. Typische Trockengehalte liegen zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-%. Bei den hydrothermalen Prozessen kann zwischen den Verfahren „HTA“, „HTC“, „HTL“ und „HTG“ unterschieden werden (Quicker und Weber, 2016; Kaltschmitt et al., 2016). In Kumar et al. (2018) werden detailliert die Unterschiede zusammengefasst.

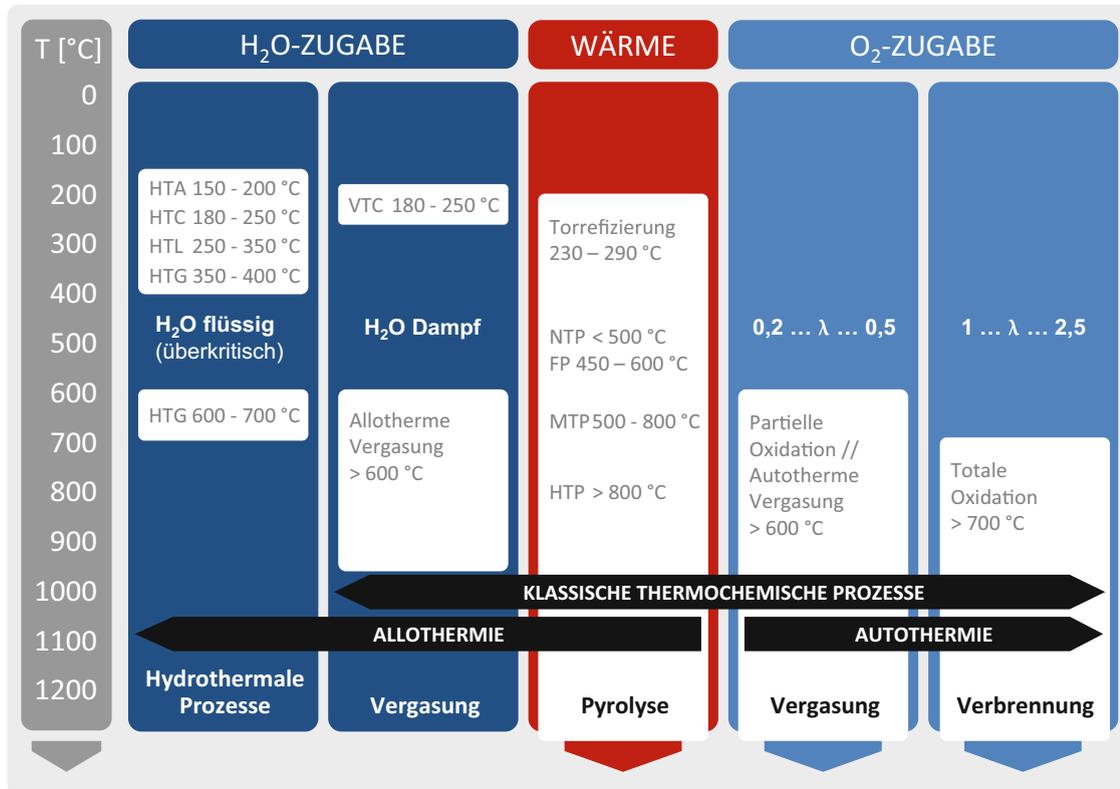


Abbildung 2.1: Übersicht über thermochemische Prozesse zur Erzeugung von Bioenergieträgern nach Quicker und Weber (2016).

- **HTA** (Hydrothermale Aktivierung): Bei der HTA werden biochemisch verfügbare Bestandteile erzeugt, was einen positiven Einfluss auf eine nachfolgende Vergärung haben kann.
- **HTC** (Hydrothermale Karbonisierung): Das Hauptprodukt der HTC ist ein braunkohleähnlicher Feststoff, der sowohl stofflich, als auch energetisch weiter genutzt werden kann.
- **HTL** (Hydrothermale Verflüssigung): Bei der HTL werden vermehrt flüssige Energieträger erzeugt.
- **HTG** (Hydrothermale Vergasung): Bei der HTG ist das Ziel die Biomasse größtenteils in ein kalorisches Gas ( $H_2$  und  $CH_4$ ) umzuwandeln.

Neben der HTC eignen sich die VTC, die Pyrolyse und die Vergasung zur Erzeugung von Biomassenkarbonisaten. Davon stellt die Pyrolyse derzeit die am häufigsten angewandte Methode dar. Die Pyrolyse erfolgt im Gegensatz zu den hydrothermalen Prozessen trocken in inerter Atmosphäre und kann in die Hoch-, Mittel- und Niedertemperaturpyrolyse sowie die Torrefizierung unterteilt werden. Die Unterschiede zwischen der Pyrolyse und der HTC wurden bereits ausführlich diskutiert (Libra et al., 2014; Jian et al., 2018; Atallah et al., 2021; Chen et al., 2020). Die VTC findet auf einem vergleichbaren Temperaturniveau wie die HTC statt, unterscheidet sich jedoch dahingehend, dass die Biomasse direkt mit einer Dampfathmosphäre in Berührung kommt. Insgesamt sind ähnliche, jedoch nicht gleichwertige Produkteigenschaften zu erwarten. Ein detaillierter Vergleich wird in Schwark (2016) am Beispiel von Gärstoffen durchgeführt, bei dem größere Unterschiede beispielsweise im TS-Gehalt und Aschegehalt erzielt wurden.

## 2.2 Potentielle Eingangsstoffe

Der Inkohlungsprozess kann grundsätzlich für alle Biomassen in der HTC nachgeahmt werden. Allerdings hat die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Intensität der Karbonisierung und die Eigenschaften der Produkte. Einflussgrößen sind beispielsweise der Anteil der Anorganik und die Zusammensetzung der Organik im Bezug auf den lignocellulären Anteil oder die Anteile an Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen (Quicker und Weber, 2016). Da die HTC in wässriger Atmosphäre stattfindet, eignen sich bevorzugt feuchte Biomassen, die in alternativen Verfahren aufwändig getrocknet werden müssen. In Abbildung 2.2 ist ein Überblick über potentielle Einsatzstoffe dargestellt.

Ein entscheidender Aspekt liegt in der Verfügbarkeit der eingesetzten Biomassen. Zudem ist es sinnvoll regionale Verwertungskonzepte anzustreben und lange Transportwege zu vermeiden, da die Biomassen häufig geringe Energiedichten besitzen. Bei der Verfügbarkeit können Nutzungskonflikte das Potential verringern. Besonders die Verwertung von „Energiepflanzen“ aus der Landwirtschaft führt zu Konflikten mit der Nahrungsmittelproduktion. Eine größere Verfügbarkeit liegt in der Nutzung von

## 2. Stand des Wissens

Forstwirtschaft							
	Energieholz	Waldrest - und Schwachholz	Rinde aus Werks- und Wald - entindung				
Landwirtschaft							
Wirtschafts- dünger	Gärsubstrat, Gärreste	Festmist (Geflügel, Rind, Pferd)	Gülle (Schwein, Rind)				
Ernteprodukte/ - reststoffe	Stroh	Ganzpflanzen - silage (z.B. Mais)	Heu, Kartoffeln, Rübenblatt	Presskuchen (Raps, Hanf)	Mais - und Hanfstroh		
Gewerbe und Industrie							
International	Pülpe	Palmöl, (Fruchthülsen, Kernschalen, Fasern)	Kaffeekirschen, Silberspelzen	Möhlenreste, Möhlenstaub, Holzspäne, Trester	Kokos (Fasern, Schalen, Fruchthölse)	Zuckerrohr (Presskuchen, Bagasse)	
National	Rübenschnittzel, Biertreber, Kleie	Kaffeerückstand, Brenschlempen	Speisereste	Zitruschalen, Reisspelzen	Bäckereiabfälle, Schlachtabfälle, Überproduktion	Möhlenreste, Möhlenstaub, Holzspäne, Trester	Diverse
Kommunal							
Wasser- wirtschaft	Entwässerter Klärschlamm	Primär, Sekundär- und Faulschlamm	Rohabwasser, Rechengut				
Abfall- wirtschaft	Biotonne, Gartenabfälle	Straßen- begleitgrün, Landschafts - pflegematerial	Friedhofs - und Marktabfälle				

Abbildung 2.2: Potentielle Einsatzstoffe für die hydrothermale Karbonisierung angelehnt an Blöhse (2017).

Rest- und Abfallströmen, deren stoffliche und energetische Verwertungen durch das Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) in Deutschland an Bedeutung zunehmen. Zusätzlich werden potentielle Einsatzstoffe, wie der häusliche Bioabfall (OFMSW) durch die Pflicht einer getrennten Sammlung besser verfügbar. Bezogen auf die HTC bestehen bei der Verwertung weitere Nutzungskonflikte durch alternative Technologien (z.B. Vergärung) oder die stoffliche Nutzung (z.B. Dünger, Futtermittel). Letztendlich muss individuell untersucht werden, ob ein spezifischer Einsatzstoff für die hydrothermale Karbonisierung unter den genannten Rahmenbedingungen geeignet ist.

## 2.3 Reaktionsmechanismen

Die Reaktionsmechanismen sind für reale Biomassen sehr komplex und bis heute nicht vollständig verstanden (Liebeck et al., 2013; Heidari et al., 2019; Pauline und Joseph, 2020). Zusätzlich haben die Zusammensetzungen der eingesetzten Biomassen einen Einfluss auf das Reaktionsnetzwerk (González-Arias et al., 2022; Pauline und Joseph, 2020; Khan et al., 2019). Für ein detaillierteres Verständnis haben bereits verschiedene Forschungsgruppen anhand von Rein- und Modellschubstanzen grundlegende Prozesse und Reaktionsschritte identifiziert (Wu et al., 2008; Peterson et al., 2008; Liebeck, 2014; Sevilla und Fuertes, 2009; Peterson et al., 2008; Dörr, 2018; Reza et al., 2013). Vereinfacht können die Reaktionsschritte zu den Hauptreaktionen aus Abbildung 2.3 zusammengefasst werden. Die Reaktionen finden im HTC-Prozess nicht hintereinander statt, sondern bilden ein Netzwerk, in dem die Reaktionen parallel zueinander mit unterschiedlichen Reaktionswegen ablaufen (Khan et al., 2019).

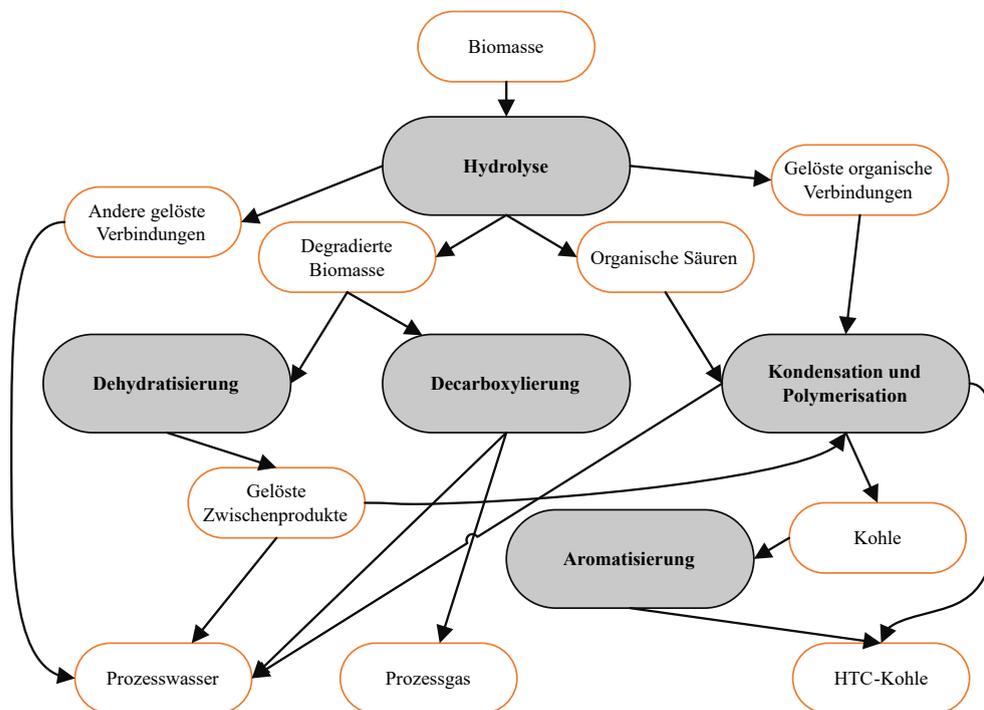


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Reaktionsnetzwerk für die hydrothermale Karbonisierung angelehnt an González-Arias et al. (2022).

**Hydrolyse:** Bei der hydrothermalen Behandlung von Biomassen wird die HTC von der Hydrolyse eingeleitet. Die Hydrolyse beschreibt hierbei die Spaltung einer chemischen Verbindung durch Reaktionen mit Wasser, bei der die Biopolymere der Biomassen in ihre Grundbausteine zerlegt werden (González-Arias et al., 2022; Garrote et al., 1999). Als Produkte entstehen beispielsweise Polysaccharide, Monosaccharide, wie Hexosen oder Pentosen, Furan Derivate oder Fragmente von Lignin (Libra et al., 2014; Bobleter, 1994; Reza et al., 2014). Die Intensität der Hydrolyse ist dabei stark von den Biopolymeren und den Prozessparametern abhängig. In der Cellulose und Hemicellulose oder in Proteinen und Lipiden liegen gut hydrolysierbare Peptid- und Esterbindungen sowie glykosidische Bindungen vor (Kaltschmitt et al., 2016), wodurch die lignocellulose Verbindungen schon ab Temperaturen von 180 °C gespalten werden können (Falco et al., 2011; Bobleter und Binder, 1980). In Kim et al. (2016) wurden systematisch die Biopolymere Xylan (Hauptkomponenten der Hemicellulose), Cellulose und Lignin untersucht. Dabei wurden Initialtemperaturen von 180 °C (Xylan), 220 °C (Cellulose) und 250 °C (Lignin) ermittelt. In Reza et al. (2014) und Falco et al. (2011) konnten bereits bei 200 °C Umsetzungsreaktionen für Cellulose beobachtet werden. Die im Lignin enthaltenen Etherbindungen sind dagegen deutlich schlechter hydrolysierbar und können erst bei höheren Temperaturen gespalten werden. Hierbei führt die höhere Anzahl an unterschiedlichen Bindungstypen zu einem breiteren Temperaturbereich, in dem die Hydrolyse eingeleitet wird (Kaltschmitt et al., 2016; Falco et al., 2011). In Zhang et al. (2008) wurde ähnlich zu Kim et al. (2016) eine Initialtemperatur für reines Lignin von 260 °C ermittelt, während anderweitig für bestimmte Etherbindungen eine Umsetzung ab 200 °C genannt wird (Funke und Ziegler, 2010; Bobleter, 1994). Die Zugabe von Säuren kann katalytisch auf die Hydrolyse wirken und das Reaktionsnetzwerk beschleunigen (Reza et al., 2015; Verardi et al., 2012; Lynam et al., 2011), wobei durch die im HTC-Prozess entstehenden Säuren (s. Dehydration) autokatalytische Effekte entstehen können (Reza et al., 2013).

**Dehydratisierung und Decarboxylierung:** Die Dehydratisierung und Decarboxylierung sind Folgereaktionen der Hydrolyse. Hierbei werden die gelösten Substanzen weiter zersetzt und umgewandelt. Bei der Dehydratisierung finden die Reaktionen unter Abspaltung von Wasser statt (Khan et al., 2019; Peterson et al., 2008; Pauline und Joseph, 2020). Die Dehydration kann in einen physikalischen und

einen chemischen Prozess unterschieden werden (Reza et al., 2014). Bei der physikalischen Dehydration wird das gebundene Wasser freigesetzt, wodurch der hydrophobe Charakter der HTC-Kohle entsteht (Reza et al., 2012; Acharjee et al., 2011; Heidari et al., 2019). Die chemische Dehydration wird durch die Abspaltung von Hydroxylgruppen, hauptsächlich aus den Zwischenprodukten der Cellulose und Hemicellulose, bestimmt (Sevilla und Fuertes, 2009). Je nach Oligo- und Monosaccharid entstehen verschiedenen substituierte Furfurale. Als Beispiel werden in Kaltschmitt et al. (2016) 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) als Zwischenprodukt aus Hexosen und Furfural aus Pentosen genannt, die mit Wasser zu Säuren (Hoekman et al., 2011) oder zu Polymerisationsprodukten weiterreagieren. In Schwark (2016) werden als weitere Zwischenprodukte Lävoglucosan, Acetonverbindungen, Aldehyde, Alkohole, Methylglyoxal, Phenole und Furanverbindungen genannt.

Die Decarboxylierung findet zeitgleich mit der Dehydration statt (Reza et al., 2014) und bezeichnet die Folgereaktionen, bei denen Kohlenstoffdioxid-Moleküle abgespalten werden. Die genauen Mechanismen sind nicht vollständig bekannt (Funke und Ziegler, 2010). Neben  $CO_2$  sind potentielle Produkte bei den Decarboxylierungsreaktionen Carbonsäuren und Furfurale. Diese stammen aus der Hydrolyse von Cellulose und Hemicellulose und können in Folgereaktionen zu Monomeren, wie Lävulinsäure, Essigsäure oder Ameisensäure zersetzt werden (Reza et al., 2014; Hoekman et al., 2012; Sevilla und Fuertes, 2009; Yan et al., 2009). Weitere Quellen für die Bildung von  $CO_2$  können Kondensationsreaktionen (Funke und Ziegler, 2010) oder die Zerstörung von intramolekularen Bindungen (Siskin und Katritzky, 1991) sein.

**Polymerisation, Aromatisierung:** Durch die vorher genannten Reaktionsmechanismen entstehen gelöste Abbauprodukte, die leicht zu Polyreaktionen neigen (Jin, 2014; Funke und Ziegler, 2010). Durch eine Vielzahl von Abbauprodukten sind die genauen Polyreaktionen sehr komplex (Funke, 2012). Polyreaktionen können in Stufenwachstums- und Kettenwachstumsreaktionen unterteilt werden (Tobita, 2000). Die dominierenden Polyreaktionen bilden bei der HTC die Stufenwachstumsreaktionen und hierbei speziell die Polykondensation (Sevilla und Fuertes, 2009; Wu et al., 2008), bei der als Nebenprodukt Wasser anfällt. Neben der Feststoffbildung aus Polyreaktionen bilden aromatische Verbindungen einen weiteren Bestandteil der HTC-Kohlen. Aromatenkerne sind verhältnismäßig stabile Verbindungen unter hy-

drothermalen Bedingungen (Baccile et al., 2009; Sevilla und Fuertes, 2009). Sie können sowohl aus bestehenden aromatischen Komponenten des Lignins stammen als auch aus der Aromatisierung von aliphatischen Komponenten der Cellulose und Hemicellulose oder aus Abbauprodukten (z.B. Furfural) gebildet werden (Kaltschmitt et al., 2016). Die vernetzte Kondensation von Aromatenringen bildet die Grundstruktur von natürlichen Kohlen, wodurch eine vergleichbare Struktur der HTC-Kohlen besteht (Siskin und Katritzky, 2001; Peterson et al., 2008).

## 2.4 Prozessparameter

Neben der Zusammensetzung haben verschiedene Prozessparameter Einfluss auf die HTC und deren Produkte.

**Bedeutung von Wasser, Wassergehalt:** Die HTC findet im wässrigen Milieu statt. Das Wasser hat dabei eine zentrale Bedeutung für die Reaktionsmechanismen. Die Eigenschaften von Wasser unter hydrothermalen Bedingungen werden in weiteren Literaturstellen diskutiert (Dörr, 2018; Kruse und Dinjus, 2007; Kruse und Dahmen, 2015; Blöhse, 2017). Durch die hohe Wärmekapazität und den guten Wärmeübergang von Flüssigkeiten wird der Wärmeeintrag begünstigt (Blöhse, 2017). Zusätzlich werden die Eigenschaften des Wassers durch die Temperaturerhöhung zugunsten der hydrothermalen Reaktionen verbessert. So nehmen die Dichte, Viskosität und Dielektrizitätszahl ab, während das Ionenprodukt ansteigt (Kruse und Dinjus, 2007). Durch die geringere Viskosität werden Stoffübergänge begünstigt (Blöhse, 2017). Die niedrige Dielektrizitätskonstante führt zu einer Abnahme der Polarität, wodurch Wasser bei 200 °C Eigenschaften eines organischen Lösungsmittels bei Raumtemperatur besitzt (Kruse und Dinjus, 2007). Die geringe Dielektrizitätskonstante führt zusätzlich mit der geringen Dichte zu einer Erhöhung der Oxonium- und Hydroxylionenkonzentrationen. Die Zunahme des Ionenproduktes kann wiederum säure- als auch basenkatalysierte Reaktionen verstärken (Kruse und Dinjus, 2007; Dörr, 2018).

Neben den genannten Eigenschaften hat der Wassergehalt einen Einfluss auf den Prozess. Da Wasser als Reaktant, beispielsweise bei der einleitenden Hydrolyse, am Reaktionsnetzwerk teilnimmt, können die Reaktionen durch einen hohen Wassergehalt beschleunigt werden (Sermyagina et al., 2015). Zusätzlich können die physikalischen Eigenschaften der HTC-Kohle, wie die Oberfläche und das Porenvolumen, verbessert werden (Heidari et al., 2019). Nachteilig wirkt sich der erhöhte Wassergehalt auf die Feststoffausbeute aus, da ein größerer Anteil des Lösungsmittel für eine verstärkte Verschiebung der Organik ins Prozesswasser sorgt (Blöhse, 2017). Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass ein hoher Trockengehalt Polyreaktionen und damit die Feststoffausbeute erhöht (Heidari et al., 2019).

**Temperatur:** Die Temperatur hat einen bedeutenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und die Produkte bei der HTC (Heidari et al., 2019; Funke und Ziegler, 2010; Yan et al., 2014). Durch steigende Temperaturen werden die Reaktionen beschleunigt (Khan et al., 2019; Minowa et al., 1998; Nakason et al., 2018). Zudem werden Aktivierungsenergien und die damit verbundenen Temperaturen benötigt, um bestimmte Reaktionen einzuleiten (Liebeck, 2014). Insgesamt resultiert eine zunehmende Temperatur in höheren Kohlenstoffgehalten und Energiedichten in der HTC-Kohle, während die Feststoffausbeute sinkt (Lu et al., 2013; Hoekman et al., 2011; Khan et al., 2019).

**Verweilzeit:** Das Reaktionsnetzwerk läuft bei der HTC langsam ab, wodurch die Verweilzeit einen Einfluss auf die Produkte hat. Die untersuchten Verweilzeiten reichen von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen (Nizamuddin et al., 2017). Mit zunehmenden Zeiten steigt der spezifische Energiegehalt der HTC-Kohle (Zhang et al., 2015; Hoekman et al., 2011), wobei bereits kurze Verweilzeiten zu einer deutlichen Steigerung des Heizwertes führen können (Funke und Ziegler, 2010). Zusätzlich können lange Verweilzeiten einen positiven Effekt auf Porosität, Porenvolumen und Oberfläche der HTC-Kohle haben (Nizamuddin et al., 2017). Obwohl die Polyreaktionen durch die Kohlebildung die Feststoffproduktion begünstigen (Kang et al., 2012; He et al., 2013; Funke und Ziegler, 2010), überwiegt die Abnahme des Feststoffgehaltes durch die gelösten Substanzen und die Gasproduktion (Lu et al., 2013; Zhang et al., 2015). Grundsätzlich werden bei längeren Verweilzeiten geringere Fest-

stoffausbeuten erzielt (Khan et al., 2019). Insgesamt hat die Verweilzeit einen geringeren Einfluss auf das Reaktionsnetzwerk als die Temperatur (Khan et al., 2019).

**Druck:** Der Druck spielt bei der HTC als Prozessparameter eine untergeordnete Rolle (Heidari et al., 2019; Nizamuddin et al., 2017; Kaltschmitt et al., 2016). Er sollte jedoch so hoch liegen, dass eine flüssige Phase vorliegt, um die Eigenschaften von Wasser als Lösungsmittel zu nutzen. Der Druck stellt sich im geschlossenen Reaktor durch eine Temperaturerhöhung selbständig ein. Alternativ kann der Reaktor mit Inertgas beaufschlagt werden, um das Druckniveau einzustellen. In Funke und Ziegler (2010) werden als Auswirkungen einer Druckerhöhung eine Verzögerung der Abspaltung von Wasser und Gas (Prinzipien von LeChatelier) sowie eine mögliche Verbesserung der Transportmechanismen vom Wasser in die Zwischenräume der Biomasse genannt.

**pH-Wert:** Grundsätzlich erhöht die Anwesenheit von Säuren oder Basen das Ionenprodukt, wodurch Reaktionswege verändert oder beschleunigt werden können (Khan et al., 2019). Ein niedriger pH-Wert hat eine katalysierende Wirkung auf die Hydrolyse. Dies begünstigt und beschleunigt die Zersetzung zu Zwischenprodukten (Nizamuddin et al., 2017; Basso et al., 2013), was einen positiven Effekt auf die Dehydratation und Decarboxylierung haben kann und damit den Sauerstoffanteil in der HTC-Kohle verringert sowie die brennstoffcharakteristischen Eigenschaften verbessert (Lu et al., 2013). Zusätzlich werden Polyreaktionen und damit die Bildung von HTC-Kohle begünstigt (Nizamuddin et al., 2017). In Reza et al. (2015) wird zudem am Beispiel von Cellulose gezeigt, dass pH-Werte im sauren Bereich einen positiven Effekt auf die physikalischen Eigenschaften der Kohle, wie Oberfläche und Porenvolumen, haben können. Die pH-Werte im basischen Bereich können ebenfalls die Hydrolyse beschleunigen (Nizamuddin et al., 2017), hemmen jedoch mögliche Folgereaktionen, die zur Kohleausbildung beitragen. Dies hat zur Folge, dass mehr Organik im Prozesswasser gelöst ist (Karagöz et al., 2005, 2006; Reza et al., 2015). Bei der HTC entstehen insbesondere bei der Dehydratation organische Säuren, die den pH-Wert absenken und zu autokatalytischen Effekten führen (Basso et al., 2013).

**Partikelgröße:** Die Partikelgröße hat aus reaktionstechnischer Sicht kaum eine Bedeutung für den Prozess, da die Reaktionen bei der HTC langsam ablaufen (Kalt-

schmitt et al., 2016). Die Tendenzen werden in Heidari et al. (2018) am Beispiel von grünen Bohnen und Hartholz gezeigt. Durch eine kleine Partikelgröße wurde der Umsatz gesteigert, was mit einer höheren Energiedichte und geringeren Feststoffausbeuten begründet wird. Die Partikelgröße kann jedoch in Transportfragen sowie bei der Beschickung der Reaktoren relevant sein (Kaltschmitt et al., 2016).

Zusätzlich können bei chemischen Reaktoren das Reaktordesign, das Mischverhalten oder die Aufheizzeit einen Einfluss auf das Reaktionsnetzwerk haben. Durch die langen Reaktionszeiten sowie das wässrige Milieu und die damit verbundene gute Wärmeübertragung spielen diese Faktoren für die ablaufenden Reaktionen während der HTC eine untergeordnete Rolle (Kaltschmitt et al., 2016).

## 2.5 Produkte der hydrothermalen Karbonisierung

Bei der HTC entstehen nach der Entwässerung die Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und Prozessgas. Wie einleitend beschrieben, liegt der Schwerpunkt der Arbeit auf der energetischen Verwertung der HTC-Kohlen und der Integration der HTC in ganzheitliche Prozessketten. Dafür sind die Charakteristik der HTC-Kohlen, der Forschungsstand zur energetischen Nutzung und die Aufbereitung des Prozesswassers von zentraler Bedeutung.

### 2.5.1 HTC-Kohle

**Eigenschaften der HTC-Kohle:** Der Einfluss der HTC auf die Charakteristik der HTC-Kohle wurde für diverse Einsatzstoffe untersucht. Wang et al. (2018) sowie Kambo und Dutta (2015) geben einen detaillierten Überblick in diesem Zusammenhang. Die Charakteristik der HTC-Kohle hängt stark von der eingesetzten Biomasse und den Prozessbedingungen ab. Allgemein nimmt der wasser- und aschefreie (waf) Kohlenstoffgehalt in der Kohle durch die verhältnismäßig höhere Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff zu. Dadurch wird der Heizwert (waf) gesteigert. Die or-

ganische Zusammensetzung liegt größtenteils im Bereich von Lignin bis Braunkohle (Funke und Ziegler, 2010). Bei den meisten Versuchen wird der Aschegehalt erhöht, da verhältnismäßig mehr Organik ins Prozesswasser überführt wird. Die Abspaltung der Hydroxylgruppen führt zu einem hydrophoben Charakter der HTC-Kohlen. Dadurch kann die Entwässerbarkeit verbessert werden, was eine entscheidende Eigenschaft bei der energetischen Betrachtung des Prozesses ist. Zusätzlich wird die Lagerung begünstigt, da weniger Feuchtigkeit aufgenommen wird (Wang et al., 2018). Die HTC kann morphologische Eigenschaften, wie Oberflächen und Porosität, erhöhen. Besonders durch die Kombination mit einer Aktivierung können hoch poröse Kohlen erzeugt werden, die das Potential besitzen, konventionelle Aktivkohlen zu substituieren (Firk et al., 2017; Puccini et al., 2017; Hao et al., 2013; Theobald, 2022).

**Anwendungen der HTC-Kohle:** HTC-Kohlen können sowohl stofflich als auch energetisch genutzt werden. Bei den stofflichen Anwendungen können die HTC-Kohlen in der Landwirtschaft als Bodenverbesserer oder CO<sub>2</sub>-Sequestrierung, für das Basismaterial von Kondensatoren und Katalysatoren oder als Sorbent (behandelt oder unbehandelt) bei der Abwasserbehandlung sowie der Aufbereitung von Prozessgasen eingesetzt werden (Khan et al., 2019).

Die energetische Nutzung erfordert die Herstellung eines transportier- und lagerfähigen Brennstoffes, der verbesserte Eigenschaften zu der unbehandelten Biomasse aufweist (Krebs, 2013). Die für den HTC-Prozess geeigneten Biomassen sind meistens durch die hohen Wassergehalte für eine direkte thermische Verwertung nicht geeignet. Die Charakteristik und das Verbrennungsverhalten der HTC-Kohlen wurde von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht. Maniscalco et al. (2020), Khan et al. (2019) und Mäkelä et al. (2015) geben einen umfassenden Überblick über durchgeführte Arbeiten. Potentielle Einsatzfelder sind die Verbrennung und Mitverbrennung sowie die Vergasung. Die bisherige Forschung wurde unter unterschiedlichen Bedingungen und in verschiedenen Maßstäben durchgeführt. Die meisten Veröffentlichungen beschreiben die Verbrennung im Labormaßstab mittels thermogravimetrischer Analyse (Khan et al., 2019). Die brennstoffcharakteristischen Eigenschaften der HTC-Kohlen sind stark von der Prozessführung und dem Einsatzstoff abhängig, wodurch eine individuelle Betrachtung und Bewertung unabdingbar ist (Schwark,

2016). Trotzdem können die grundlegenden Verbesserungen zur Eingangsmasse erzielt werden:

- Der Kohlenstoffgehalt und der Heizwert werden gesteigert. Zusätzlich sorgt der hydrophobe Charakter für eine bessere mechanische Entwässerbarkeit und damit für einen geringeren Wassergehalt des Brennstoffes.
- Die Anteile der flüchtigen Bestandteile nehmen ab und der fixe Kohlenstoffanteil nimmt zu.
- Die Überführung von wasserlöslichen Alkali- und Erdalkalimetallen sowie deren Verbindungen ins Prozesswasser begünstigt das Ascheschmelzverhalten und kann die korrosiven Eigenschaften des Abgases verringern.
- Die HTC-Kohle verfügt über eine bessere Mahlbarkeit und Homogenität im Vergleich zu der eingesetzten Biomasse.

### 2.5.2 Prozesswasser

Ein weiteres Produkt der HTC ist das Prozesswasser. Während der HTC wird ein nicht unerheblicher Anteil der Organik von der eingesetzten Biomasse in die Flüssigphase überführt. Dadurch ist das Prozesswasser stark organisch belastet, was in CSB-Gehalten bis zu  $70 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$  bei pH-Werten von 4 bis 7 resultiert (Kaltschmitt et al., 2016). Durch eine Vielzahl von Einflussfaktoren und unterschiedlichen Eingangsstoffen können die Zusammensetzungen der Prozesswasser stark abweichen. Kaltschmitt et al. (2016) und Blöhse (2017) geben einen Überblick über potentielle Inhaltsstoffe und deren Bandbreiten. Die CSB-Gehalte sind jedoch in allen Prozesswassern in Größenordnungen ( $5 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$  bis  $70 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ ), die das direkte Einleiten in den Vorfluter der Kläranlagen verbieten und eine vorherige Aufbereitung notwendig machen. Die gelöste Organik und die gelösten Mineralien bieten andererseits eine Möglichkeit, das Prozesswasser energetisch (z.B. Vergärung) oder stofflich (z.B. Nährstoffrückgewinnung, Extraktion wertvoller Zwischenprodukte) zu nutzen und damit den Aufwand zu reduzieren. Insgesamt hat der mit der Prozesswasseraufbereitung verbundene Aufwand einen entscheidenden Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit

der HTC-Einheit und ist häufig der Hauptgrund, warum die HTC in vielen Fällen unter aktuellen gesetzlichen Rahmenbedingungen nicht rentabel ist (Greve et al., 2014).

**Prozesswasseraufbereitung:** Für die Prozesswasseraufbereitung wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, die folgend diskutiert werden. Für eine Vollaufbereitung der Prozesswasser ist der kombinierte Einsatz von verschiedenen Technologien vorteilhaft.

**Behandlung in einer Kläranlage:** Die Behandlung von Prozesswassern in einer Kläranlage ist grundsätzlich möglich. Allerdings müssen in Deutschland Prozesswasser unter anderem einen CSB-Gehalt  $<200 \text{ mg CSB l}^{-1}$  aufweisen (BMJV, 2004), was eine Vorbehandlung des Prozesswassers zwingend erforderlich macht.

**Prozesswasserrückführung:** Bei der Prozesswasserrückführung wird ein Teil des Prozesswassers mit der Biomasse vermischt und in den HTC-Reaktor zurückgeführt. Dabei gibt es verschiedene Effekte, die den HTC-Prozess und die Produkte beeinflussen (Kambo et al., 2018; Stemann et al., 2013; Uddin et al., 2013; Weiner et al., 2014). Durch die Rückführung kommt es allgemein zu einer Aufkonzentration der Organik im Prozesswasser, was zu einer höheren spezifischen Beladung des Prozesswassers und einer Reduzierung der Abwassermenge führt. Dabei werden reaktive Substanzen zurückgeführt, die durch Polymerisationsreaktionen die Feststoff- und damit die Energieausbeute in der HTC-Kohle erhöhen. Die Zuführung von organischen Säuren wirkt zudem katalytisch auf die Dehydrationsreaktionen und erhöht die Reaktionsintensität der HTC. Zusätzlich kann durch die Rückführung der Anteil der organischen Säuren am DOM steigen und damit die biologische Abbaubarkeit verbessert sowie durch eine Abnahme der funktionellen Gruppe im Feststoff das Entwässerungsverhalten erhöht werden.

Der Anteil der potentiell rückführbaren Wassermenge ist stark von der Zusammensetzung der eingesetzten Biomassen abhängig. Bei einem hohen Wasseranteil in der Biomasse wird der potentiell rückführbare Anteil eingeschränkt, da mehr Wasser durch die Biomasse dem Prozess zugeführt wird.

**Anaerobe Abbaubarkeit:** Das Prozesswasser verfügt über einen hohen Anteil an gelöster Organik, die potentiell in einer anaeroben Behandlung in Biogas umgewandelt werden kann. Die anaerobe Abbaubarkeit wurde von verschiedenen Forschungsgruppen untersucht (Merzari et al., 2019; Kühni et al., 2015; Wirth, 2021). Insgesamt wurde das Biogaspotential im Batch- und Kontibetrieb, hauptsächlich unter mesophilen Bedingungen, für verschiedene HTC-Prozesswasser untersucht. Dabei wurden Methanbildungsraten von  $20 \text{ ml CH}_4 \text{ gCSB}^{-1}$  bis  $600 \text{ ml CH}_4 \text{ gCSB}^{-1}$  bei CSB-Abbauraten von 50 % bis 75 % erzielt. Die Zusammensetzung des Prozesswassers, resultierend aus dem Eingangsmaterial und den HTC-Prozessbedingungen sowie die Nährstoffkonzentration haben Einfluss auf das Biogasbildungspotential. Flüchtige Fettsäuren und Makronährstoffe begünstigen beispielsweise das Biogasbildungspotential, während Schwermetalle und toxischen Begleitstoffe hemmend wirken. Besonders Phenolverbindungen, die als Abbauprodukte bei den hydrothermalen Prozessen entstehen (Funke und Ziegler, 2010), bilden stark hemmende Komponenten beim anaeroben Abbau (Kühni et al., 2015; Wirth, 2021). Daneben haben die Bakterienkultur im Impfstoff und die Pufferkapazität einen Einfluss auf die Vergärung, da die Bakterien empfindlich auf einen ändernden pH-Wert reagieren (Merzari et al., 2019). Die HTC bei Temperaturen  $<200^\circ\text{C}$  führt zu einer geringeren Produktion von nicht abbaubaren und toxischen Substanzen, wodurch der Abbau begünstigt wird (Merzari et al., 2019). Zusätzlich kann eine Verdünnung zu besseren Abbauraten führen (Kühni et al., 2015), womit jedoch die Gesamtmenge des zu behandelnden Prozesswassers ansteigt.

Insgesamt bietet der anaerobe Abbau das Potential, sowohl die Energieausbeute des Prozesses zu erhöhen, als auch die organische Belastung im Prozesswasser zu minimieren. Allerdings muss der Prozess individuell für die Eingangsstoffe und Prozessparameter der HTC angepasst werden, da für einen stabilen Betrieb viele Faktoren ausschlaggebend sind. Eine Überführung der Ergebnisse in einen industriellen Maßstab steht noch aus. Mit den oben genannten CSB-Abbauraten von 50 % bis 75 % ist eine weitere Aufbereitung notwendig, bevor das Prozesswasser die Grenzwerte der Kläranlagen ( $<200 \text{ mg CSB l}^{-1}$ ) unterschreitet und dorthin überführt werden darf.

**Membranverfahren:** Membranverfahren stellen eine gute Möglichkeit dar, Prozesswasser aus der HTC in Permeat und Retentat zu separieren. Das Verfahren wurde be-

reits für Prozesswasser aus verschiedenen Eingangsstoffen erfolgreich getestet, wobei die Abbauraten der gelösten Substanzen (z.B. CSB-Gehalt, Mineralien) im Permeat stark vom eingesetzten Substrat und den Konzentrationen abhängen (Krebs, 2013; Stahl, 2020; Stark und Maas, 2014; Ramke et al., 2010; Urbanowska et al., 2020; Ramke et al., 2010; Fettig et al., 2013). Membranverfahren können die biologische Abbaubarkeit im Permeat allgemein verbessern, da hemmende Zwischenprodukte abgereichert werden und eine geringere organische Belastung vorliegt (Krebs, 2013). Zudem besteht durch die Kombination mehrerer Membranstufen (Mirko-, Nano-, Ultrafiltration oder Umkehrosmose) das Potential, die Verunreinigung im Permeat weiter zu verringern. Dies kann eine Überführung in den Vorfluter eines Klärwerks ermöglichen (Krebs, 2013; Stark und Maas, 2014). In dem Retentat befinden sich hochmolekulare Substanzen, welche die Polymerisation und damit die Kohlebildung bei einer Rückführung im HTC-Prozess begünstigen können. Um eine zu starke Aufkonzentration bei einer Rückführung zu vermeiden, besteht zudem die Möglichkeit konzentriertes Retentat in Müllverbrennungsanlagen zu entsorgen (Stark und Maas, 2014). Insgesamt stellen die Membranverfahren eine bedeutsame Technologie zur Aufbereitung der HTC-Prozesswasser dar. Insbesondere die Kombination mit weiteren Aufbereitungstechnologien kann die Vollaufbereitung der Prozesswasser ermöglichen.

**Verdampfung:** Durch die Verdampfung besteht die Möglichkeit das Prozesswasser durch unterschiedliche Verdampfungstemperaturen der Inhaltsstoffe aufzubereiten und zu separieren. Im Prozesswasser liegen eine große Anzahl von Verbindungen in geringen Konzentrationen vor. Eine Separation der Verbindungen mittels Destillation ist aufwendig und daher nicht sinnvoll (Ohlert, 2015). Durch die Verdampfung können die CSB-Werte und TOC-Gehalte im Kopfprodukt deutlich reduziert (Stahl, 2020) und die biologische Abbaubarkeit begünstigt werden (Wittmann, 2013). Trotzdem ist die organische Belastung im Kopfprodukt so hoch, dass eine weitere Aufbereitung notwendig ist (Stahl, 2020).

**Nassoxidation:** Bei der Nassoxidation wird mit Hilfe eines Oxidationsmittels (Luft,  $O_2$ ) und Katalysatoren (typischerweise  $FeSO_4$ ) freie Radikale der organischen Verbindungen im Prozesswasser vereinfacht zu  $CO_2$  und Wasser umgewandelt und damit der CSB- und TOC-Gehalt im Prozesswasser gesenkt (Bhargava et al., 2006).

Die Nassoxidation wurde für verschiedene HTC-Prozesswasser untersucht (Baskyr et al., 2014; Reza et al., 2016; Riedel et al., 2015; Weiner et al., 2018; Ohlert, 2015). Dabei wurden CSB-Abbauraten von 20 % bis 55 % und TOC-Abbauraten von 40 % bis 70 % erreicht. Bei der Nassoxidation wird ein größerer Anteil vom refraktärem CSB-Gehalt abgebaut, was in einer besseren biologische Abbaubarkeit resultieren kann (Riedel et al., 2015; Weiner et al., 2018; Ohlert, 2015). Die Nassoxidation arbeitet bei vergleichbaren Prozessparametern (Temperatur und Druck) wie der HTC Prozess (Baskyr et al., 2014). Für eine effiziente Betriebsweise ist jedoch eine Separationsstufe vor der Oxidation notwendig, da andernfalls die HTC-Kohle ebenfalls partiell oxidiert wird und die Kohlenstoffausbeute geringer ausfällt (Baskyr et al., 2014). Insgesamt wirken sich der hohe Energieaufwand und ein hoher Einsatz an Katalysatormaterial (Ohlert, 2015) nachteilig auf den Prozess aus.

**Weitere Aufbereitungsmöglichkeiten:** Neben den dargestellten Aufbereitungsmöglichkeiten existieren weitere potentielle Verfahren, die vor allem als abschließende Stufe eingesetzt werden. Zu den Verfahren zählen Fällung, Flockung, Adsorption oder Absorption. Der Einsatz kann sinnvoll sein, wenn Grenzwerte für die Einleitung in das Klärwerk nicht erreicht werden oder Nährstoffe zurückgewonnen werden sollen. Bei den meisten Verfahren fällt jedoch ein hoher Verbrauch an Verbrauchsmaterialien an.

### 2.5.3 Prozessgas

Neben der HTC-Kohle und dem Prozesswasser entsteht Prozessgas während der hydrothermalen Behandlung. Abhängig von den Prozessparametern und dem Einsatzstoff entstehen  $\sim 30 \text{ kg}^{-1}$  bis  $60 \text{ kg}^{-1}$  Prozessgas bezogen auf die trockene Biomasse (Quicker und Weber, 2016). Damit hat die Gasphase nur einen geringen Einfluss auf die Massenbilanz. Die Gasphase setzt sich überwiegend aus  $\text{CO}_2$  ( $>90\%$ ) und  $\text{CO}$  zusammen. Daneben können in geringen Konzentrationen  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$  nachgewiesen werden (González-Arias et al., 2022). Als weitere Inhaltstoffe wurden im Spurenbereich  $\text{H}_2\text{S}$  (Schwark et al., 2013) und kurzkettige Kohlenwasserstoffe  $\text{C}_m\text{H}_n$  (Li et al., 2013) identifiziert. Trotz der geringen Menge muss das Prozessgas behandelt

werden, bevor es in die Umgebung abgegeben wird. Dies kann beispielsweise durch einen Gaskühler oder -wäscher in Kombination mit Aktivkohle- oder Biofiltern erfolgen (Blöhse, 2017).

## **2.6 Potential und Problemstellung bei der Verwertung von häuslichem Bioabfall**

Durch die Umstellung der fossilen Energiewirtschaft zu einer regenerativen Energiebereitstellung kommt grundlastfähigen, nachhaltigen Energiesystemen eine steigende Bedeutung zu. Zu den potentiellen Einsatzstoffen zählen Bioabfälle. In Deutschland wurden laut Bundesumweltamt (UBA, 2019) im Jahr 2019  $\sim 15$  Mt Bioabfall behandelt. In der vorliegenden Arbeit liegt der Schwerpunkt auf häuslichem Bioabfall (OFMSW), Abfallschlüssel (AS 20 03 01 04), der mit  $\sim 5$  Mt einen signifikanten Anteil besitzt. Zusätzlich muss OFMSW durch das Kreislaufwirtschaftsgesetz getrennt gesammelt werden und stellt damit eine hohe Verfügbarkeit dar. In Abbildung 2.4 wird das Potential an OFMSW in Deutschland in Abhängigkeit von den Bundesländern dargestellt (Stobernack et al., 2021). Hierbei wird deutlich, dass der Anteil an separiertem OFMSW pro Kopf stark variiert. In Brandenburg liegt der Anteil beispielsweise 65 % unterm Bundesdurchschnitt (DeStatis, 2019).

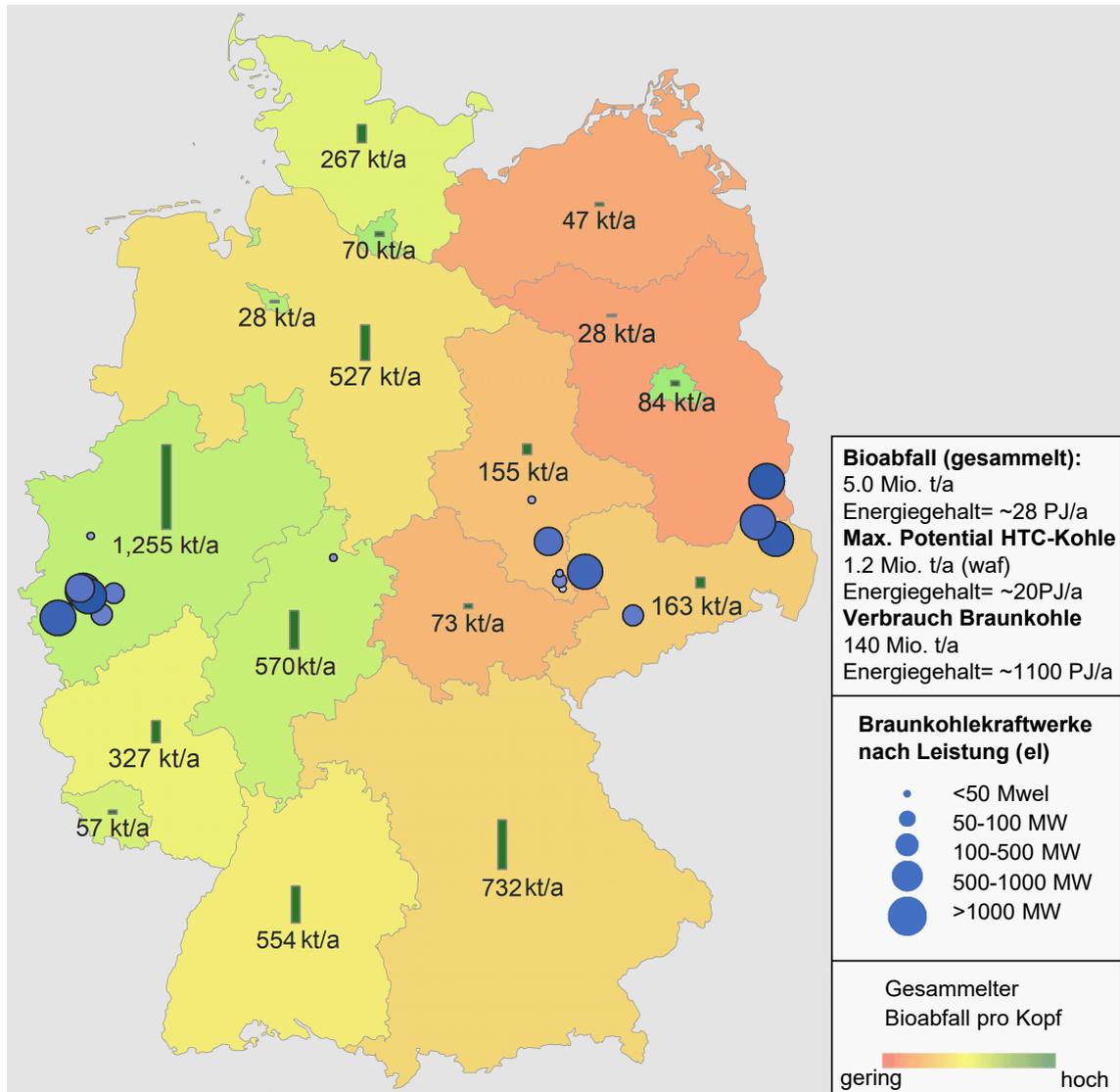


Abbildung 2.4: Überblick über das Potential von häuslichem Bioabfall (Bezugsjahr: 2017 (DeStatis, 2019)), die Kapazitäten und Standorte der Braunkohlekraftwerke (Bezugsjahr: 2020 (BNetzA, 2020)), den Primärenergieverbrauch der Braunkohle (Bezugsjahr: 2021 (statistia, 2021)) sowie den Energiegehalt der Braunkohle (BDEW, 2022) in Deutschland. Das Potential der Kohle aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC-Kohle) wird mit typischen Parametern berechnet.

Gründe dafür können in einer schlechten Separierung oder Eigennutzung (häusliche Kompostieranlagen) liegen. Wird vorausgesetzt, dass in Deutschland pro Kopf vergleichbar viel OFMSW anfällt, kann durch eine bessere Separation das Potential gesteigert werden. In Kern und Raussen (2014) wird eine verfügbare Menge bis 2030 um weitere 1,7 Mt prognostiziert.

Die dominierenden Technologien zur Behandlung von OFMSW sind derzeit die Kompostierung und die Vergärung. Die Vergärung bietet den Vorteil, dass neben der Umsetzung zu Kompost ein Teil der Organik zu Biogas umgewandelt wird und damit ein energetischer Nutzen entsteht. Dies hat seit den 90er Jahren zu einem Zuwachs an Biogasanlagen geführt (UBA, 2017a). Im Jahr 2017 wurden  $\sim 40\%$  des erfassten OFMSW in einer Biogasanlage vergärt, wobei in Kern und Raussen (2014) ein Anstieg auf  $\sim 60\%$  für das Jahr 2025 prognostiziert wird.

Wenngleich in den Biogasanlagen ein energetischer Nutzen erzielt wird, kann bei dem Vergärungsprozess nur der anaerob abbaubare Anteil der Biomasse umgesetzt werden. Der restliche Anteil wird in den nachgeschalteten Rotten ohne energetischen Nutzen an die Umwelt abgegeben. Zusätzlich werden durch die Vergärung, die Tunnelkompostierung und das Ausbringen des Kompostes Treibhausgase (z.B.  $CH_4$  und  $N_2O$ ) freigesetzt. Diese haben einen negativen Einfluss auf die Umwelt (Cuhls et al., 2008; Cuhls, 2012; Amlinger et al., 2008; Hansen et al., 2006). Um die energetische Ausbeute zu erhöhen und den Einfluss der Behandlung auf die Umwelt zu verbessern, werden alternative Nutzungspfade untersucht, die als zentralen Prozess die HTC beinhalten.

OFMSW besitzt ein energetisches Potential von  $\sim 28 \text{ PJ a}^{-1}$ , mit dem  $\sim 3\%$  des Energiegehaltes der derzeit eingesetzten Braunkohle ( $\sim 1100 \text{ PJ a}^{-1}$ ) substituiert werden können. Daraus wird deutlich, dass eine vollständige Substitution von Braunkohle nur durch den kombinierten Einsatz grundlastfähiger regenerativer Energieträger erfolgen kann. Eine direkte Verbrennung von OFMSW ist aufgrund des hohen Wassergehaltes und der Brennstoffcharakteristik nicht sinnvoll und in bestehenden Verbrennungsanlage schwer umsetzbar. Eine Möglichkeit zur Aufbereitung besteht durch die HTC, in der OFMSW in ein braunkohleähnliches Produkt umgesetzt wird. Für die HTC-Kohle ergibt sich für OFMSW als Einsatzstoff ein Potential von  $\sim 20 \text{ PJ a}^{-1}$ .

Da die Kraftwerkskapazität  $>20 \text{ GW}_{el}$  das Potential der HTC-Kohle deutlich überschreitet, bietet eine Mitverbrennung mit Braunkohle einen möglichen Ansatz der energetischen Verwertung. Dies ist vor allem sinnvoll, wenn die Braunkohlekraftwerke nahe der Sammelstellen für den Bioabfall liegen (Abbildung 2.4). Bei langen Transportwegen können dezentrale Verwertungswege (z.B. die Vergasung) eine sinnvolle Alternative für die Verwertung der HTC-Kohle darstellen.

## 2.7 Hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall

Die HTC hat, wie beschrieben, stark an Bedeutung gewonnen. Insbesondere in den letzten Jahren wurden zahlreiche Einsatzstoffe unter verschiedenen Parametern untersucht. Einen guten Überblick über die durchgeführten Arbeiten geben die „Review-Paper“ (Funke und Ziegler, 2010; Sharma et al., 2020; Libra et al., 2014; Nizamuddin et al., 2017; Aragón-Briceño et al., 2021; González-Arias et al., 2022; Heidari et al., 2019; Khan et al., 2019; Maniscalco et al., 2020). In der vorliegenden Dissertation liegt der Fokus auf der HTC von OFMSW und dessen Gärsubstrat. Während die HTC von gemischtem häuslichen Abfall (MSW) in verschiedenen Studien untersucht wurde (Reza et al., 2016; Berge et al., 2011; Lin et al., 2016; Pawlak-Kruczek et al., 2020), haben sich nur wenige Forschungsgruppen mit der hydrothermalen Behandlung der organischen Fraktion (OFMSW) beschäftigt (Lucian et al., 2018; Ramke et al., 2010).

Die Kombination von Biogasanlage und HTC besitzt ein hohes Potential (Pecchi und Baratieri, 2019), weshalb Gärsubstrate und Gärreste einen häufig untersuchten Einsatzstoff der HTC darstellen (Tabelle 2.1). Der Unterschied zwischen Gärsubstraten und Gärresten liegt im Trockengehalt. Gärsubstrate beschreiben das Produkt aus dem Fermenter. Bei den Gärresten hat bereits eine Entwässerung stattgefunden. Detaillierte Parameteranalysen wie in der vorliegenden Arbeit zu der HTC von OFMSW und dessen Gärsubstrat wurden nur vereinzelt durchgeführt.

Tabelle 2.1: Literaturdaten für die hydrothermale Karbonisierung von Gärsubstraten und Gärresten.

Einsatzstoff	Literatur
Klärschlamm	(Parmar und Ross, 2019; Aragón-Briceño et al., 2017, 2020; Ferrentino et al., 2020)
Landschaftsreste	(Mumme et al., 2011; Pecchi und Baratieri, 2019; Parmar und Ross, 2019; Stutzenstein et al., 2018)
OFMSW	(Gao et al., 2019)
Gülle	(Gao et al., 2019)
Mischung	(Parmar und Ross, 2019; Schwark, 2016; Suwelack, Wüst, Fleischmann und Kruse, 2016; Zhao et al., 2018; Gao et al., 2019)

Die experimentellen Daten wurden in der vorliegenden Arbeit genutzt, um mit Hilfe eines Kinetikmodells (Kapitel 3) globale Massen- und Elementenbilanzen in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Zeit zu lösen. In den letzten Jahren wurden verschiedene Ansätze zur Lösung der Reaktionskinetik publiziert. Diese werden in Román et al. (2018) und Rebling (2016) zusammengefasst. Die meisten Modelle beschränken sich auf Modellkomponenten oder einzelne Stoffströme. In Ischia und Fiori (2020) wird ergänzend der aktuelle Forschungsstand zur Modellierung von HTC-Prozessen unter energetischen und ökologischen Aspekten zusammengefasst. Weitere Literaturstellen im Bezug auf die energetische Auswertung sind in (Zhao et al., 2014; Berge et al., 2015; Li et al., 2013; Blöhse, 2017; Peng et al., 2016) und zur ökologischen Betrachtung in (Berge et al., 2015; Li et al., 2013; Benavente et al., 2017; Zhang et al., 2021) zu finden. In der vorliegenden Arbeit werden ganzheitliche Prozessketten zur Behandlung von OFMSW unter Berücksichtigung der HTC aufgestellt und unter energetischen sowie ökologischen Aspekten in Form der Treibhausgasemissionen mit konventionellen Verwertungswegen verglichen, was weder für den Eingangsstoff OFMSW, noch für die deutsche Infrastruktur durchgeführt wurde und aus bisherigen Ergebnissen nicht abgeleitet werden kann.

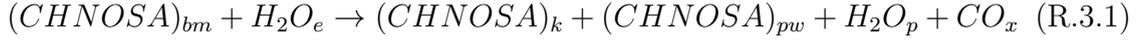
---

## 3 Modellbildung für die hydrothermale Karbonisierung

Ziel der Modellbildung ist die Entwicklung eines tragfähigen Modells zur stofflichen und energetischen Bilanzierung des HTC Bausteins. Der Baustein soll im weiteren Verlauf die Grundlage für das HTC-Modul bilden, welches in relevante ganzheitliche Prozessketten eingearbeitet wird.

### 3.1 Umsätze

Die Massen- und Stoffverteilungen der HTC werden durch die Reaktionskinetik beschrieben. Aufgrund einer Vielzahl von Verbindungen in den eingesetzten Biomassen ist das Reaktionsnetzwerk bei hydrothermalen Prozessen sehr komplex (Funke und Ziegler, 2010; Kaltschmitt et al., 2016) und allgemeingültige Aussagen nur an Modellkomponenten möglich (Liebeck et al., 2013). Zielsetzung der Arbeit ist es, einen allgemeinen Modellansatz zu entwickeln, um den HTC-Prozess in ganzheitliche Prozessketten integrieren zu können. Dies setzt eine vollständige Schließung der Massen- und Stoffbilanzen voraus. Dafür wird das Reaktionsnetzwerk vereinfacht in globale Reaktionsmechanismen zusammengefasst und durch die stöchiometrische Summenformel in der Gleichung R.3.1 ausgedrückt. Für die vollständige Bilanzierung wird die Massenverteilung der Elemente Kohlenstoff ( $C$ ), Wasserstoff ( $H$ ), Stickstoff ( $N$ ), Sauerstoff ( $O$ ) und der anorganische Anteil ( $A$ ) auf die Produkte HTC-Kohle ( $k$ ), Prozesswasser ( $pw$ ) und Prozessgas ( $pg$ ) berechnet. Die Gasphase besteht vereinfacht aus den Elementen Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ) und Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ). Zusätzlich wurden in der Gasphase Elemente wie Methan ( $CH_4$ ), Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) oder Wasserstoff ( $H_2$ ) im Spurenbereiche nachgewiesen (González-Arias et al., 2022; Li et al., 2013), die an dieser Stelle nicht weiter berücksichtigt werden. Für die Reaktionskinetik wird elementen- und massenspezifisch ein empirischer Ansatz verwendet.



**Wasserbilanz:** Da die Reaktionen im wässrigen Milieu stattfinden, muss in der Reaktionsgleichung der Anteil an Wasser mit berücksichtigt werden. Die Wasserbilanz, und damit das Verhältnis des Wasseranteils im Produkt und Edukt, ist vom Reaktionsnetzwerk der HTC abhängig. Die Entwicklung des Wasseranteils kann mit der Gleichung 3.1 und 3.2 über das Massenverhältnis  $\xi_{H_2O,HTC}$  in Abhängigkeit von der Wassermenge im Edukt  $m_{H_2O,e}$  und Produkt  $m_{H_2O,p}$  berechnet werden.

$$\xi_{H_2O,HTC} = \frac{\Delta m_{H_2O,HTC}}{m_{H_2O,e}} \quad (3.1)$$

$$\Delta m_{H_2O,HTC} = m_{H_2O,p} - m_{H_2O,e} \quad (3.2)$$

Für das Ausmaß von  $\xi_{H_2O,HTC}$  gibt es verschiedene Phänomene, die während der hydrothermalen Umwandlung Einfluss auf die Reaktionen haben. Die reine Inkohlung der Biomasse ist stark von der Dehydration geprägt. Die Präsenz von Monosacchariden, wie Xylose und Glucose, im Prozesswasser als Produkte der Hydrolyse von Hemicellulose und Cellulose deutet wiederum auf einen Verbrauch des Wassers hin. Weiterhin führen Polymerisations- und damit verbundene Kondensationsreaktionen zu einer weiteren Abspaltung von Wasser (Reza et al., 2014). Reza et al. (2014) und Rebling (2016) haben in ihren Arbeiten den Einfluss der HTC auf die Wasserbilanz untersucht. Grundsätzlich begünstigen steigende Reaktionsbedingungen, das heißt zunehmende Prozesstemperaturen und Verweilzeiten die Dehydration. In Tabelle 3.1 sind Literaturwerte für  $\xi_{H_2O,HTC}$  dargestellt. Wenn dessen Verhältnis  $\xi_{H_2O,HTC}$  für das Einsatzmaterial unbekannt ist, wird  $\xi_{H_2O,HTC} = 0$  gesetzt. Dies kann mit den geringen Veränderungen der Gesamtwassermenge aus den Literaturdaten (Tabelle 3.1) und den damit geringen Einfluss auf die gesamte Massenbilanz begründet werden.

Tabelle 3.1: Literaturwerte zur Beurteilung der Wasserbilanz während der hydrothermalen Karbonisierung.

Biomasse	Temperatur [°C]	Verweilzeit [h]	$\xi_{H_2O,HTC}$ [%]	Quelle
WRK	200 bis 260	0,12 bis 0,5	-3,0 bis 5,0	[1]
LPM	180 bis 240	0 bis 23	-0,2 bis 2,1	[2]

WRK=Weihrauchkiefer; LPM=Landschaftspflegematerial; [1]: Reza et al. (2014), [2]: Rebling (2016)

**Karbonisierungsgrad:** Um den Karbonisierungsgrad modellhaft darzustellen, wurde in Ruyter (1982) die Umsetzungsrate  $f_g$  (Gleichung 3.3) eingeführt. Durch die Abspaltung von  $H_2O$  und  $CO_2$  als Hauptreaktionen, wird der Inkohlungsgrad beziehungsweise die Umsetzung mit der Abnahme des Sauerstoffgehaltes ausgedrückt. Die Umsetzungsrate ist von den Sauerstoffgehalten  $\xi_O$  der Biomasse und der Kohle abhängig. Das theoretische Minimum  $\xi_{O,th,min}$  wurde für den Sauerstoffgehalt mit 6 Gew.-% angenommen, was im Bereich von niederkalorischer Steinkohle liegt und eine „vollständige“ Umsetzung in der HTC definiert.

$$f_g = \frac{\Delta\xi_O}{\Delta\xi_{O,max}} = \frac{\xi_{O,bm} - \xi_{O,k}}{\xi_{O,bm} - \xi_{O,th,min}}(waf) \quad (3.3)$$

Die Intensität der Umsetzungsrate ist von der Temperatur und Verweilzeit abhängig. Um das Verhältnis auszudrücken, wurde in Ruyter (1982) die Sauerstoffabnahme in Form der Umsetzungsrate als Reaktion erster Ordnung (Gleichung R.3.2) ausgedrückt. Diese kann mit der Differenzialgleichung (DGL) in der Gleichung 3.4 in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $kr$  berechnet werden.



$$\frac{d}{dt}B = -kr \cdot B \quad (3.4)$$

Die DGL hat die Lösung:

$$B = B_0 \cdot e^{-kr \cdot t} \quad (3.5)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante kann bei einem chemischen Umsatz durch einen Arrhenius-Ansatz (Gleichung 3.6) in Abhängigkeit von der universellen Gas-konstante  $R_g$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$  beschrieben werden.

$$kr = kr_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \quad (3.6)$$

Für die Umsetzung  $z = \frac{B}{B_0}$  folgt mit der Gleichung (3.6) allgemein:

$$z = \exp\left(-kr_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{R \cdot T}} \cdot t\right) \quad (3.7)$$

In der Materialwissenschaft ergeben sich vergleichbare DGLs zur Beschreibung der Zeit-Temperaturabhängigkeit, für deren Lösung das Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz (Seitz und Balazs, 1968) angewandt wird. Am Beispiel von dem Elastizitätsmodul ist der physikalische Zusammenhang, dass sowohl kurze Zeiten ( $t_1$ ) und hohe Temperaturen ( $T_1$ ), als auch längere Zeiten ( $t_2$ ) und niedrigere Temperaturen ( $T_2$ ) zu den gleichen Veränderungen des Moduls führen ( $z = z_R$ ) (Mahl, 2018). Mit dieser Annahme ergibt sich die Gleichung 3.8, für die in van Krevelen und Nijenhuis (2009) für das Elastizitäts- und Schubmodul die allgemein Lösung in der Gleichung 3.9 hergeleitet wurde.

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{a_2}{a_1} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.8)$$

$$\ln \frac{z_2}{z_1} = a_1 \cdot \ln \frac{t_1}{t_2} + a_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3.9)$$

In Analogie zu den Materialwissenschaften wurde die Gleichung 3.9 von Ruyter (1982) auf den Sauerstoffumsatz bei der HTC übertragen. Das Zeit-Temperatur-Verschiebungsgesetz vernachlässigt bei der Betrachtung des realen Reaktionsnetzwerkes, dass bestimmte Reaktionen Aktivierungsenergien benötigen und damit erst bei erhöhten Temperaturen unabhängig von der Verweilzeit stattfinden (Liebeck, 2014). Trotzdem konnte Ruyter (1982) in einem Temperaturbereich von 175 °C bis 350 °C gute Annäherungen für den Umsatz erzielen. Aus der Gleichung 3.9 wurde die Reaktionsintensität  $f_b$  in der Gleichung 3.10 hergeleitet (Ruyter, 1982).

$$f_b = \frac{z_2}{z_1} = a_3 \cdot t^{a_4} \cdot e^{-\frac{a_5 K}{T}} \quad (3.10)$$

In diesem Zusammenhang hat Ruyter (1982) durch Gleichsetzen der Reaktionsintensität und der Umsatzungsrate  $f_b = f_g$  mittels Extrapolation die folgenden Werte für die Koeffizienten  $a_3$  bis  $a_5$  ermittelt:

Tabelle 3.2: Parameter der Koeffizienten für die Reaktionsintensität nach Ruyter (1982).

Parameter	Wert	Einheit
$a_3$	50	[-]
$a_4$	0,2	[-]
$a_5$	3500	[-]

Die Abhängigkeit der Reaktionsintensität und der Umsatzungsrate wurde nachfolgend für verschiedene Einsatzstoffe untersucht (Kruse et al., 2012; Blöhse, 2017; Dunne und Agnew, 1992; Funke und Ziegler, 2010). Grundsätzlich konnte in weiten Bereichen eine Linearität zwischen der Reaktionsintensität und der Umsatzungsrate erzielt werden. Daneben wurden die Koeffizienten stoffspezifisch angepasst, was zu geringeren Abweichungen zwischen der Umsatzrate und der korrelierender Reaktionsintensität geführt hat.

**Massen- und Elementausbeuten:** Um die Massen- und Elementverteilungen für die relevanten Parameter aus der Gleichung R.3.1 berechnen zu können, wird in dieser Arbeit ein statistischer Ansatz mittels linearer Regression gewählt. Dabei wird die Veränderung der relevanten Komponenten  $x$  über deren Ausbeuten  $Y_x$  in der HTC-Kohle ausgedrückt. Die Massenverteilung wird für den Feststoff und die Gasphase mit der Gleichung 3.11 berechnet, bei der  $Y_{x_1}$  die Ausbeute bezogen auf die trockene Biomasse darstellt. Der Index  $x_1$  steht für die beiden Phasen. Die Masse der gelösten organischen Substanz  $m_{DOM}$  wird als Differenz zwischen der eingehenden Trockenmasse  $m_{bm,tr}$  und den Massen der HTC-Kohle (waf)  $m_{k,tr}$ , des Prozessgases  $m_g$  sowie der Entwicklung des Wasseranteils  $\Delta m_{H_2O,HTC}$  berechnet (Gleichung 3.12).

$$Y_{x_1} = \frac{m_x}{m_{bm,tr}} \quad (3.11)$$

$$m_{DOM} = m_{bm,tr} - m_{k,tr} - m_g - \Delta m_{H_2O,HTC} \quad (3.12)$$

Die Element- und Ascheverteilungen werden mit der Gleichung 3.13 berechnet. Die Ausbeute  $Y_{x_2}$  wird durch das Verhältnis der Massenanteile in der HTC-Kohle  $\xi_{k,x_2}$  und der eingehenden Biomasse  $\xi_{bm,x_2}$  ausgedrückt. Der Index  $x_2$  steht für die relevanten Elemente  $C, H, N, S, O$  und die Asche ( $A$ ). Der Anteil der Elemente in der flüssigen Phase  $\xi_{DOM,x_2}$  wird als Differenz mit der Gleichung 3.14 berechnet.

$$Y_{x_2} = \frac{\xi_{k,x_2}}{\xi_{bm,x_2}} \quad (3.13)$$

$$\xi_{DOM,x_2} = \frac{m_{bm,tr} \cdot \xi_{bm,x_2} - m_{k,tr} \cdot \xi_{k,x_2} - m_g \cdot \xi_{g,x_2} - \Delta m_{H_2O,HTC} \cdot \xi_{H_2O,x_2}}{m_{DOM}} \quad (3.14)$$

Die Gasphase setzt sich aus den Molekülen  $CO_2$  und  $CO$  zusammen. Der  $CO_2$ -Anteil wird mit der Gleichung 3.15 direkt über den Massenanteil  $\xi_{CO_2}$  in der Gasphase berechnet, während der  $CO$ -Anteil den restlichen Anteil der Gasphase ausmacht. Zusätzlich wird vorausgesetzt, dass alle flüchtigen Komponenten, die während des Prozesses gasförmig vorliegen, nach Abkühlung als gelöste organische Substanzen in der flüssigen Phase auskondensieren.

$$\xi_{CO_2} = \frac{m_{CO_2}}{m_g} \quad (3.15)$$

Die in den Gleichungen 3.11 bis 3.15 beschriebenen Ausbeuten werden in Abhängigkeit zur Umsatzrate ( $f_g$ ) und damit abhängig von der Prozesstemperatur und Verweilzeit nach der Gleichung 3.16 berechnet. Die Koeffizienten  $a_4$  und  $a_5$  werden mit einer Regressionsanalyse empirisch bestimmt.

$$Y_x = a_4 \cdot f_g + a_5 \quad (3.16)$$

## 3.2 Reaktionsenthalpie

Die Reaktionsenthalpie ist nach dem Satz von Hess die Differenz der Summe der Bildungsenthalpien der eingehenden Stoffströme ( $\Delta H_{i,e}^f$ ) und ausgehenden Stoffströme ( $\Delta H_{i,p}^f$ ) der Reaktion und vom „Reaktionsweg“ unabhängig (Gleichung 3.17). Bei einer negativen Reaktionsenthalpie wird Energie abgegeben und das Reaktionsnetzwerk ist exotherm. Ist die Reaktionsenthalpie positiv, muss Energie aufgenommen werden und das Verhalten ist endotherm.

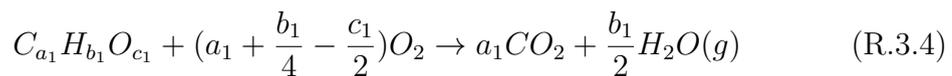
$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^n \Delta H_{i,p}^f - \sum_{i=1}^n \Delta H_{i,e}^f \quad (3.17)$$

Unter Standardbedingungen ( $T^\circ = 25\text{ °C}$ ,  $p^\circ = 100\text{ kPa}$ ) entspricht die Reaktionsenthalpie der Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^\circ$  und kann mit der Gleichung 3.18 durch die Differenz der Summe der Standardbildungsenthalpien der Edukte  $\Delta H_e^{f,\circ}$  und Produkte  $\Delta H_p^{f,\circ}$  bestimmt werden. Im weiteren Verlauf werden die Reaktionsenthalpien für die HTC für eine bessere Vergleichbarkeit unter Standardbedingungen berechnet.

$$\Delta H_R^\circ = \sum_{i=1}^n \nu_i \Delta H_{i,p}^{f,\circ} = \sum_{i=1}^n \Delta H_{i,p}^{f,\circ} - \sum_{i=1}^n \Delta H_{i,e}^{f,\circ} \quad (3.18)$$

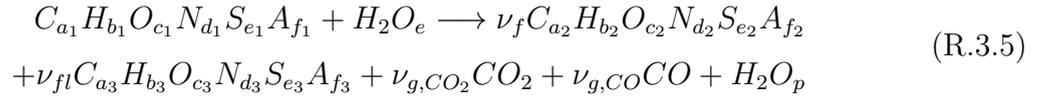
Die Berechnung der Reaktionsenthalpie setzt voraus, dass die Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte bekannt sind. Dies ist nur für die Gasphase mit Literaturdaten möglich. Für die Biomassen und die Produkte HTC-Kohle und Prozesswasser können die Bildungsenthalpien aufgrund der komplexen Zusammensetzung weder direkt berechnet, noch über Literaturdaten bestimmt werden. Daher bedarf es vereinfachter Annahmen, um die Bildungsenthalpien der HTC abzubilden. Es existieren bereits verschiedene Ansätze (Funke und Ziegler, 2010; Rebling, 2016; Yan et al., 2010; Cuvilas et al., 2015) in denen Reaktionsenthalpien berechnet oder experimentell bestimmt beziehungsweise verglichen werden.

Stark verallgemeinert wird die HTC durch die Summenreaktionen Dehydratisierung und Decarboxylierung nach der Gleichung R.3.3 beschrieben. In Funke und Ziegler (2010) wird durch die Analogie zur Verbrennungsenthalpie (Gleichung R.3.4) gezeigt, dass die HTC als unvollständige oder rückwärtige Verbrennung beschrieben werden kann und die Standardbildungsenthalpien über die Brennwerte beziehungsweise Heizwerte ausgedrückt werden können.



In der Gleichung R.3.3 wird jedoch vernachlässigt, dass ein Teil der Organik im Produkt als DOM in der flüssigen Phase vorliegt und die Gasphase neben dem Element  $CO_2$  aus reaktiven Gasen, wie  $CO$  oder  $CH_4$  besteht. Dies führt zu einer deutlichen Überschätzung der Reaktionsenthalpie. Rebling (2016) hat mit diesem Ansatz eine sechsfach höhere Reaktionswärme berechnet im Vergleich zu dem experimentell gemessenen Wert.

Um die Energiebilanz vollständig zu schließen, werden in dem Modell die stöchiometrischen Koeffizienten unter zusätzlicher Berücksichtigung der gelösten Organik und der gasförmigen  $CO$ -Menge in der Gleichung R.3.5 verwendet (1: Biomasse, 2: Kohle, 3: DOM).



Mit diesen Annahmen wird die Reaktionsenthalpie nach der Gleichung 3.19 in Abhängigkeit von den Heizwerten der Stoffströme berechnet.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{R,HTC}^{\circ} &= \sum_{i=1}^n m_{i,p} h_{i,p} - \sum_{i=1}^n m_{i,e} h_{i,e} \\
 &= m_k h_{u,k} + m_{DOM} h_{u,DOM} + m_{CO} h_{u,CO} + m_{CO_2} \overline{h_{u,CO_2}} + m_{p,H_2O} \overline{h_{u,p,H_2O}} \\
 &\quad - m_{bm} h_{u,bm} + m_{H_2O} \overline{h_{u,e,H_2O}} \quad (3.19)
 \end{aligned}$$

Für die Berechnung der Heizwerte wird für die feste und die flüssige Phase die allgemeine Formel nach Michel (1938) in der Gleichung 3.20 mit den Massenanteilen  $\xi$  der Elemente  $O$ ,  $H$ ,  $C$ ,  $S$  und  $N$  sowie dem Wasseranteil  $\xi_{H_2O}$  verwendet. Der Heizwert von  $CO$  wird über den Satz von Hess über die Veränderungen der Standardbildungsenthalpie berechnet.

$$h_u = -9,8324\xi_O + 124,265\xi_H + 34,016\xi_C + 19,079\xi_S + 6,276\xi_N - 2,2\xi_{H_2O} - 2,2 \cdot 9\xi_H \quad (3.20)$$

## 3.3 Bilanzmodell der hydrothermalen Karbonisierung

Für den hydrothermalen Prozess wird ein offenes, stationäres System angenommen.

**Massenbilanz:** Die Massenbilanz kann allgemein für einen beliebigen Bilanzraum mit der Gleichung 3.21 ausgedrückt werden (Epple et al., 2009).

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial \rho w_i}{\partial x_i} \quad (3.21)$$

In einem offenen, stationären System ist die Masse im Reaktor konstant, womit  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  wird. Damit kann die gesamte Massenbilanz für den Bilanzraum in Abbildung 3.1 mit der Gleichung 3.22 berechnet werden. Die eingehenden Ströme ( $e$ ) können zu Biomasse ( $bm$ ) und Wasser ( $H_2O$ ) sowie die ausgehenden Ströme ( $p$ ) zu der HTC-Kohle ( $k$ ), dem Prozesswasser ( $pw$ ) und der Gasphase ( $g$ ) zusammengefasst werden. In der Praxis liegen die HTC-Kohle und das Prozesswasser direkt hinter dem Reaktor als Suspension vor. Der Anteil vom Wasser in der HTC-Kohle und dem Prozesswasser wird über das Entwässerungsverhalten in der Separationseinheit vorgegeben. In Kapitel A.7.6.3 sind die relevanten Größen zur vollständigen Bilanzierung der Massenströme aufgeführt. Zusätzlich wird das Gleichungssystem abgebildet, mit dem die einzelnen Massen- und Elementenströme im Modell berechnet werden.

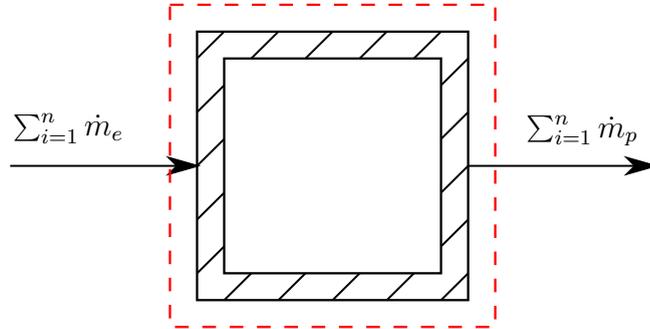


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Massenbilanz im Reaktor.

$$0 = \sum_{i=1}^n \dot{m}_p - \sum_{i=1}^n \dot{m}_e = (\dot{m}_k + \dot{m}_{pw} + \dot{m}_g) + \Delta \dot{m}_{H_2O, HTC} - (\dot{m}_{bm} + \dot{m}_{H_2O}) \quad (3.22)$$

**Energiebilanz:** Für ein offenes, stationäres System kann aus dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik die Energiebilanz in der Gleichung 3.23 hergeleitet werden. Dies geschieht unter Vernachlässigung der potentiellen und kinetischen Energien sowie der Druckverluste für den Bilanzraum aus Abbildung 3.2 (Güttel und Turek, 2021).

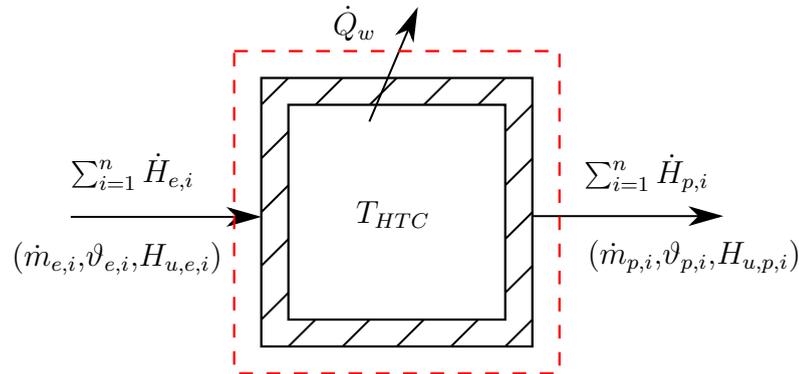


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Energiebilanz im Reaktor.

$$0 = \sum_{i=1}^n \dot{H}_{p,i} - \sum_{i=1}^n \dot{H}_{e,i} + \dot{Q}_w \quad (3.23)$$

Die Energie  $\dot{Q}_w$  bezeichnet den Wärmestrom zwischen dem Bilanzraum und der Umgebung. In der Energiebilanz wird zusätzlich berücksichtigt, dass durch das Reaktionsnetzwerk Wärme abgegeben beziehungsweise aufgenommen wird (Quelle/Senke).

Die Reaktionswärme kann bei isobaren Zustandsänderungen durch die Reaktionsenthalpie und damit die Differenz der Heizwerte ausgedrückt werden (Baehr und Kabelac, 2012). Damit wird der Enthalpiestrom  $\dot{H}_i$  mit der Gleichung 3.24 in Abhängigkeit von dem Massenstrom  $\dot{m}_i$ , der Wärmekapazität  $c_{p,i}$ , der relativen Temperatur  $\vartheta_i$  und dem Heizwert  $h_{u,i}$  berechnet.

$$\dot{H}_i = \dot{m}_i (c_{p,i}\vartheta_i + h_{u,i}) \quad (3.24)$$

---

## 4 Durchgeführte Versuche

Das in Kapitel 3 eingeführte Kinetikmodell basiert auf empirischen Daten, die experimentell erhoben wurden. Die experimentellen Untersuchungen wurden in zwei Reaktoren im Labor- und Technikumsmaßstab durchgeführt (Abbildung 4.1), deren Eigenschaften in Tabelle 4.1 zusammengefasst sind. Zusätzlich werden die Reaktoren in Kapitel A.1 näher erläutert.



Abbildung 4.1: Verwendete Reaktoren zur Durchführung der HTC-Versuche. Links: Laborreaktor, rechts: Technikumsanlage.

Tabelle 4.1: Charakteristische Daten der eingesetzten Reaktoren.

Reaktor	V	$T_{max}$	$p_{max}$
Laborreaktor	1 l	230 °C	35 bar
Technikumsanlage	2,3 m <sup>3</sup>	220 °C	29 bar

Als Einsatzstoffe wurden häuslicher Bioabfall (OFMSW) und dessen Gärsubstrat (Abbildung 4.2) untersucht. In Anhang A.1 werden die Biomassen näher definiert und die Methoden zur Probenentnahme aufgeführt. Die empirischen Daten der Laboruntersuchungen bilden die Grundlage für das Kinetikmodell. Zusätzlich wurden weitere Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt, um die Ergebnisse mit OFMSW als Einsatzstoff mit den Laborergebnissen zu vergleichen.

In Kapitel A.3 sind die Ergebnisse der Eingangsstoffe und Produkte aufgeführt. Die Auswertung erfolgt für die durchgeführten Versuche nach den folgenden Kriterien:



Abbildung 4.2: In den Versuchen eingesetzte Materialien. Links: Häuslicher Bioabfall, rechts: Gärsubstrat.

- **Inkohlungsdiagramm:** Das Inkohlungsdiagramm bewertet das Ausmaß der Karbonisierung. Ursprünglich wurde das Diagramm entwickelt, um den natürlichen Inkohlungspfad von Biomasse bis hin zu Anthrazit abzubilden. Die Dehydratisierung und die Decarboxylierung führen im HTC-Prozess zu einer erhöhten Abspaltung von Sauerstoff und Wasserstoff. Dadurch steigt der Kohlenstoffgehalt im Feststoff. Dieser Effekt wird im Inkohlungsdiagramm mit einem sinkenden  $\frac{H}{C}$ - und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnis verdeutlicht. Die  $\frac{H}{C}$  und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse der Eingangssubstrate sind von deren Anteilen an lignocellulärer Biomasse, Kohlenhydraten, Fetten und Proteinen abhängig. Durch die Analogie zum Inkohlungsprozess ist das Inkohlungsdiagramm ein bedeutsames Instrument, um den HTC-Prozess bewerten zu können.
- **Qualitative Bewertung:** Die qualitative Bewertung gibt den Einfluss der HTC auf die Zusammensetzung der Produkte an. Die Auswertung erfolgt in Abhängigkeit von der Umsatzrate und damit indirekt von der Temperatur und der Verweilzeit (siehe Kapitel 3). Bei der Zusammensetzung werden die Massenanteile der Elemente  $C$ ,  $H$ ,  $N$ ,  $S$  sowie der Aschegehalt betrachtet. In dem kinetischen Ansatz wurde für die Entwicklung der genannten Größen ein linearer Zusammenhang mit der Umsatzrate erwartet. Dies soll bei der Auswertung überprüft werden.

Neben der HTC-Kohle entstehen Prozesswasser und Prozessgas. Eine ganzheitliche Betrachtung des Prozesses erfordert eine qualitative Bewertung der Nebenprodukte, die nachfolgend durchgeführt wird.

- **Quantitative Bewertung:** Voraussetzung für den empirischen Modellansatz aus Kapitel 3 ist die Massen- und Stoffverteilung der Experimente. Innerhalb der quantitativen Bewertung werden die Massenverteilungen in Form von Ausbeuten auf die Produkte dargestellt.

Ergänzend werden bei den Laborversuchen die Stoffverteilungen der anorganischen Bestandteile betrachtet. Die Summe der anorganischen Bestandteile bilden im Modell den Aschegehalt. Die Bilanzierung der einzelnen anorganischen Bestandteile hat keinen direkten Einfluss auf den Modellansatz. Die Zusammensetzung gibt dennoch Rückschlüsse auf das brennstoffcharakteristische Verhalten der HTC-Kohlen. Zusätzlich wird die Nährstoffverteilung in der HTC dargestellt. Dies ist im Sinne der Kreislaufwirtschaft eine relevante Erkenntnis, jedoch kein weiterer Bestandteil der Arbeit und wird aus diesem Grund nicht weiter vertieft.

- **Energetische Bewertung:** Die Energiebilanzen sind Voraussetzung, um den Prozess unter energetischen Aspekten bewerten und vergleichen zu können. Die Bilanzen sind von den Enthalpieströmen der ein- und ausgehenden Stoffströme abhängig. Die Enthalpieströme können aus der Summe der sensiblen Wärme und der chemisch gebundenen Energie der einzelnen Ströme berechnet werden (Gleichung 3.24). In der Energiebilanz ist indirekt die Reaktionsenthalpie enthalten. Da diese eine bedeutsame Größe zur Beurteilung des Reaktionsnetzwerkes der HTC darstellt, wird die Reaktionsenthalpie gesondert betrachtet.

### 4.1 Ergebnisse und Auswertung im Labormaßstab

Im Labormaßstab wurden Versuche für Temperaturen von 180 °C bis 220 °C und Verweilzeiten zwischen 1 h und 10 h durchgeführt. Die Versuche mit OFMSW fanden ausschließlich mit einer Mischprobe statt. Bei den Versuchen mit den Gärsubstraten

wurden neben einer Mischprobe weitere Versuche mit Gärsubstraten aus spezifischen Monaten durchgeführt.

### 4.1.1 Inkohlungsdiagramme

In Abbildung 4.3 ist das Inkohlungsdiagramm für die Laborversuche dargestellt. Für alle Versuche nehmen die  $\frac{H}{C}$ - und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse ab. Zusätzlich hat durch den Vergärungsprozess bereits eine Verringerung der Verhältnisse stattgefunden. Dies deutet darauf hin, dass während der Vergärung vermehrt Wasserstoff und Sauerstoff in das Prozesswasser und das Biogas überführt werden (Stoberneck et al., 2021).

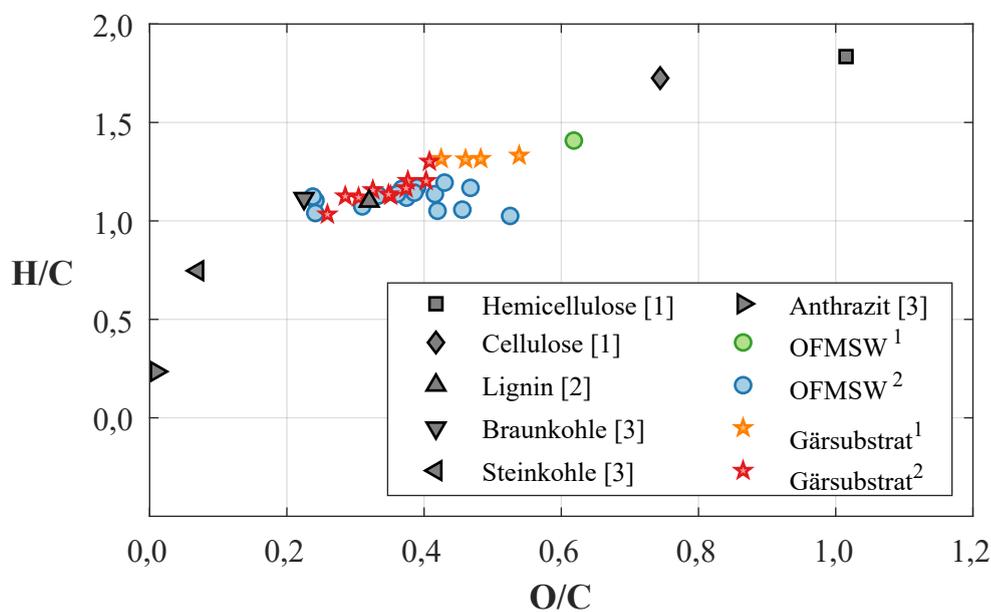


Abbildung 4.3: Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat aus OFMSW im Labormaßstab. [1]: (TNO, 2022), [2]: (Laszakovits und MacKay, 2022), [3]: (UBA, 2017b), <sup>1</sup>: Eingangsstoffe, <sup>2</sup>: HTC-Kohlen, HTC: Hydrothermale Karbonisierung.

Die  $\frac{H}{C}$ -Verhältnisse der HTC-Kohlen variieren für OFMSW zwischen 1,03 und 1,19 und die  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse zwischen 0,24 und 0,53. Bei den HTC-Kohlen aus dem Gärsubstrat werden  $\frac{H}{C}$ -Verhältnisse von 1,03 bis 1,21 und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse von 0,26 bis 0,40 erzielt. Steigende Prozessbedingungen (Temperaturen und Verweilzeiten) resultieren in geringeren  $\frac{H}{C}$ - und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnissen, wodurch der „Inkohlungsgrad“ zunimmt. Die HTC-Kohlen weisen für beide Eingangstoffe vergleichbare „Inkohlungsgrade“ auf. Da durch die Vergärung die Gärsubstrate bereits über geringere Verhältnisse verfügen, werden bei der HTC von OFMSW höhere Umsätze erzielt.

### 4.1.2 Qualitative Bewertung

In Abbildung 4.4 ist die Zusammensetzung der Eingangstoffe sowie die durchschnittlichen Zusammensetzungen der jeweiligen HTC-Kohlen dargestellt. In der Vorbehandlung des Gärsubstrates wird bereits ein Teil der Organik in Biogas umgewandelt. Zudem wird vor dem Gärprozess schlecht anaerob vergärbare Strukturmaterial mit geringem Aschegehalt aussortiert. Dies führt im Gärsubstrat zu einem höheren Ascheanteil verglichen mit OFMSW. Durch den HTC-Prozess steigen bei beiden Eingangsstoffen die Asche-, Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte in den HTC-Kohlen, während die Sauerstoff-, Wasserstoff- und Schwefelgehalte abnehmen (wf). In Abbildung 4.5 sind die Entwicklungen der Elementgehalte und des Aschegehaltes in Abhängigkeit von der Umsatzrate für die Mischproben von OFMSW und dem Gärsubstrat dargestellt.

**C, O:** Die organische Phase setzt sich bei den Biomassen hauptsächlich aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammen ( $\xi_{C+O} > 90$  Gew.-% (waf)). Bei der HTC werden durch die Hauptreaktionen Dehydratisierung und Decarboxylierung  $CO_2$  und  $H_2O$  abgespalten, wodurch der Sauerstoffgehalt abnimmt. Obwohl bei der HTC Kohlenstoff in die Gasphase und als gelöster Kohlenstoff in die flüssige Phase überführt wird, überwiegt die Abspaltung anderer Elemente. Dies führt zu einer Aufkonzentration des Kohlenstoffs im Feststoff, was durch die Bildung von Sekundärkoks durch Polyreaktionen verstärkt wird. Der Sekundärkoks verfügt über einen höheren Kohlenstoffgehalt als die Biomasse (Gao et al., 2019; Jung und Kruse, 2017). Der Koh-

**Massengehalt (wf) [Gew-%]**

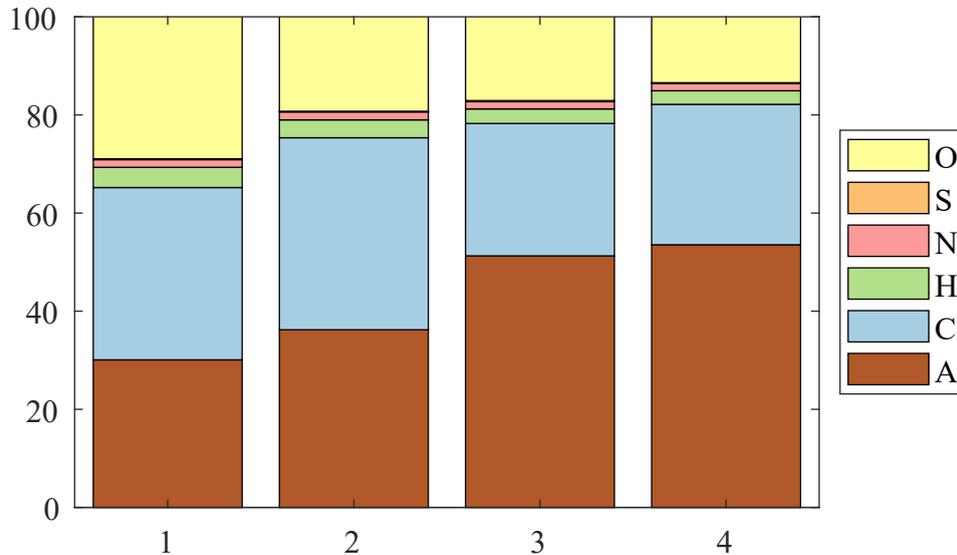


Abbildung 4.4: Durchschnittliche Zusammensetzung der Einsatzstoff und HTC-Kohlen. 1: Häuslicher Bioabfall (OFMSW), 2: HTC-Kohle aus OFMSW, 3: Gärsubstrat, 4: HTC-Kohle aus Gärsubstrat, A: Asche, HTC: Hydrothermale Karbonisierung.

lenstoffgehalt nimmt für OFMSW um  $\varnothing 22\%$  und für die Gärsubstrate um  $\varnothing 12\%$  zu. Der Sauerstoffgehalt sinkt für OFMSW um  $\varnothing 27\%$  und für die Gärsubstrate um  $\varnothing 19\%$ . Die Tendenzen verstärken sich mit steigenden Prozesstemperaturen und Verweilzeiten.

**H:** Der Wasserstoffgehalt beträgt für OFMSW und die Gärsubstrate  $\sim 6\%$ . Durch die Abspaltung von Wasser kann eine geringe Abnahme des Wasserstoffgehaltes erwartet werden (Blöhse, 2017). Für OFMSW nimmt der Gehalt in den HTC-Kohlen um  $\varnothing 3\%$  und für die Gärsubstrate um  $\varnothing 2\%$  ab. Für die Versuche mit OFMSW führt die HTC bei geringen Umsatzraten zu einer Abnahme des Wasserstoffgehaltes, der bei steigenden Prozessparametern zunimmt. Dies kann darauf hindeuten, dass bereits bei kurzen Umsatzraten vermehrt Wasserstoff (z.B. durch Dehydratisierung) abgespalten wird, während bei zunehmenden Umsatzraten die Abspaltung anderer Elemente (z.B. Sauerstoff) überwiegt. Zusätzlich können Polyreaktionen zu einer Anlagerung von flüssigem Wasserstoff an der HTC-Kohle führen. In den Versu-

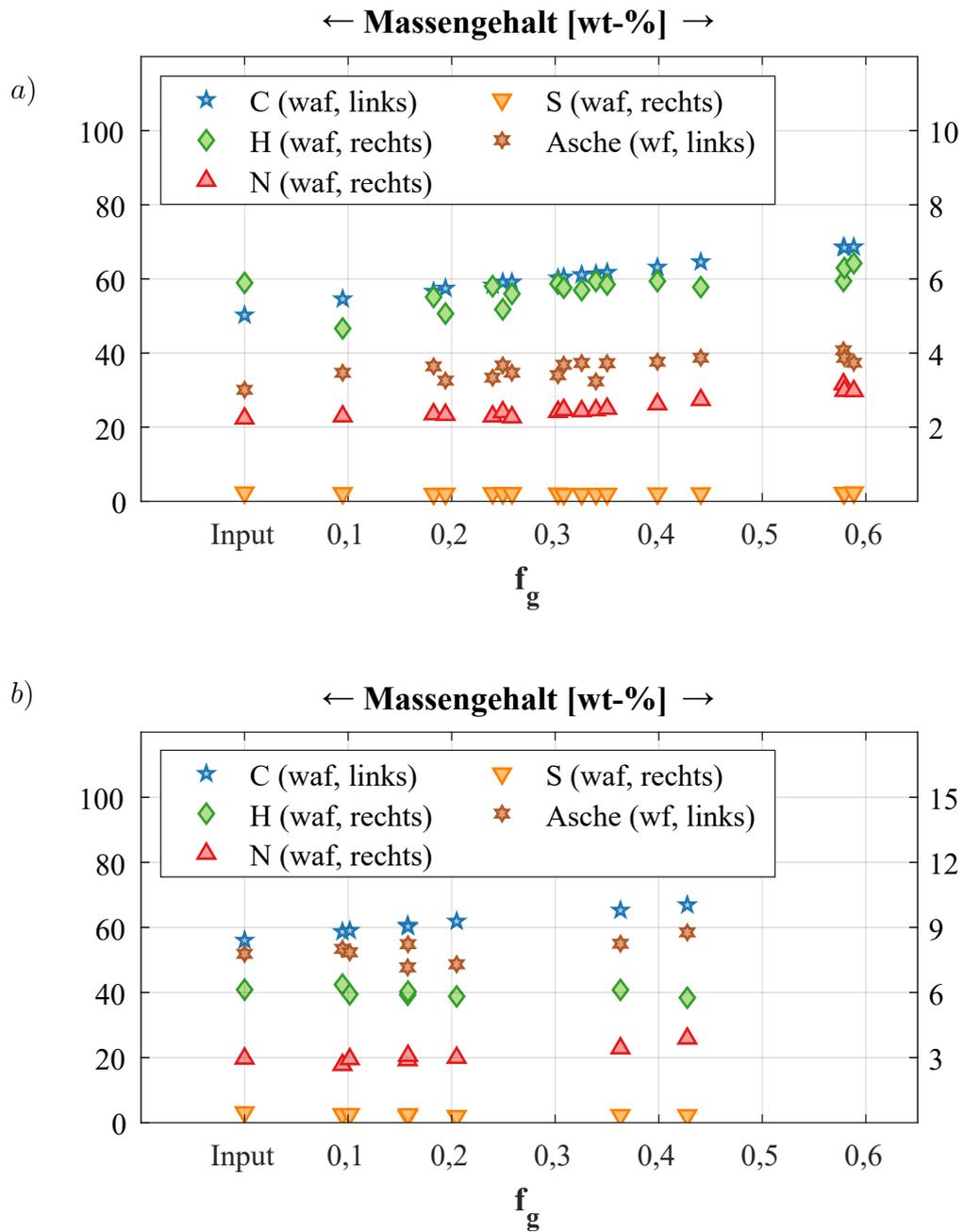


Abbildung 4.5: Entwicklung der organischen Zusammensetzung und des Aschegehalts in Abhängigkeit von der Umsatzrate für die Laborversuche. a) Häuslicher Bioabfall als Einsatzstoff, b) Gärsubstrat als Einsatzstoff.

chen mit Gärsubstrat nimmt der Wasserstoffgehalt mit zunehmenden Umsatzraten geringfügig ab.

**N, S:** Der Stickstoffgehalt beträgt in den Mischproben  $\xi_{N,OFMSW} = 2,2$  Gew.-% und  $\xi_{N,GS} = 3,0$  Gew.-%. Die Stickstoffgehalte nehmen bei beiden Einsatzstoffen in den HTC-Kohlen zu ( $\varnothing 14$  % mit OFMSW und  $\varnothing 6$  % mit Gärsubstrat als Einsatzstoff). Mit zunehmenden Umsatzraten werden höhere Stickstoffgehalte erzielt. Schwefel liegt im Feststoff in geringen Konzentrationen vor  $\xi_S < 0,25$  %. Durch die hydrothermale Behandlung nimmt der Gehalt um  $\varnothing 10$  % beim OFMSW und um  $\varnothing 24$  % beim Gärsubstrat ab.

**Aschegehalt:** Der Aschegehalt nimmt für die HTC-Kohlen aus OFMSW um  $\varnothing 20$  % und aus den Gärsubstraten um  $\varnothing 4$  % zu. Die Entwicklung des Aschegehaltes gibt Auskunft über den Anteil der Asche, der in Relation zu der Organik ins Prozesswasser überführt wird. Die steigenden Aschegehalte lassen darauf schließen, dass ein verhältnismäßig größerer Anteil der Organik als gelöste organische Substanzen im Prozesswasser vorliegen. Die größere Zunahme des Ascheanteils bei der Behandlung von OFMSW kann darauf zurückgeführt werden, dass entweder mehr Organik ins Prozesswasser überführt oder vermehrt lösliche Aschekomponenten des Gärsubstrates nach der HTC flüssig vorliegen. Letzteres kann damit begründet werden, dass durch den Gärprozess bereits gelöste Mineralien im Wasseranteil des Gärsubstrates vorliegen können. Der Gärsubstrat wird für die Analytik getrocknet, wodurch die gelösten Mineralien ausfallen und im Gärsubstrat mit bilanziert werden.

Die Aschegehalte steigen in beiden Einsatzstoffen mit zunehmender Umsatzrate. Eine Ausnahme bilden die Versuche  $GR_{m,3}$  und  $GR_{m,6}$ , die vergleichsweise geringe Aschegehalte in der HTC-Kohle aufweisen. Beide Versuche wurden mit der gleichen Unterprobe durchgeführt. Wie oben beschrieben wurden die Proben intensiv homogenisiert. Da das Gärsubstrat eine klebrige Konsistenz besitzt, können mögliche Ursachen in einer Agglomeration von löslichen Mineralien oder einer abweichenden Zusammensetzung des Eingangsmaterials liegen. Bei der organischen Zusammensetzung werden keine Abweichungen bei den Proben beobachtet.

Die Entwicklung der Massenanteile der Elemente und der Asche weisen in den meisten Fällen lineare Tendenzen in Abhängigkeit von der Umsatzrate auf, was die in Kapitel 3 getroffenen Annahmen bestätigt. Die Auswertung dieser Annahme erfolgt in Kapitel 5.

**Nebenprodukte:** Neben der HTC-Kohle entstehen während der HTC die Nebenprodukte Prozesswasser und Prozessgas. Für eine vollständige Bewertung des Prozesses und, um die HTC stofflich und energetisch quantifizieren zu können, ist die Kenntnis deren Zusammensetzungen unerlässlich.

**Prozesswasser:** Für die Charakterisierung der Prozesswasser wurden die in Tabelle 4.2 dargestellten Parameter bestimmt. Die Ergebnisse sind als Bandbreiten für die Versuche der jeweiligen Einsatzstoffe dargestellt. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben liegt der pH-Wert beim HTC Prozess durch die Dehydratisierung und Bildung von organischen Säuren meistens im sauren Bereich. Die Versuche mit OFMSW als Einsatzstoff bestätigen diese Annahme ( $\text{pH}_{\text{OFMSW}} = 4,6$ ). Der pH-Wert von der HTC mit Gärsubstrat ist mit  $>7$  für alle Prozessbedingungen basisch, was mit einem erhöhten Anteil von puffernden Substanzen aus der anaeroben Vorbehandlung und der hohen Menge an freigesetztem Ammoniak (Tabelle 4.2) begründet werden kann (Stobernack et al., 2021; Blöhse, 2017; Kaltschmitt et al., 2016). Ein hoher pH-Wert hemmt vor allem die säurekatalysierte Hydrolyse und führt damit zu einem geringeren Umsatz. Die Leitfähigkeiten der Versuche liegen mit  $\varnothing 12,0 \text{ mS cm}^{-1}$  (OFMSW) und  $\varnothing 13,6 \text{ mS cm}^{-1}$  (Gärsubstrat) auf einem vergleichbaren Niveau und im charakteristischen Bereich von Industrierwässern (Ramke et al., 2010).

Der CSB-Gehalt stellt die Summe aller auf chemischem Weg oxidierbaren Substanzen für den maximalen erforderlichen Sauerstoffbedarf zur Oxidation der Kohlenstoffverbindungen dar, während der TOC-Gehalt die Masse des gesamten organischen Kohlenstoffs angibt (Stock und Furtmann, 1999). Die CSB-Werte betragen beim Prozesswasser aus dem OFMSW und den Gärsubstraten  $\varnothing 31,2 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$  sowie  $\varnothing 20,5 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ . Die geringeren CSB-Gehalte im Gärsubstrat deuten darauf hin, dass weniger Organik in das Prozesswasser überführt wird. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen aus dem Inkohlungsdiagramm, dass die Umsätze bei den Gärsubstraten geringer sind. Die TOC-Gehalte sind  $\text{TOC}_{\text{OFMSW}} = \varnothing 13,5 \text{ g l}^{-1}$  und

Tabelle 4.2: Zusammensetzung der Prozesswasser aus der hydrothermalen Karbonisierung mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat im Labormaßstab. <sup>1</sup>: Werte liegen unter der Nachweisgrenze.

Versuch			OFMSW	Gärsubstrat
	Parameter	Einheit	Bereiche	
pH-Wert	<i>pH</i>	–	4,1-5,0	7,0-8,0
el. Leitfähigkeit	<i>LF</i>	mS cm <sup>-1</sup>	8,8-12,0	10,6-18,9
chem. Sauerstoffbedarf	<i>CSB</i>	g O <sub>2</sub> l <sup>-1</sup>	19,4-37,6	16,5-23,9
org. Kohlenstoff	<i>TOC</i>	g l <sup>-1</sup>	7,3-17,9	6,1-9,2
anorg. Kohlenstoff	<i>TIC</i>	mg l <sup>-1</sup>	14,3-23,9	62,6-522
Stickstoff (Gesamt)	<i>TKN</i>	g l <sup>-1</sup>	0,7-1,7	1,6-2,9
Nitrat-Stickstoff	<i>NO<sub>3</sub>-N</i>	mg l <sup>-1</sup>	0,5-1,8	0,00 <sup>1</sup> -0,2
Nitrit-Stickstoff	<i>NO<sub>2</sub>-N</i>	mg l <sup>-1</sup>	2,7-4,1	1,2-1,7
Ammonium-Stickstoff	<i>NH<sub>4</sub>-N</i>	g l <sup>-1</sup>	0,2-0,3	0,9-1,1

$\phi\text{TOC}_{GS} = \phi 7,7 \text{ g l}^{-1}$ . Die niedrigen CSB/TOC-Relationen lassen auf einen hohen Sauerstoff-Gehalt in den Molekülen schließen (Ramke et al., 2010). Der Kohlenstoff liegt fast ausschließlich organisch gebunden vor ( $\text{TOC} \gg \text{TIC}$ ). Der gesamte Stickstoffanteil beträgt in den Versuchen mit OFMSW  $\phi 1,2 \text{ g l}^{-1}$  und mit Gärsubstrat  $\phi 2,1 \text{ g l}^{-1}$  im Prozesswasser. Der anorganische Stickstoffanteil setzt sich hauptsächlich aus Nitrat-, Nitrit- und Ammonium-Stickstoff zusammen (Quicker und Weber, 2016), wobei der Ammonium-Stickstoff den größten Anteil ausmacht  $>95\%$ . Insgesamt werden bei den Prozesswassern aus den Gärsubstraten ein größerer Anteil an Stickstoff in das Prozesswasser überführt. Dies resultiert insbesondere in höheren Ammoniumkonzentrationen.

**Gasphase:** Abbildung 4.6 zeigt die Zusammensetzung der Gasphasen aus den Laborversuchen. Für die Zusammensetzung wurden die Elemente Kohlenstoffdioxid  $\text{CO}_2$ , Kohlenstoffmonoxid  $\text{CO}$ , Wasserstoff  $\text{H}_2$ , Methan  $\text{CH}_4$  und Schwefelwasserstoff  $\text{H}_2\text{S}$  bestimmt. Durch die Luftatmosphäre im Reaktor vor Versuchsbeginn, besteht die Gasphase zusätzlich aus den Elementen Sauerstoff und Stickstoff, die herausgerechnet werden. Die Gasphase besteht größtenteils aus dem Molekül  $\text{CO}_2$  und in geringen Mengen aus  $\text{CO}$ . Die Anteile reichen in den OFMSW-Versuchen von 96,0 Vol.-% bis 99,3 Vol.-% und für die Versuche mit Gärsubstrat von 96,3 Vol.-% bis 99,4 Vol.-%. Der  $\text{CO}$ -Anteil liegt in der Gasphase mit OFMSW als Einsatzstoff zwischen 0,3 Vol.-% und 3,4 Vol.-% und mit Gärsubstrat zwischen 0,2 Vol.-% und

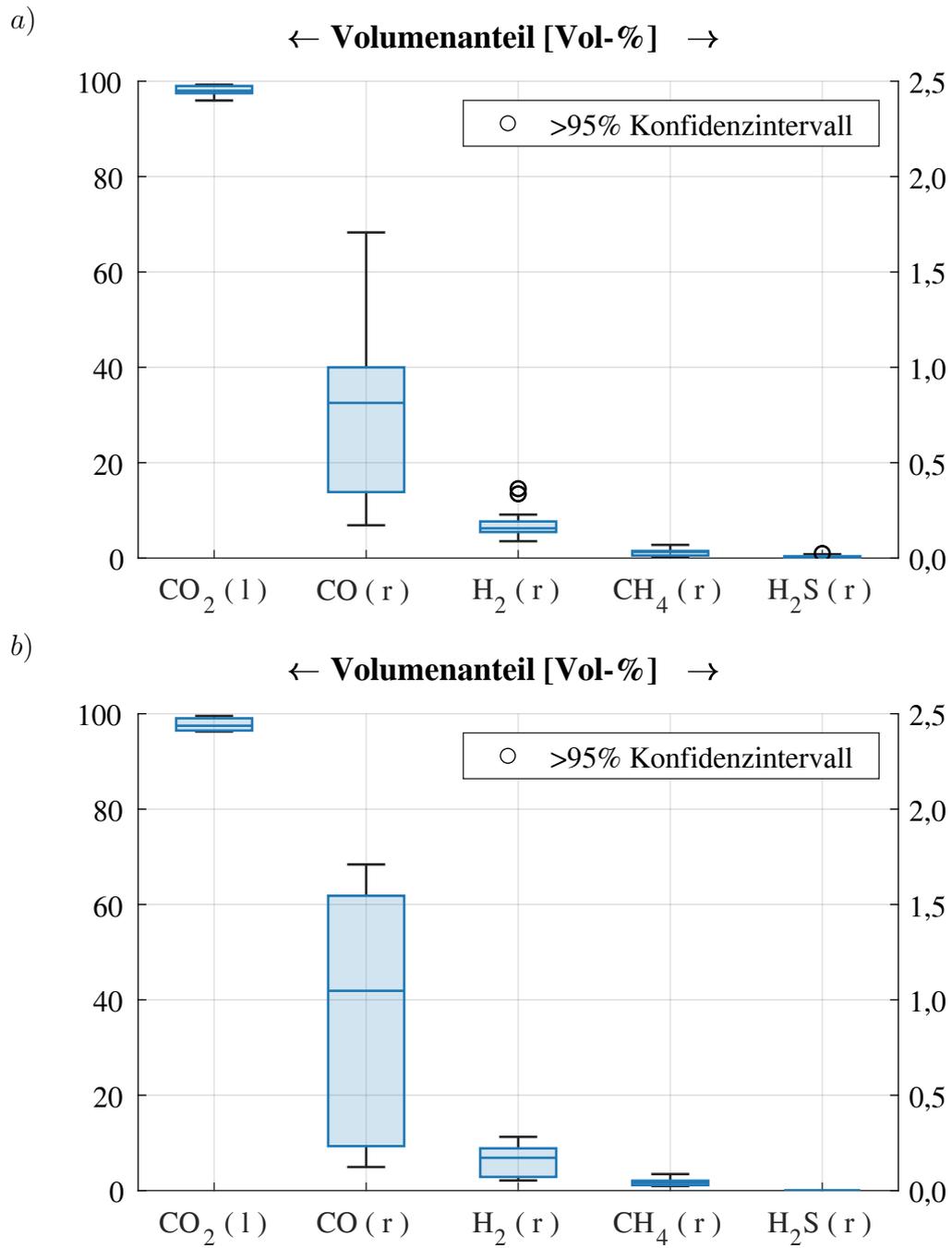


Abbildung 4.6: Zusammensetzung der Gasphase für die HTC-Versuche von (a) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und (b) Gärsubstrat im Labormaßstab. (l): links, (r): rechts, HTC: Hydrothermale Karbonisierung.

3,4 Vol.-%. Bei einer zunehmenden Reaktionsintensität sinkt der  $CO_2$ -Gehalt, während der  $CO$ -Gehalt steigt. Neben  $CO_2$  und  $CO$  konnten Spuren von Wasserstoff ( $x_{H_2,OFMSW} = 0,4$  Vol.-%,  $x_{H_2,GR} = 0,3$  Vol.-%) und Methan ( $x_{CH_4,OFMSW} = 0,06$  Vol.-%,  $x_{CH_4,GR} = 0,08$  Vol.-%) nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde in den OFMSW-Versuchen Schwefelwasserstoff  $x_{H_2S,OFMSW} < 0,05$  Vol.-% gemessen. Die Gasphase wurde mit der bekannten Zusammensetzung anhand einer numerischen Methode nach Rebling (2016) quantifiziert (Anhang A.2.3). Die berechneten Gasmengen reichen beim OFMSW von  $401\text{ kg}^{-1}$  bis  $1501\text{ kg}^{-1}$  und beim Gärsubstrat von  $201\text{ kg}^{-1}$  bis  $401\text{ kg}^{-1}$ , bezogen auf die Trockenmasse vom Eingangssubstrat. Bei steigenden Reaktionsbedingungen nimmt die Menge der produzierten Gasphase zu.

Während der HTC entsteht  $CO_2$ , welches gut in Wasser löslich ist. Dies wurde bereits anderweitig diskutiert (Stemann, 2013; Greve, 21.09.2016). Eine genaue Quantifizierung der gelösten Gasmenge ist jedoch schwierig. In Stemann (2013) wird beispielsweise für einen Partialdruck von  $p_{CO_2} = 0,9$  MPa nach dem Entspannungsvorgang in reinem angesäuerten Wasser eine Menge von  $1,32\text{ g CO}_2\text{ l}^{-1}$  berechnet. Dies hätte für die Versuche mit OFMSW beispielsweise die Konsequenz, dass die  $CO_2$ -Menge in der Gasphase um  $\sim 7$  Gew.-% unterschätzt würde. Des Weiteren wurden die Versuche in einer Luftatmosphäre durchgeführt. Dadurch besteht die Möglichkeit, dass Sauerstoff aus der Umgebungsluft an den Reaktionen teilgenommen hat und in die flüssige oder feste Phase übergegangen ist. Die Sauerstoffmenge in der Luft beträgt allerdings  $< 1$  Gew.-% der gesamten zugeführten Masse an Sauerstoff durch die Biomasse. Eine Überführung von Stickstoff aus der Biomasse in die Gasphase ist währenddessen nicht zu erwarten (Quicker und Weber, 2016). Da die Gasphase zusätzlich mit  $< 2$  Gew.-% nur einen geringen Einfluss auf die Massenbilanz besitzt, wird die Methodik als hinreichend genau angenommen.

### 4.1.3 Quantitative Bewertung

Abbildung 4.7 gibt einen Überblick über die durchschnittliche Massenverteilung der Einsatzstoffe während der HTC. Bei beiden Eingangsstoffen wurden Trockengehalte

#### 4. Durchgeführte Versuche

von 15 Gew.-% im Reaktor eingestellt. Insgesamt liegen die durchschnittlichen Massenausbeuten bei 63 Gew.-% für beide Einsatzstoffe, wodurch 16% der Eingangsmassen als HTC-Kohle vorliegen. Hierbei wird davon ausgegangen, dass die HTC-Kohle auf einen Trockengehalt von 60 Gew.-% getrocknet wird. Bei OFMSW als Einsatzstoff liegen durchschnittlich 1,3 Gew.-% und beim Gärsubstrat 0,9 Gew.-% der Gesamtmasse nach den Versuchen gasförmig vor. Dadurch liegt der Anteil an gelösten Substanzen für OFMSW als Einsatzstoff mit  $DM = 5,1$  Gew.-% unter dem Anteil für das Gärsubstrat mit  $DM = 5,6$  Gew.-%.

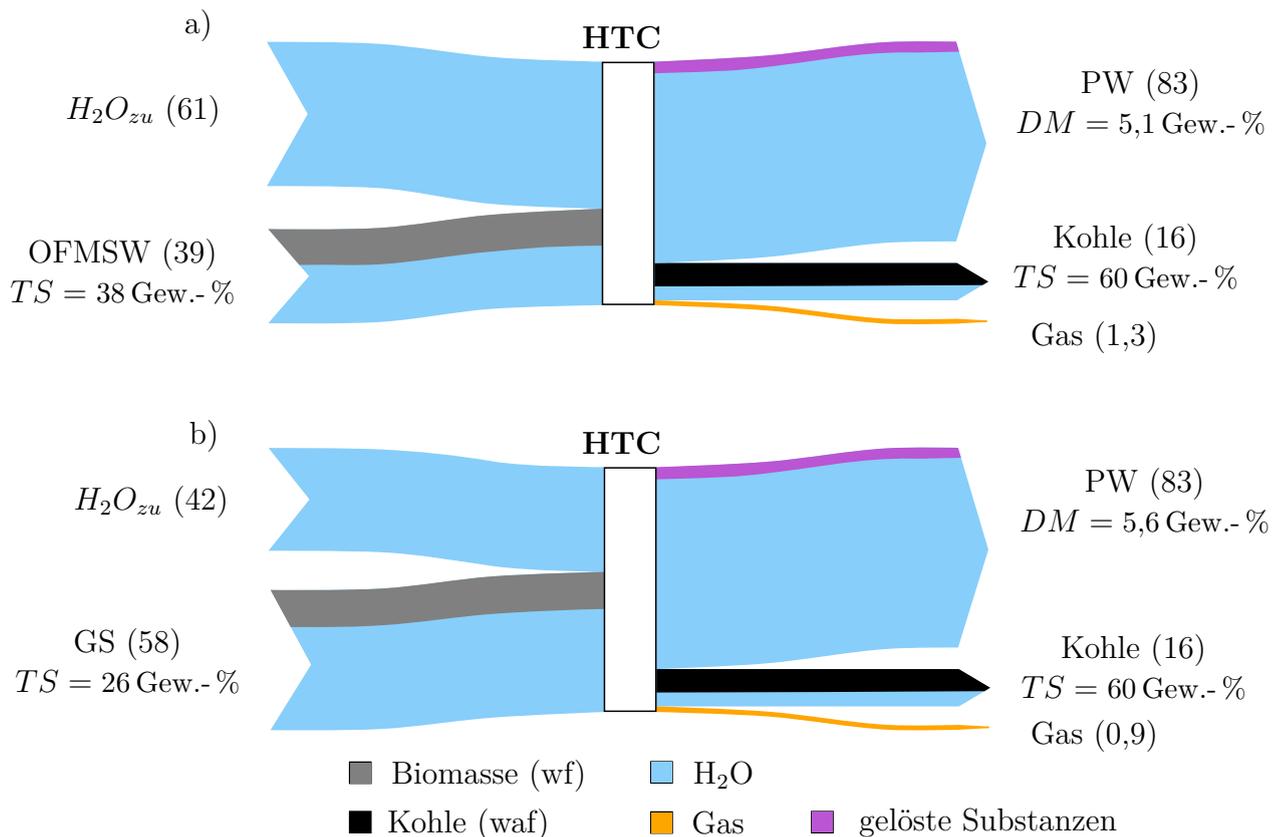


Abbildung 4.7: Massenbilanz der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab. a): Häuslicher Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff, b): Gärsubstrat (GS) als Eingangsstoff. Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Massenanteil in Gew.-%. PW: Prozesswasser, DM: Anteil der gelösten Substanzen, TS: Massenanteil der Trockensubstanz. DMC: Massenanteil der gelösten Substanzen.

Die Ergebnisse der Massen- und Stoffbilanzen werden für die Ausbeuten der gesamten trockenen Biomasse sowie der Elemente  $C$ ,  $H$ ,  $N$ ,  $S$  und der Menge an Asche ( $A$ ) dargestellt (Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9). Die Ausbeuten der trockenen Biomasse und des Kohlenstoffs sind auf die Produkte Kohle, Prozesswasser und Prozessgas dargestellt. Die Anteile liegen im Prozesswasser als gelöste Substanzen (DM) und in der Gasphase gasförmig vor. Bei den Ausbeuten für die trockene Biomasse und der Kohlenstoffausbeute werden ebenfalls die Verteilungen auf die Produkte Kohle, Gas und Prozesswasser (PW) betrachtet. Da neben dem Sauerstoff die weiteren Elemente höchstens im Spurenbereich in der Gasphase vorliegen und sich die Mineralik nur auf den Feststoff und die Flüssigphase aufteilt, wird bei den Elementen  $H$ ,  $N$ ,  $S$  und der Asche nur die Ausbeuten in der HTC-Kohle betrachtet.

Der Anteil der trockenen Biomasse, der nach dem Versuch gelöst im Prozesswasser vorliegt, wird als Differenzrechnung berechnet. Für den Kohlenstoffgehalt im Prozesswasser wird der TC-Gehalt auf den Anteil des Prozesswassers bezogen. Dieser entspricht der Differenz aus der Gesamtmasse und den Produkten HTC-Kohle (wf) sowie der Gasphase.

**Massenbilanz des Feststoffes der Biomasse:** Bei der Massenbilanz der trockenen Biomasse spielen zwei Faktoren eine Rolle. Zum einen nimmt der organische Anteil des Feststoffgehaltes der Biomasse durch Zersetzungsreaktion zu flüssigen und gasförmigen Zwischenprodukten ab. Zusätzlich können lösliche Fraktionen der mineralischen Phase in die Flüssigphase übergehen. Dagegen führen Polyreaktionen und Aromatisierung zur Bildung und zum Erhalt der festen Phase. Bei den HTC-Versuchen verbleibt der überwiegende Anteil der festen Biomasse in der HTC-Kohle ( $\sim 48$  Gew.-% bis  $81$  Gew.-%), während ein geringer Anteil ( $\sim 5$  Gew.-% bis  $\sim 15$  Gew.-%), hauptsächlich als  $CO_2$ , in der Gasphase vorliegt. Der restliche Anteil wird als gelöste organische Substanzen oder in Form von Wasser in die flüssige Phase überführt. Eine Zunahme der Prozessparameter führt zu einer weiteren Abspaltung der trockenen Biomasse und zu steigenden Ausbeuten in der Gasphase sowie der Flüssigphase. Während die Feststoffausbeute in der HTC-Kohle bei beiden Einsatzstoffen in einer vergleichbaren Größenordnung vorliegen, ist die Gasausbeute bei der HTC vom Gärsubstrat geringer. Der Grund kann in dem höheren Aschegehalt vom Gärsubstrat liegen, wodurch bei gleicher Gesamtmasse ein geringerer Anteil an

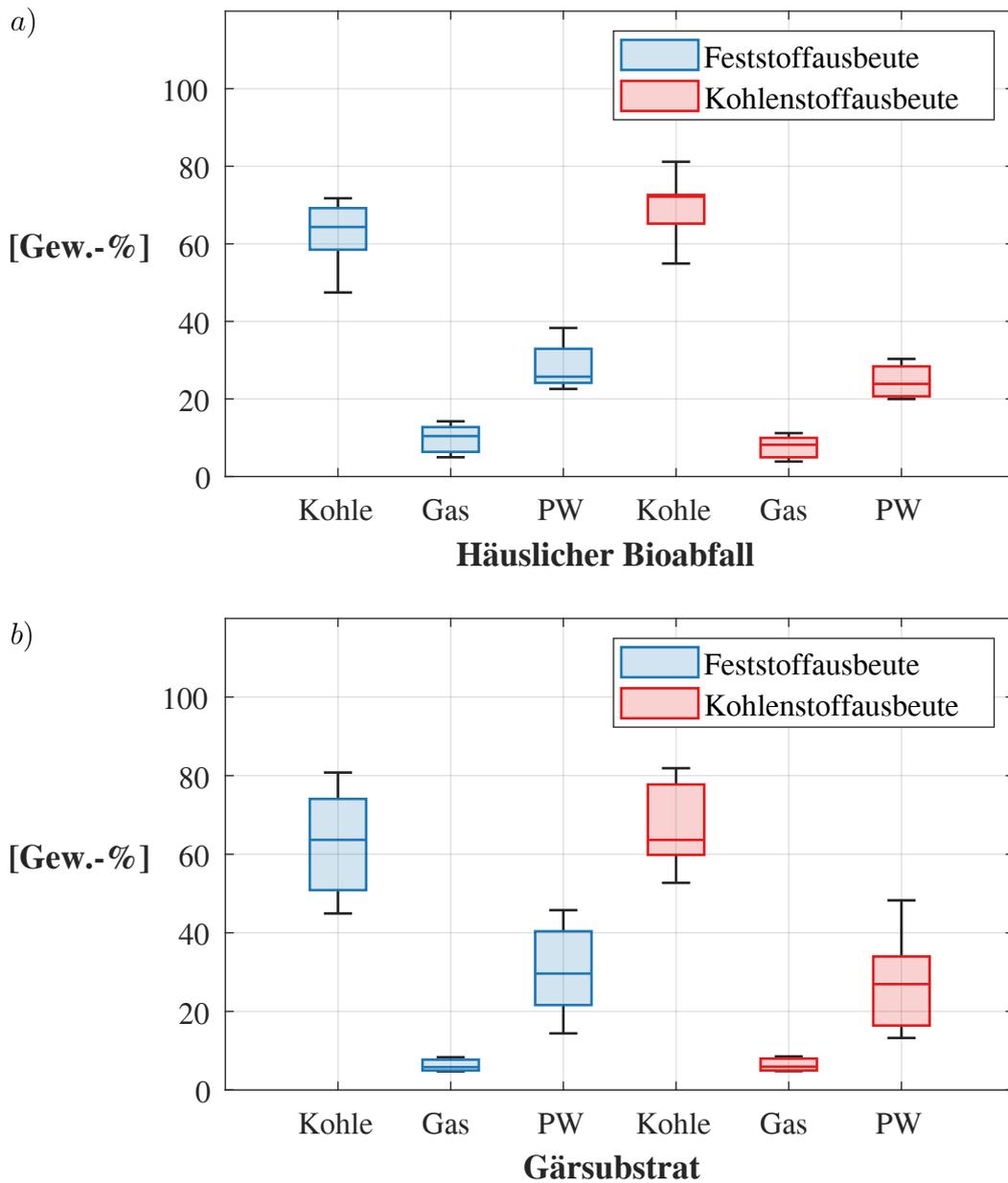


Abbildung 4.8: Ergebnisse der Feststoffausbeuten und Kohlenstoffausbeuten bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) für a) häuslichen Bioabfall (OFMSW) und b) Gärsubstrat als Eingangsstoff. Feststoffausbeute in  $\frac{\dot{m}_{HTC-Kohle}}{\dot{m}_{Biomasse}}$  (wf), Kohlenstoffausbeute in  $\frac{\dot{m}_{C,HTC-Kohle}}{\dot{m}_{C,Biomasse}}$ .

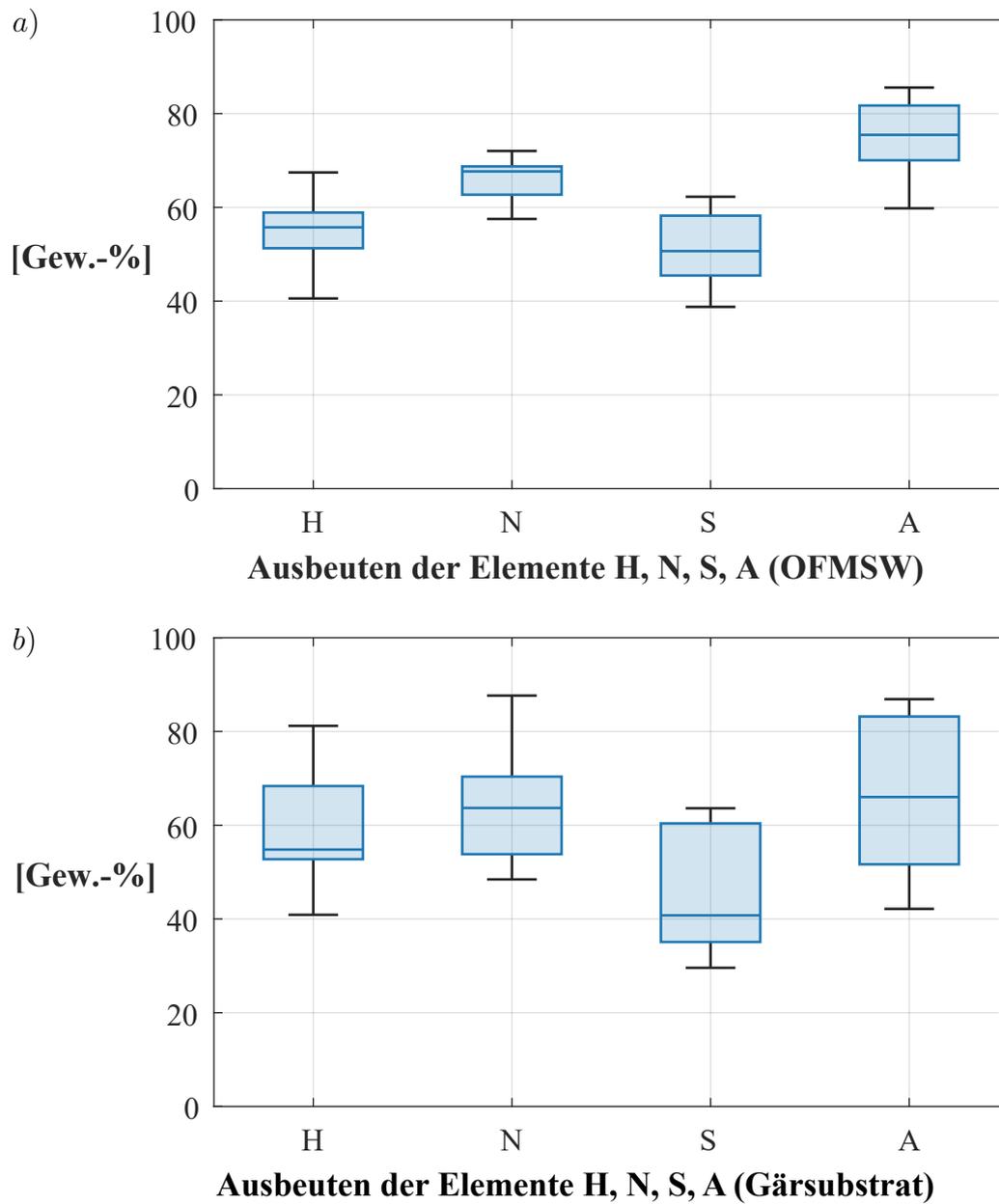


Abbildung 4.9: Ergebnisse der Ausbeuten von den Elementen  $i = H, N$  und  $S$  sowie der Ascheausbeute ( $i = A$ ) bei der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von a) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und b) Gärsubstrat in  $\frac{\dot{m}_{i,HTC-Kohle}}{\dot{m}_{i,Biomasse}}$  (wf).

Organik am Reaktionsnetzwerk beteiligt ist. Zusätzlich kann der neutrale pH-Wert Zersetzungsreaktionen, die zur Gasbildung führen, hemmen.

**Kohlenstoffbilanz:** Der Kohlenstoff verbleibt überwiegend in der HTC-Kohle (53 bis 82 Gew.-%). Die geringste Menge (<12 Gew.-%) wird in die Gasphase überführt, während der restliche Anteil als gelöster Kohlenstoff im Prozesswasser vorliegt. Da die Kohlenstoffausbeute in der Kohle über der Feststoffausbeute liegt, kommt es zu einer Konzentration des Kohlenstoffs in der HTC-Kohle. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 4.1.2 im Zusammenhang mit dem Kohlenstoffgehalt dargestellt. Bei steigenden Reaktionsbedingungen nimmt die Ausbeute an Kohlenstoff in den Nebenprodukten zu.

**Wasserstoffbilanz:** Bei der Wasserstoffbilanz müssen für die Bewertung der Ergebnisse mehrere Aspekte berücksichtigt werden. Die Gesamtbilanzierung bezieht sich hierbei auf die Trockenmassen. Dies berücksichtigt nicht, dass Wasserstoff zusätzlich durch die Zugabe von Wasser und dem Wasseranteil in der Biomasse dem System zugeführt wird. Da Wasser an den Reaktionsmechanismen teilnimmt, zeigt die durchgeführte Analyse nur, welche Massen an Wasserstoff in der festen und gasförmigen Phase vorliegen. Dies kann nicht qualitativ bewerten, ob der gelöste Wasserstoff als Wasser oder eingebunden als DOM vorliegt. Weitere Diskussionen zur Wasserbilanz wurden bereits in Kapitel 3 geführt. Die Menge an Wasserstoff, die in Form von  $H_2$ ,  $CH_4$  und  $H_2S$  in die Gasphase überführt wird, beträgt <0,05 Gew.-% bezogen auf die Masse an Wasserstoff in der Biomasse (waf) und wird nicht weiter berücksichtigt. Die Massenausbeuten von Wasserstoff liegen bei den HTC-Kohlen zwischen 40 Gew.-% und 80 Gew.-%. Dadurch überwiegt die Abspaltung von Wasserstoff. Steigende Umsatzraten führen bei beiden Einsatzstoffen zu einer Abnahme der Wasserstoffausbeute in der HTC-Kohle.

**Stickstoffbilanz:** Stickstoff liegt nach der HTC überwiegend in der HTC-Kohle vor (52 Gew.-% bis 88 Gew.-%). Mit Bezug auf die Umsatzrate nehmen die Stickstoffausbeuten in den HTC-Kohlen für beide Einsatzstoffe ab. Diese Effekte sind in den Versuchen mit Gärsubstrat deutlicher.

**Schwefelbilanz:** Die Schwefelausbeuten nehmen für beide Einsatzstoffe mit zunehmenden Umsatzraten kontinuierlich ab und reichen für OFMSW von 40 Gew.-% bis 60 Gew.-% und für Gärsubstrat von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%. Der restliche Anteil liegt in gelöster Form im PW vor. In den Versuchen mit OFMSW wurde zusätzlich Schwefelwasserstoff  $H_2S$  im Spurenbereich nachgewiesen, was in Schwefelausbeuten <1 Gew.-% in der Gasphase resultiert.

**Aschebilanz:** Die anorganischen Verbindungen, die in Summe die Masse der Asche ergeben, bleiben größtenteils in der festen Phase und finden sich in der HTC-Kohle wieder. Eine Erhöhung der Reaktionsbedingungen führt grundsätzlich zu einer Abnahme der Ascheausbeuten. Im Vergleich der Einsatzstoffe werden bei den Versuchen mit OFMSW höhere Ascheausbeuten, als beim Gärsubstrat erzielt. Dies kann auf die geringere Zunahme des Aschegehaltes bei der HTC von Gärsubstrat zurückgeführt werden.

**Bilanzierung der anorganischen Bestandteile:** Bisher wurden die anorganischen Bestandteile als Asche zusammengefasst. In diesem Kapitel wird die Zusammensetzung der Asche und die Verteilung der Bestandteile auf die Produkte der HTC betrachtet. Dabei liegt der Fokus auf den Nährstoffen und Schwermetallen sowie deren Verteilungen. Beides sind relevante Einflussgrößen bei der energetischen (Kapitel 4.1.5) und stofflichen Verwertung. Zudem hat die Verteilung der anorganischen Bestandteile auf die Produkte einen Einfluss auf die ökologische Betrachtung des Prozesses und auf die weitere Behandlung der Produkte. In Tabelle A.4 sind die Massenanteile ausgewählter Nährstoffe und Metalle aufgeführt. Bei den meisten Werten liegt der Anteil im Gärsubstrat über den Anteilen im OFMSW. Dies kann damit begründet werden, dass durch die anaerobe Behandlung der Aschegehalt bei dem Gärsubstrat mit 51,8 Gew.-% über dem Gehalt von OFMSW 30,0 Gew.-% liegt. Zwar kann die Trockenvergärung bereits zu einer Überführung von löslichen Komponenten, wie Chlor oder Kalium in die flüssige Phase führen, allerdings wird das Gärsubstrat mit einem Trockengehalt von  $\sim 26$  Gew.-% in den HTC-Prozess gegeben, wodurch die im Wasser gelösten Komponenten mit auf der Eingangsseite des Gärsubstrats bilanziert werden.

#### 4. Durchgeführte Versuche

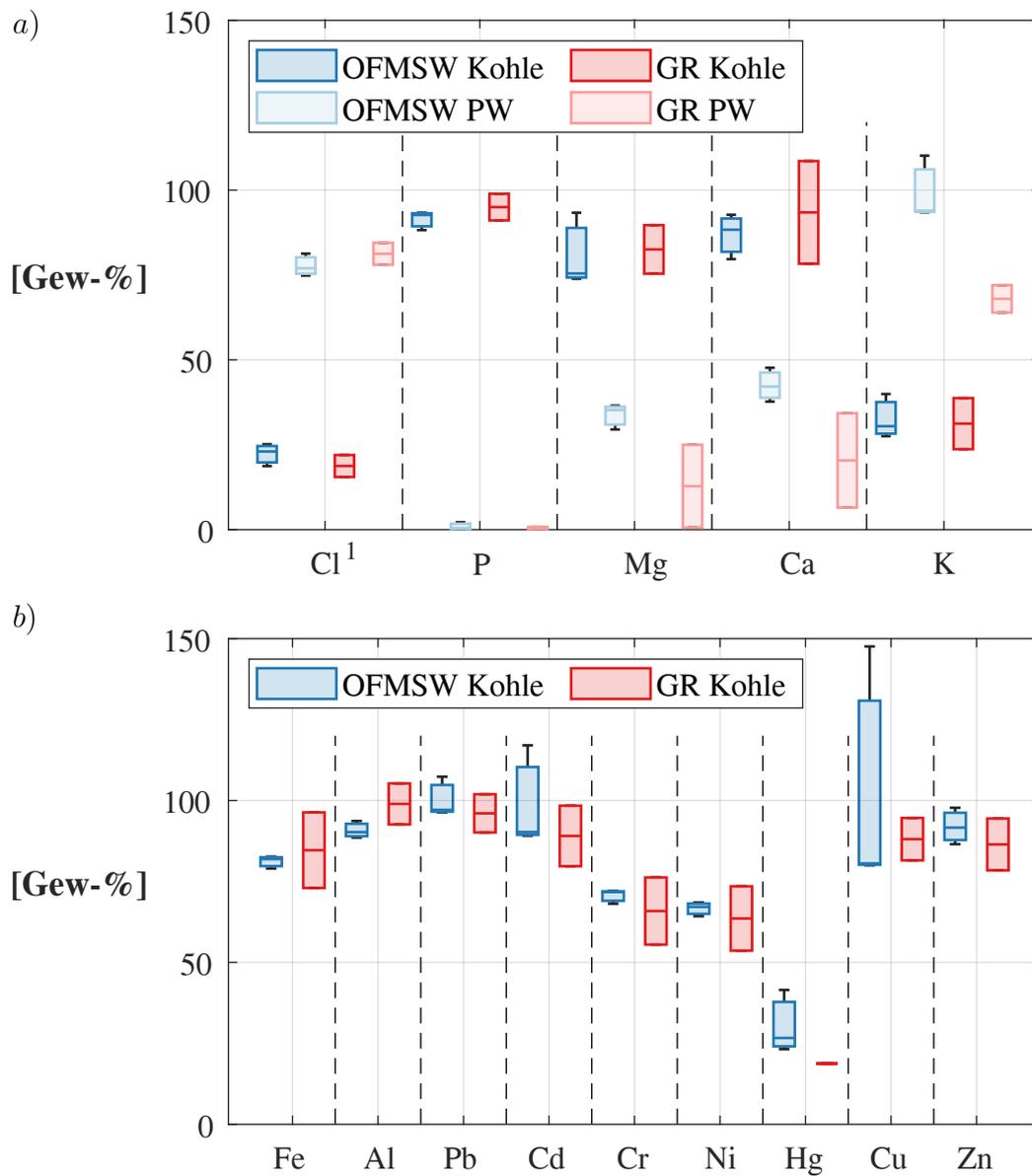


Abbildung 4.10: Ausbeuten der Anorganik auf die Produkte bei HTC-Versuchen mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat als Einsatzstoff. a): Chlor und Nährstoffe; b): Metalle, <sup>1</sup>: Werte für Cl im Feststoff entsprechen der Nachweisgrenze.

In Abbildung 4.10 werden die Ausbeuten der mineralischen Komponenten während der HTC exemplarisch für drei Versuche beim OFMSW und zwei beim Gärsubstrat

dargestellt. Die Elemente *Cl*, *P*, *Mg*, *Ca* und *K* werden sowohl in der HTC-Kohle als auch in dem Prozesswasser bestimmt. Für die Berechnung der Ausbeuten in der flüssigen Phase werden die Konzentrationen auf das Prozesswasser bezogen, welches als Differenz der gesamten Inputmasse abzüglich der Gasphase und feuchten Kohle berechnet wird. Dabei wird davon ausgegangen, dass die im Prozesswasser gelösten Elemente, die nach der mechanischen Entwässerung im Wasseranteil der feuchten Kohle vorliegen, beim Trocknen in die feste Phase übergehen. Diese werden anschließend in der trockenen HTC-Kohle mit bilanziert. Dadurch werden die Anteile in der festen Phase leicht überschätzt, eine Doppelbilanzierung jedoch vermieden. Die Ausbeuten für die Metalle sind ausschließlich in der HTC-Kohle dargestellt. Bei der hydrothermalen Behandlung von OFMSW und Gärsubstrat können bei der Verteilung und den Ausbeuten der mineralischen Komponenten vergleichbare Tendenzen beobachtet werden. Das Element Chlor ist gut in Wasser löslich, wodurch der größte Anteil des Elements nach dem Versuch im Prozesswasser vorliegt. Die Nährstoffe *P*, *Mg* und *Ca* verbleiben hauptsächlich in der HTC-Kohle und damit der festen Phase. Bei *K* dominiert die Überführung in die flüssige Phase. Dies kann auf eine erhöhte Anzahl an löslichen Kaliumsalzen zurückgeführt werden.

Die Metalle und Schwermetalle werden überwiegend in der HTC-Kohle wiedergefunden, was bisherige Untersuchungen am Beispiel von Klärschlamm bestätigen (Liu et al., 2018; Wang et al., 2016). Für *Cr* und *Ni* deuten die Ausbeuten in der Kohle darauf hin, dass geringere Mengen der Komponenten ins Prozesswasser überführt werden. *Hg* liegt hauptsächlich nach der HTC im Prozesswasser vor. Dies kann auf den niedrigen Schmelzpunkt von Hg ( $\sim -39^\circ\text{C}$ ) zurückgeführt werden.

### 4.1.4 Energetische Bewertung

**Heizwert:** Für die energetische Bilanzierung und Betrachtung des HTC-Prozesses ist der Heizwert eine zentrale Größe. Durch die hydrothermale Behandlung können für beide Eingangsstoffe die Heizwerte gesteigert werden. Die Heizwerte (wf) reichen für die HTC-Kohlen aus OFMSW von  $13,0 \text{ MJ kg}^{-1}$  bis  $17,0 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Bei den HTC-Kohlen aus Gärsubstrat liegen die wasserfreien Heizwerte zwischen  $10,0 \text{ MJ kg}^{-1}$  und

12,6 MJ kg<sup>-1</sup> (wf). Die geringeren Heizwerte in den HTC-Kohlen aus Gärsubstrat ergeben sich durch die höheren Aschegehalte.

Bei der Entwicklung des Heizwertes der HTC-Kohlen spielen zwei Faktoren eine Rolle. Wird nur die organische Trockenmasse betrachtet, sorgt die Konzentration des Kohlenstoffs in der HTC-Kohle für eine Steigerung der Energiedichte. Diese nimmt mit höheren Reaktionsintensitäten zu. Dagegen resultiert ein zunehmender Aschegehalt in geringeren Heizwerten. Für die HTC-Kohlen aus OFMSW wird der Heizwert im Schnitt um ~13 % erhöht. Mit steigenden Umsatzraten werden höhere Heizwerte erzielt. Bei den Versuchen mit den Gärsubstraten führt die HTC zu einer geringen Erhöhung des Heizwertes (~8 %). Der Heizwert bleibt hierbei in Abhängigkeit von der Umsatzrate konstant.

Für eine ganzheitliche Bilanzierung sind neben den Heizwerten der Feststoffe die Energiegehalte der Nebenprodukte notwendig. Die Heizwerte werden im Prozesswasser für die gelösten Substanzen mit der Gleichung 3.20 berechnet. Bezogen auf den Anteil der gelösten Substanzen ergeben sich durchschnittliche Heizwerte im Prozesswasser von  $h_{u,pw,OFMSW} = 14,1 \text{ MJ kg}^{-1}$  und  $h_{u,pw,GS} = 12,3 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Die Heizwerte im Prozessgas werden mit dem Satz von Hess berechnet und betragen  $h_{u,g,OFMSW} = 138 \text{ kJ kg}^{-1}$  und  $h_{u,g,GS} = 178 \text{ kJ kg}^{-1}$  in Bezug auf die gesamte Gasmenge.

**Reaktionsenthalpie:** Die Reaktionsenthalpien sind eine relevante Einflussgröße, um das Reaktionsnetzwerk der HTC beurteilen zu können. Die Reaktionsenthalpien werden nach der Gleichung 3.19 in Abhängigkeit von den Heizwerten für die Versuche berechnet. In Abbildung 4.11 sind die Energiegehalte der Einsatzstoffe und Produkte sowie die resultierende Standardreaktionsenthalpie  $\Delta H_R^\circ$  als Durchschnittswerte dargestellt. Das Reaktionsnetzwerk ist bei beiden Einsatzstoffen leicht exotherm. Bei den Versuchen mit OFMSW werden Reaktionsenthalpien von  $-0,29 \text{ MJ kg}^{-1}$  bis  $-0,10 \text{ MJ kg}^{-1}$  erreicht. Bei dem Gärsubstrat liegen diese zwischen  $-0,17 \text{ MJ kg}^{-1}$  und  $-0,10 \text{ MJ kg}^{-1}$ . Die Reaktionsenthalpien beziehen sich auf die trockene Eingangsmasse.

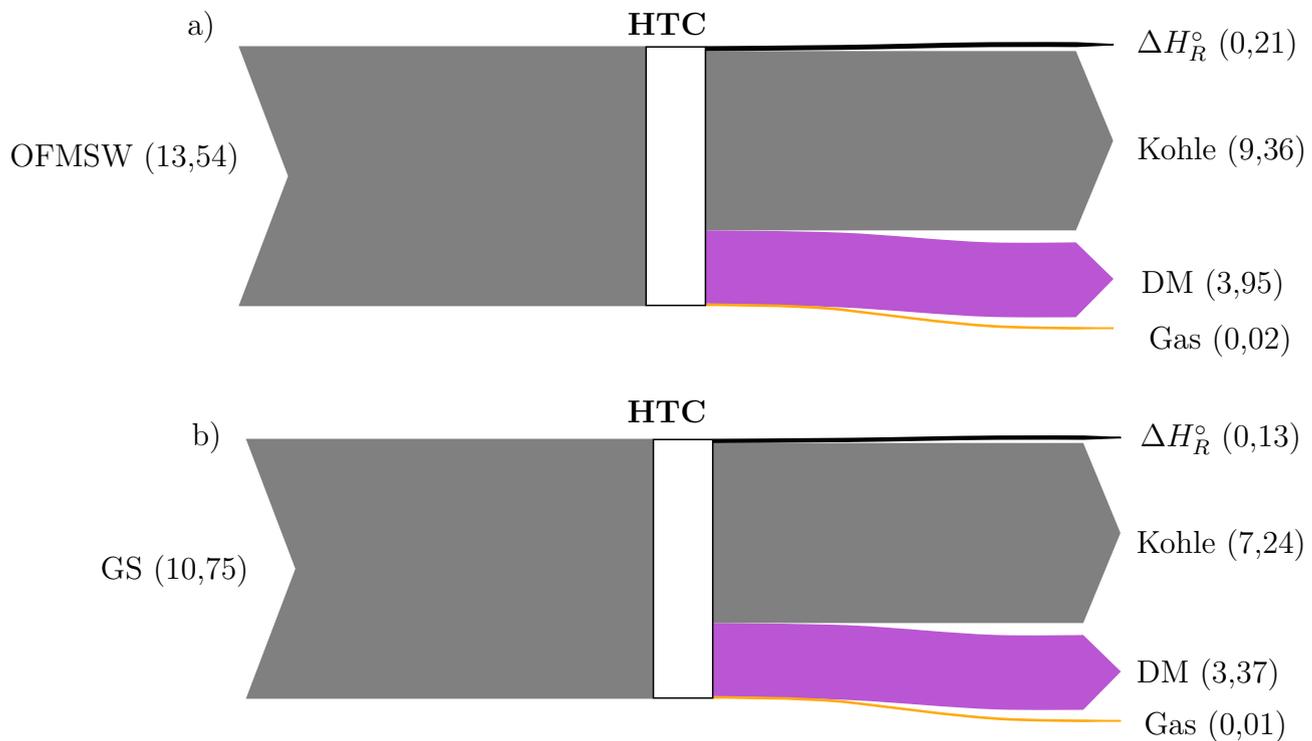


Abbildung 4.11: Darstellung der Energiebilanzen zur Bestimmung der Reaktionsenthalpien für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) von a) häuslichem Bioabfall (OFMSW) und b) Gärsubstrat (GS) im Labormaßstab. Die Energiegehalte werden in  $\text{MJ kg}^{-1}$  bezogen auf die wasserfreie (wf) Eingangsmasse dargestellt.  $\Delta H_R^\circ$ : Reaktionsenthalpie, *DM*: gelöste Substanzen.

Die Reaktionsenthalpien der HTC-Prozesse wurden bereits von verschiedenen Forschungsgruppen für Modellsubstanzen und reale Einsatzstoffen berechnet und experimentell bestimmt. Diese reichen von  $-1,1 \text{ MJ kg}^{-1}$  bis  $0,6 \text{ MJ kg}^{-1}$  bezogen auf den Eingangsstoff (wf) (Funke und Ziegler, 2011; Rebling et al., 2015; Yan et al., 2010; Stemann, 2013) und stimmen mit den eigenen Ergebnissen überein.

**Energiebilanz:** In Abbildung 4.12 ist die Energiebilanz für den Laborversuch  $BA_{m9}$  ( $T_{HTC} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $TS_{HTC} = 15\%$ ) mit OFMSW als Einsatzstoff dargestellt. Die für den Prozess notwendige Wärme ( $Q_W$ ) wird mit den Gleichungen 4.1 und 4.2 aus

der Differenz von den Energiegehalten der Edukte  $\sum_{i=1}^n H_{e,i}$  und Produkte  $\sum_{i=1}^n H_{p,i}$  berechnet.

$$Q_w = \sum_{i=1}^n H_{p,i} - \sum_{i=1}^n H_{e,i} \quad (4.1)$$

mit

$$H_i = m_i (c_{p,i} \vartheta_i + h_{u,i}) \quad (4.2)$$

Für den Versuch beträgt die Wärme  $Q_W \sim 0,56 \text{ kW h}$ , um 1 kg OFMSW (OS) bei den gegebenen Randbedingungen zu karbonisieren. Die Reaktionsenthalpie beträgt bei dem Versuch  $-0,22 \text{ MJ kg}^{-1}$  ( $-23 \text{ W h}$ ) bezogen auf 1 kg OFMSW (wf). Insgesamt kann durch die Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion  $Q_W$  um  $\sim 4\%$  reduziert werden. Einen größeren Einfluss besitzt die sensible Wärme auf den Wärmebedarf. Da die Suspension größtenteils aus Wasser besteht (hier 85%), beeinflusst das eingesetzte Material den Wärmebedarf nur geringfügig. Dadurch haben Parameter, wie der Wassergehalt in der Suspension, und die Prozesstemperatur einen größeren Einfluss auf die Energiebilanz, als der Einsatzstoff.

### 4.1.5 Charakterisierung der Kohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung als Brennstoff

In Tabelle 4.3 sind die charakteristischen Eigenschaften der HTC-Kohlen und von konventioneller Braunkohlen dargestellt. Durch die hydrothermale Behandlung findet eine Zunahme des Kohlenstoffgehaltes und eine Abnahme des Wasserstoffgehaltes sowie Sauerstoffgehaltes statt. Die organische Zusammensetzung der HTC-Kohlen bezogen auf die Elemente  $C$ ,  $H$  und  $O$  nähert sich der Zusammensetzung der Braunkohle an. Besonders bei höheren Reaktionsintensitäten ist die Zusammensetzung vergleichbar. Durch die Abnahme der  $\frac{O}{C}$ - und  $\frac{H}{C}$ -Verhältnisse steigt die

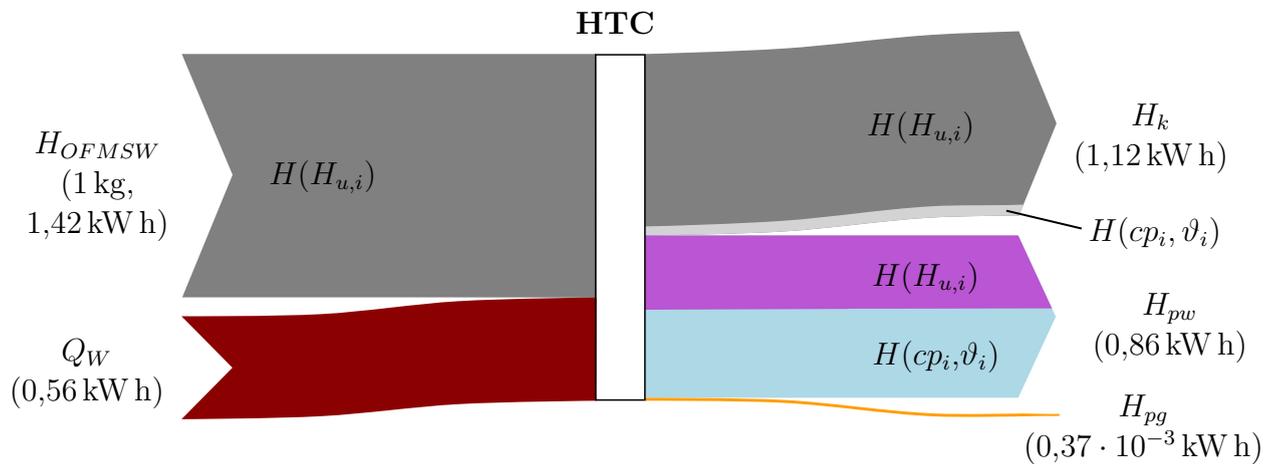


Abbildung 4.12: Vereinfachte Energiebilanz für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Einsatzstoff (Versuch:  $BA_{m9}$ ). Reaktortemperatur  $T_{HTC} = 200$  °C, Trockengehalt  $TS_{HTC} = 15$  Gew.-%,  $Q_W$ : Zuführte Wärme über die Reaktorwand,  $H$ : Energie,  $H(h_{u,i})$ : chemisch gebundene Energie,  $H(cp_i, \vartheta_i)$ : Energie durch Temperaturerhöhung (sensible Wärme),  $k$ : HTC-Kohle,  $pw$ : Prozesswasser,  $pg$ : Prozessgas. Randbedingungen: Die Flüssigkeiten und Feststoffe sind inkompressibel,  $H_2O$  liegt aufgrund des Druckniveaus im Produkt flüssig vor,  $T_{ref} = 25$  °C, verlustfrei.

Energiedichte (wf) der HTC-Kohlen an. Zusätzlich nimmt der Gehalt der flüchtigen Bestandteile ab, wodurch das Brennverhalten begünstigt wird.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der Brennstoffeigenschaften der Kohlen aus der hydrothermalen Karbonisierung verglichen mit Braunkohle.

Material	$C^1$	$H^1$	$O^1$	$A^2$	$fl^2$	$h_u^2$	$DT$
			[Gew.- %]			MJ kg <sup>-1</sup>	°C
OFMSW	61,5	5,7	30,1	36,2	46,3	15,4	1224-1269
	22,4 %	-3,2 %	-27,4 %	20,4 %	-17,5 %	13,4 %	
Gärsubstrat	62,2	6,0	28,3	53,5	34,2	11,5	1235-1260
	12,3 %	-1,7 %	-19,3 %	4,4 %	-13,1 %	7,6 %	
BK <sup>3</sup>	65-75	5-8	12-30	5	43-60	8,8-10,8	>1200

BK: Braunkohle; DT: Ascheerweichungstemperatur; 1: (waf); 2: (wf); 3: (EnArgus, 2022; UBA, 2017b; Ballisoy und Schiffer, 2001)

Im Gegensatz zu der Braunkohle besitzen die Eingangsstoffe Aschegehalte  $>35\%$ . Ein hoher Aschegehalt sorgt für einen größeren Aufwand bei der Entaschung. Zusätzlich wird mehr Staub während der thermochemischen Behandlung freigesetzt (Kaltschmitt et al., 2016). Neben dem Aschegehalt hat die Zusammensetzung der Anorganik einen Einfluss auf die thermochemische Behandlung. Elemente, wie  $Mg$  oder  $Ca$  erhöhen die Ascheschmelztemperaturen, während Alkalien, wie  $K$  und  $Na$  zu einer Senkung der Schmelzpunkte führen (Kaltschmitt et al., 2016). In Kapitel 4.1.3 konnte gezeigt werden, dass  $K$  größtenteils in das Prozesswasser überführt wird, während  $Mg$  und  $Ca$  überwiegend im Feststoff verbleiben. Für die HTC-Kohlen wurden Ascheerweichungstemperaturen von  $>1200\text{ }^\circ\text{C}$  gemessen, was für viele Applikationen unkritisch ist. Insgesamt kann das Brennverhalten mit den aufgeführten Parametern durch die hydrothermale Behandlung verbessert werden. Für weitere Aussagen sind Untersuchungen zu reaktionstechnischen oder mechanischen Eigenschaften notwendig.

## 4.2 Ergebnisse und Auswertung im Technikumsmaßstab

In der Technikumsanlage (Anhang A.1) wurden Versuche für verschiedene Einsatzstoffe durchgeführt, die detailliert in vorherigen Veröffentlichungen zusammengefasst sind (Stobernack, 2022; Budick, 2022). An dieser Stelle liegt der Fokus auf der Versuchsdurchführung mit OFMSW als Einsatzstoff, deren Ergebnisse an einem Versuch exemplarisch aufgeführt werden. Der Versuch wurde 6 h bei  $\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt, wobei stündlich Zwischenproben entnommen wurden. Für den Versuch wird der Einfluss der Umsatzrate anhand der Charakterisierung der Produkte qualitativ bewertet. Im Gegensatz zu den Laborversuchen wird bei den Technikumsversuchen Wasserdampf als Wärmemedium eingesetzt. Dies hat zur Folge, dass der Wassergehalt während des Versuches kontinuierlich zunimmt. Da nach der Aufheizphase die Biomasse als Suspension am Reaktorboden vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktionen in einem wässrigen Milieu und nicht in einer Dampfathmosphäre (VTC) stattfinden.

**Inkohlungsdiagramm:** In Abbildung 4.13 ist die Karbonisierung der HTC-Kohlen im Inkohlungsdiagramm dargestellt. Bei fortschreitendem Versuchsverlauf haben die  $\frac{H}{C}$ - und  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse kontinuierlich abgenommen. Die  $\frac{H}{C}$ -Verhältnisse liegen bei dem Eingangsstoff bei 1,49 und reichen bei den HTC-Kohlen von 1,20 bis 1,50. Die  $\frac{O}{C}$ -Verhältnisse der Biomasse liegen einleitend bei 0,52 und sinken bei den HTC-Kohlen auf 0,29 bis 0,46. Werden die Zwischenproben mit dem Endprodukt verglichen, ist eine deutliche Abnahme der Verhältnisse zu erkennen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass das Temperaturniveau nach Versuchsende durch eine geringe Abkühlrate noch mehrere Stunden  $>170^\circ\text{C}$  betrug und die HTC-Kohle weiter reagieren konnte.

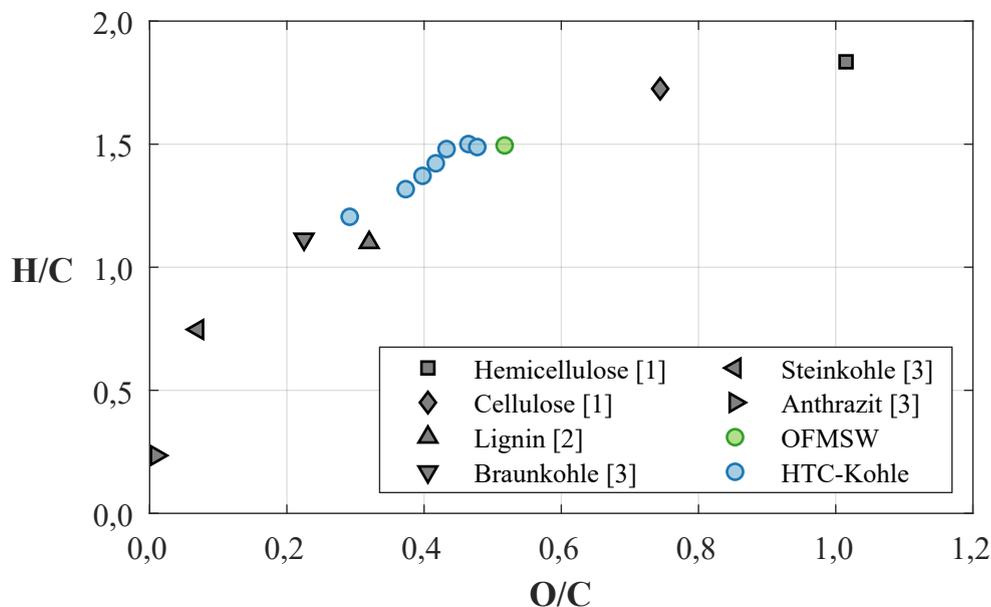


Abbildung 4.13: Inkohlungsdiagramm für die Versuche mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff im Technikumsmaßstab. [1]: (TNO, 2022); [2]: (Laszakovits und MacKay, 2022); [3]: (UBA, 2017b).

**Qualitative Bewertung:** In Abbildung 4.14 ist die Entwicklung der organischen Zusammensetzung und des Aschegehalts in Abhängigkeit von der Umsatzrate dargestellt. Der Kohlenstoffanteil steigt durch die hydrothermale Behandlung von 53,7 auf  $\varnothing 58,9$  Gew.-%. Bei höheren Umsatzraten nimmt der Kohlenstoffgehalt kontinuierlich bis auf einen Gehalt von 65,1 Gew.-% zu. Der Wasserstoffgehalt liegt bei OFMSW bei 6,7 Gew.-%. Bis zu einer Umsatzrate von  $f_g \approx 0,15$  steigt der Ge-

halt auf 7,1 Gew.-% an und sinkt bei höheren Umsatzraten auf 6,5 Gew.-% ab. Der Stickstoffgehalt beträgt beim Einsatzstoff 2,3 Gew.-% und steigt auf  $\varnothing 2,3$  Gew.-% an. Höhere Umsatzraten führen zu einer Zunahme des Stickstoffgehaltes. Schwefel liegt im OFMSW in geringer Menge ( $\xi_{S,OFMSW} = 0,28$  Gew.-%) vor. Durch die HTC sinkt der Gehalt geringfügig auf  $\varnothing 0,24$  Gew.-% ab. Der Aschegehalt steigt von 33,0 Gew.-% auf 34,1 Gew.-% an, wobei dieser bis zu einer Umsatzrate von  $f_g = 0,25$  nahezu konstant bleibt.

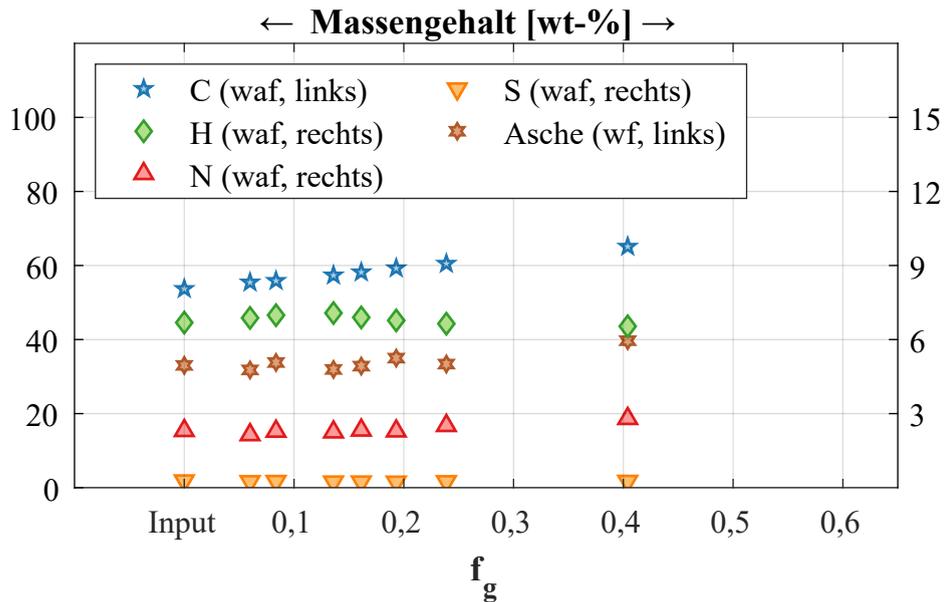


Abbildung 4.14: Entwicklung der organischen Zusammensetzung und des Aschegehalts in Abhängigkeit von der Umsatzrate für die Versuche im Technikumsmaßstab mit häuslichem Bioabfall als Einsatzstoff.

**Nebenprodukte:** In Tabelle 4.4 ist die charakteristische Zusammensetzung der Prozesswasser zusammengefasst. In Stobernack (2022) wird detaillierter der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die Zusammensetzung beschrieben. Ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen aus den Laborversuchen ist bei den spezifischen Werten nicht möglich, da die Suspension bei Versuchsstart einen höheren Trockengehalt aufweist. Dadurch liegen die gelösten Stoffe konzentrierter vor. Trotzdem sind die Ergebnisse größtenteils in der Größenordnung der Laborversuche.

#### 4. Durchgeführte Versuche

---

Die Zusammensetzung der Gasphase wurde nach Versuchsende bestimmt. Die Ergebnisse wurden anschließend genutzt, um die Gasmenge zu quantifizieren. Das Gasvolumen wurde über einen Ballgengaszähler bestimmt. Die Gasphase setzt sich zu 99,0 Vol.-% aus  $CO_2$  und zu 0,7 Vol.-% aus  $CO$  zusammen. Zusätzlich wurden in geringen Konzentrationen  $H_2=0,24\%$ ,  $CH_4=0,07\%$  und  $H_2S=0,02\%$  Vol.-% gemessen. Insgesamt wurden 35,71 Prozessgas pro Kilogramm Trockensubstanz produziert.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung der Prozesswasser aus der hydrothermalen Karbonisierung von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab.

Versuch		OFMSW	
Parameter	Einheit	Bereiche	
pH-Wert	$pH$	–	4,6-5,2
el. Leitfähigkeit	$LF$	$mS\ cm^{-1}$	9,7-16,0
chem. Sauerstoffbedarf	$CSB$	$g\ O_2\ l^{-1}$	28,3-39,5
org. Kohlenstoff	$TOC$	$g\ l^{-1}$	13,7-20,6
Stickstoff (Gesamt)	$TKN$	$g\ l^{-1}$	0,2-1,1
Nitrat-Stickstoff	$NO_3-N$	$mg\ l^{-1}$	0,4-2,7
Nitrit-Stickstoff	$NO_2-N$	$mg\ l^{-1}$	0 <sup>1</sup> -6,5
Ammonium-Stickstoff	$NH_4-N$	$g\ l^{-1}$	0,2-0,7
Schwefel (Gesamt)	$S$	$g\ l^{-1}$	4-135

<sup>1</sup> < Nachweisgrenze.

**Quantitative Bewertung:** Abbildung 4.15 zeigt die Massenbilanz des Versuches im Technikumsmaßstab. Verluste bei der Dampferzeugung und Entleerung werden in dieser Ansicht nicht berücksichtigt. Damit wird vorausgesetzt, dass die Massenbilanz mit der zugeführten Dampfmenge geschlossen wird. Insgesamt wurde dem Versuch eine Masse von 604 kg zugeführt. Diese bestand zu 49 Gew.-% aus Wasserdampf und zu 51 Gew.-% aus OFMSW mit einem TS-Gehalt von 40 Gew.-%.

In Abbildung 4.16 sind die Verteilungen der gesamten Trockenmasse sowie der aufgeführten Elemente auf die Produkte in Form von Ausbeuten quantitativ dargestellt. Zusätzlich werden in Budick (2022) die anorganischen Bestandteile bilanziert. Die Anteile an gelösten Substanzen im Prozesswasser berechnen sich aus der Differenz

#### 4. Durchgeführte Versuche

---

der trockenen Biomasse und den Ausbeuten in der HTC-Kohle sowie im Prozessgas.

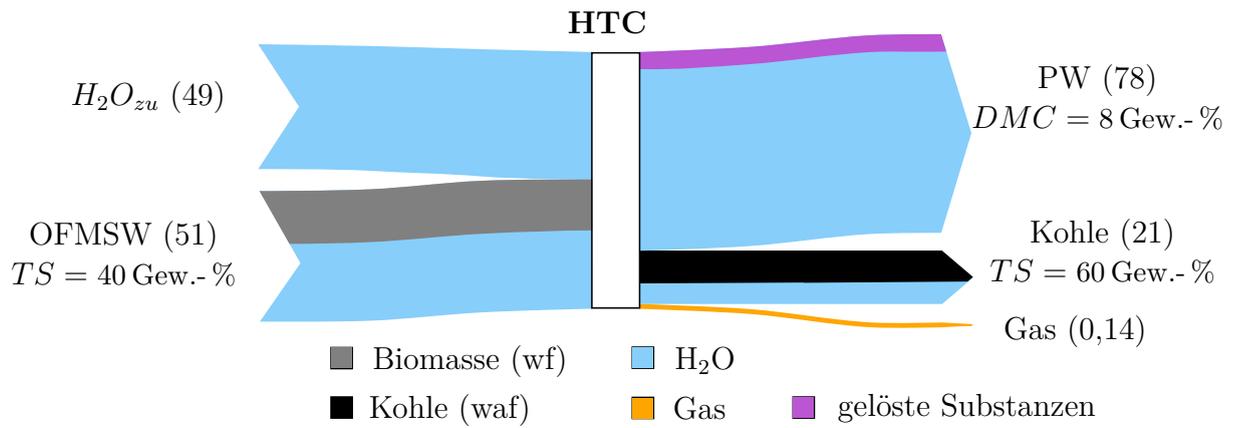


Abbildung 4.15: Massenbilanz der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) im Labormaßstab mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Eingangsstoff. Die Zahlen in Klammern bezeichnen den Massenanteil in Gew.-%. PW: Prozesswasser, DM: Anteil der gelösten Substanzen, TS: Massenanteil der Trockensubstanz. DMC: Massenanteil der gelösten Substanzen.

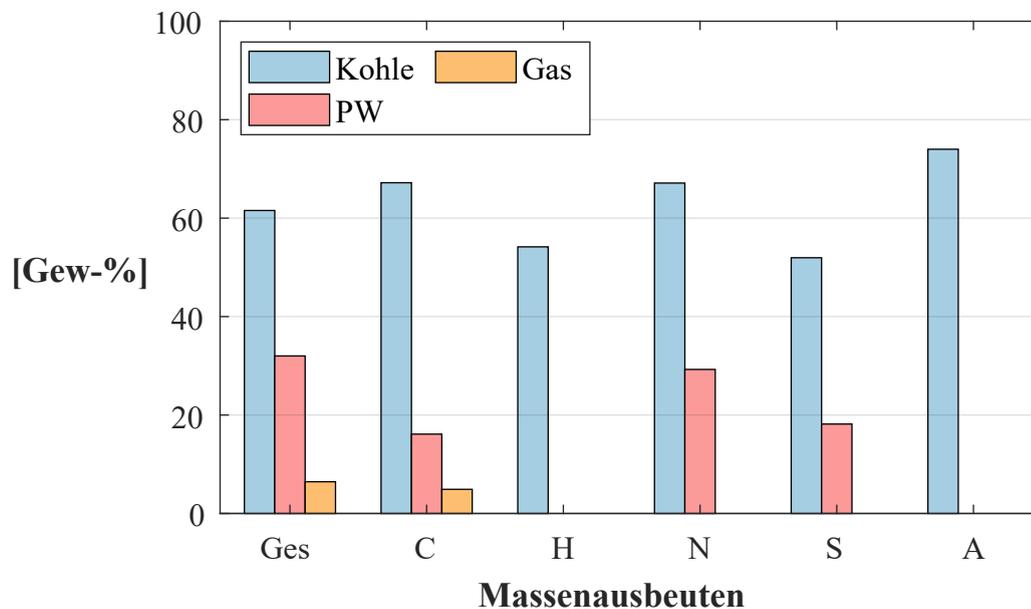


Abbildung 4.16: Massenausbeuten (wasserfrei) der Gesamtmasse (Ges) und der Elemente (*C*, *H*, *N*, *S*) sowie der Asche auf die Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und Prozessgas während der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikummaßstab.

Die Ausbeuten der trockenen Eingangsmasse (Feststoffausbeute) in der HTC-Kohle, dem Prozesswasser und dem Prozessgas betragen 61,5 Gew.-%, 32,0 Gew.-% und 6,5 Gew.-%. Bei der Kohlenstoffausbeute werden 67,2 Gew.-%, 27,9 Gew.-% und 4,9 Gew.-% in die HTC-Kohle, das Prozesswasser und die Gasphase überführt. Die Elemente Wasserstoff und Schwefel liegen nach dem Versuch zu ~50 % in der HTC-Kohle vor. Die Masse an Stickstoff und der Anorganik verbleibt nach der hydrothermalen Behandlung mit 67,1 Gew.-% und 74,0 Gew.-% überwiegend in der Kohle.

**Energetische Bewertung:** In Abbildung 4.17 sind die chemisch gebundenen Energien der Biomasse und der Produkte sowie die resultierende Reaktionsenthalpie dargestellt. Der Heizwert der eingehenden Biomasse liegt bei  $14,6 \text{ MJ kg}^{-1}$  (waf). Die Heizwerte der Produkte betragen für die Kohle  $16,1 \text{ MJ kg}^{-1}$ , für die gelösten

#### 4. Durchgeführte Versuche

---

Substanzen (DM)  $14,2 \text{ MJ kg}^{-1}$  und für die Gasphase  $76 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Die resultierende Reaktionsenthalpie beträgt  $-0,13 \text{ MJ kg}^{-1}$  (exotherm) bezogen auf OFMSW (wf).

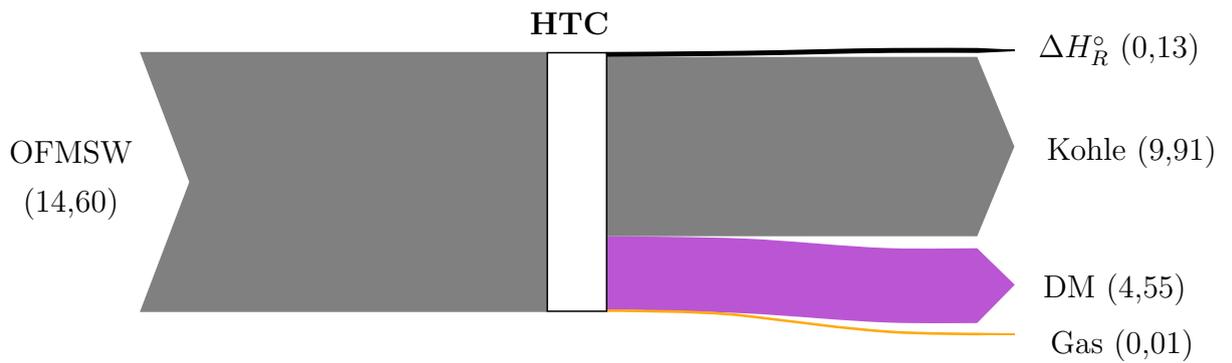


Abbildung 4.17: Darstellung der Energiebilanz zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie für die hydrothermale Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab. Die Energiegehalte werden in  $\text{MJ kg}^{-1}$  bezogen auf die Eingangsmasse (wf) dargestellt.  $\Delta H_R^\circ$ : Reaktionsenthalpie, *DM*: gelöste Substanzen.

---

# 5 Auswertung des empirischen Modells

Mit dem in Kapitel 3 eingeführten empirischen Modellansatz ist es möglich die Entwicklung der Massen- und Stoffumsätze in Abhängigkeit von den Prozessparametern Temperatur und Zeit zu berechnen. In den Abbildungen 5.1 bis 5.5 sind die Regressionsgeraden und die empirischen Werte in Abhängigkeit von der Umsatzrate dargestellt. Zusätzlich sind in Tabelle 5.1 die Koeffizienten aus den Regressionsanalysen aufgelistet. Die Auswertung der Regressionsergebnisse erfolgt mit Hilfe des mittleren prozentualen Fehlers (MPE) und des mittleren absoluten prozentualen Fehlers (MAPE). Des Weiteren wird der lineare Zusammenhang der Einflussgrößen mit dem Korrelationskoeffizienten  $r$  bewertet. Die Definition der statistischen Kenngrößen ist in Kapitel A.4 zusammengefasst.

**Reaktionsintensität:** Das Kinetikmodell beruht auf der Annahme, dass die Reaktionsintensität  $f_b$  mit der Umsatzrate  $f_g$  korreliert. Dies kann sowohl für die Reaktionsintensitäten nach Ruyter (1982)  $f_{b,R}$  ( $r_{OFMSW,f_{b,R}} = 0,97$ ,  $r_{GS,f_{b,R}} = 0,94$ ), als auch für den eigenen Korrelationsansatz ( $r_{OFMSW,f_{b,R}} = 0,97$ ,  $r_{GS,f_{b,R}} = 0,95$ ) bestätigt werden. In Abbildung 5.1 sind die Reaktionsintensitäten ( $f_g$  und  $f_{g,R}$ ) in Abhängigkeit von der Umsatzrate dargestellt. Um die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Reaktionsintensität und damit von der Prozesstemperatur und Verweilzeit auszudrücken, werden die Umsatzrate und die Reaktionsintensitäten gleich gesetzt ( $f_g = f_b$ ). Diese Annahme trifft für die Reaktionsintensität nach Ruyter (1982)  $f_{b,R}$ , bei höheren Umsatzraten nicht mehr zu, wodurch die Korrelation in vergleichbar hohen Fehlern ( $MAPE_{OFMSW} = 34,84\%$ ,  $MAPE_{GS} = 23,90\%$ ) resultiert. Durch die Anpassung der Korrelationskoeffizienten können die Fehler reduziert werden. Im Vergleich zwischen der Umsatzrate und der Reaktionsintensität (Abbildung 5.1) wird deutlich, dass die Größen für die spezifischen Versuche vergleichbare Werte aufweisen  $f_g \sim f_b$ .

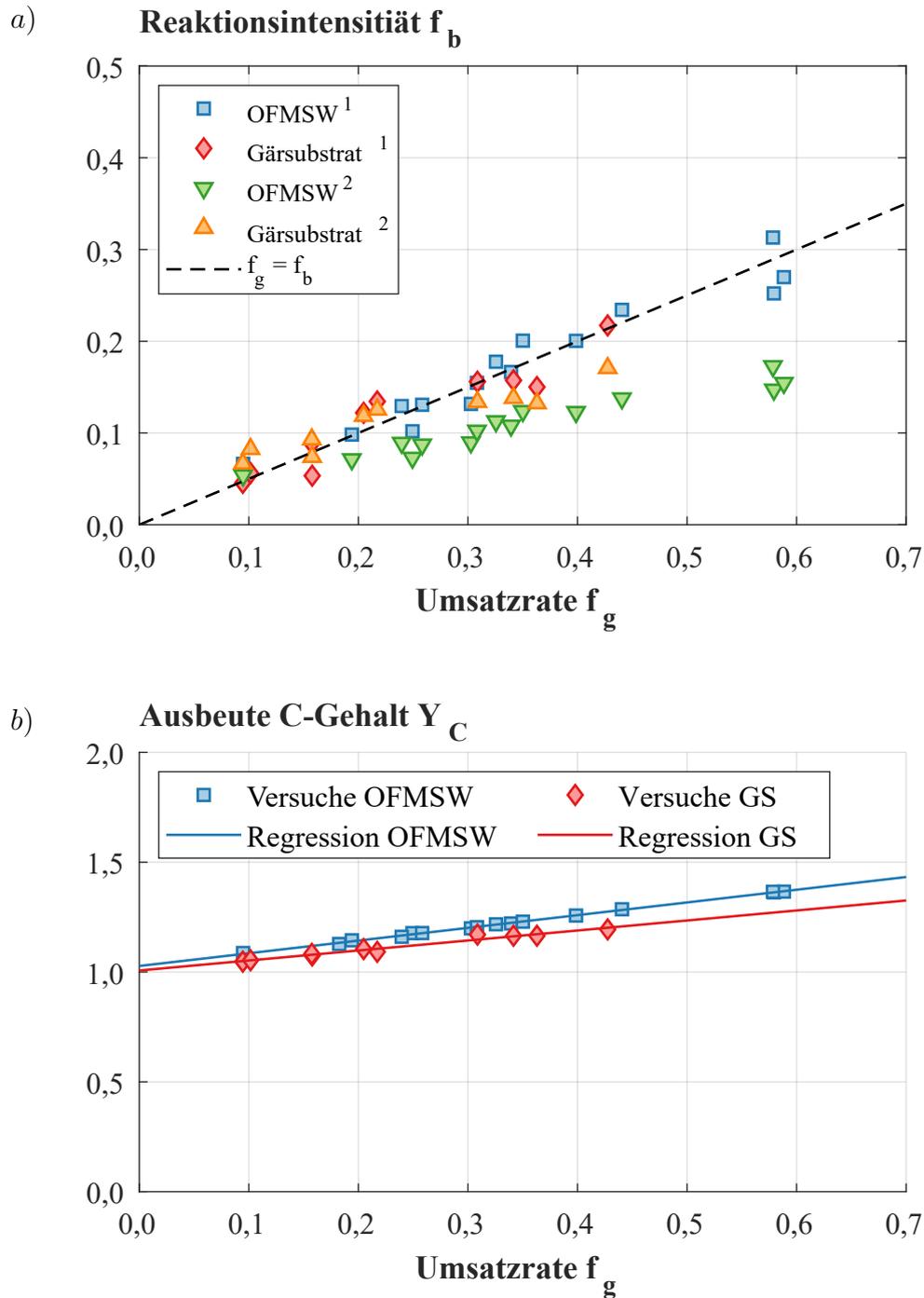


Abbildung 5.1: Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate  $f_g$  für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 1: a) Reaktionsintensität  $f_b$  und b) Ausbeuten vom C-Gehalt. <sup>1</sup>: eigene Korrelation, <sup>2</sup>: Korrelation nach Ruyter (1982).

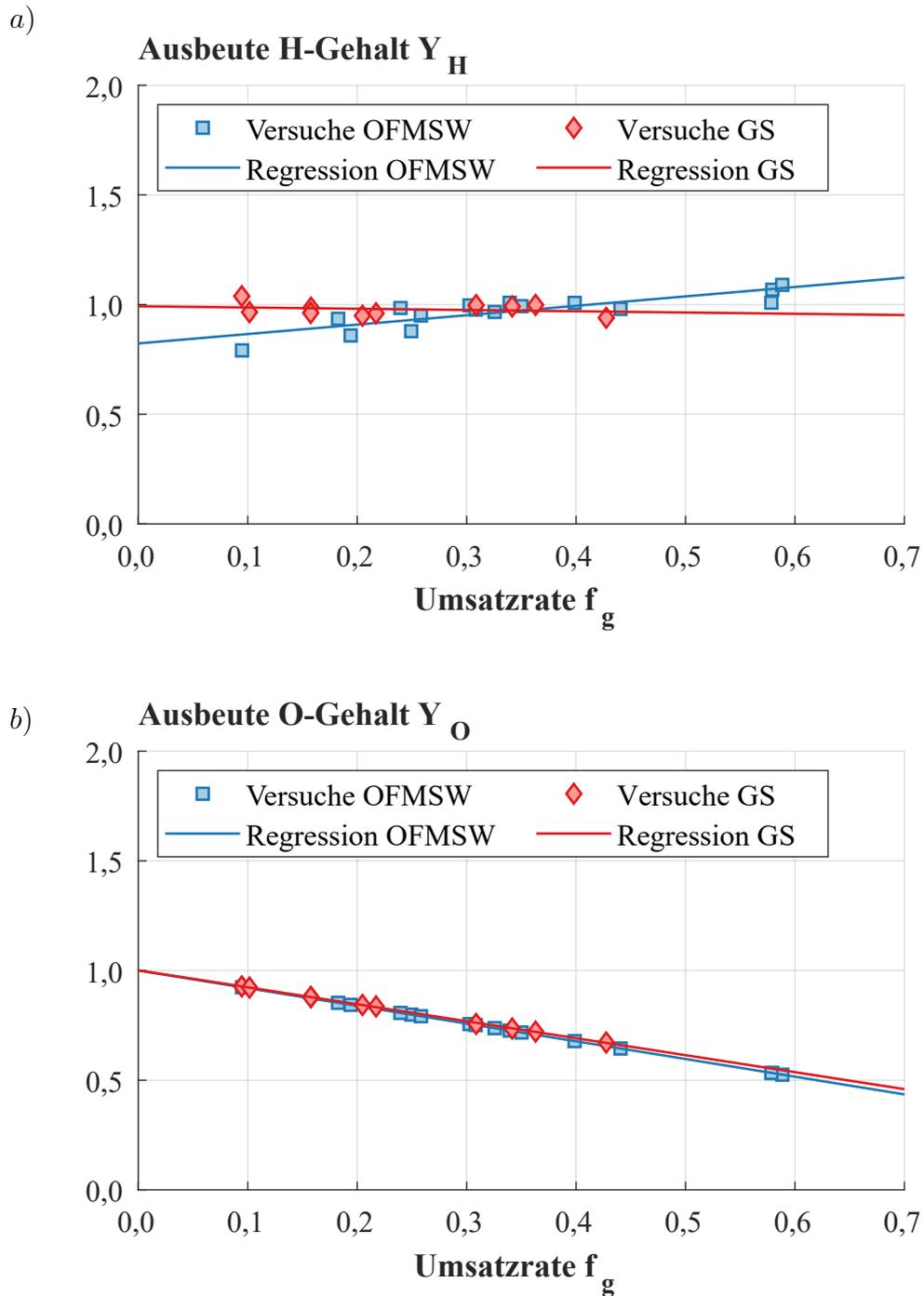


Abbildung 5.2: Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate  $f_g$  für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 2: Ausbeuten vom a) H-Gehalt und b) O-Gehalt.

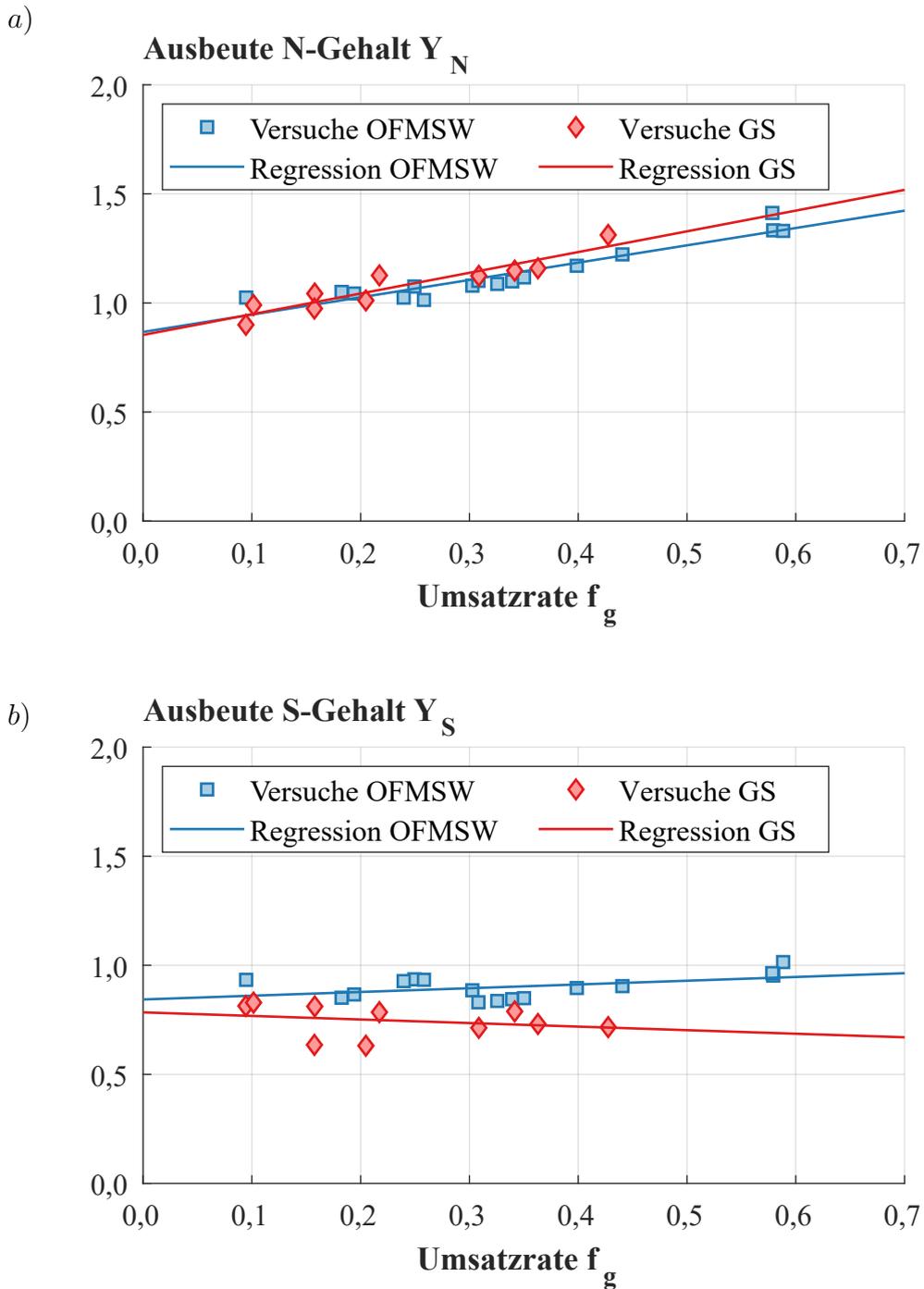
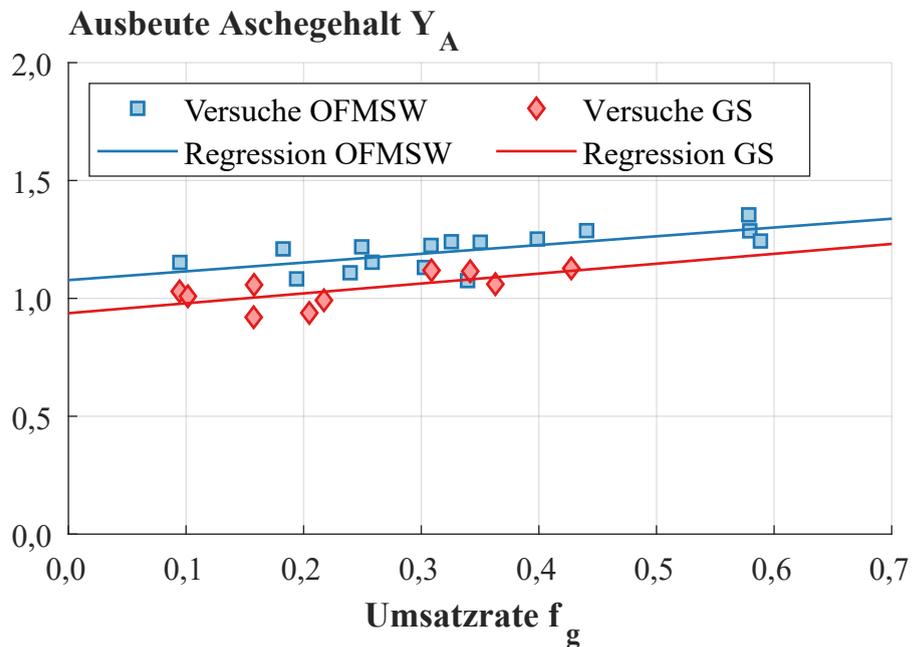


Abbildung 5.3: Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate  $f_g$  für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 3: Ausbeuten vom a) N-Gehalt und b) S-Gehalt.

a)



b)

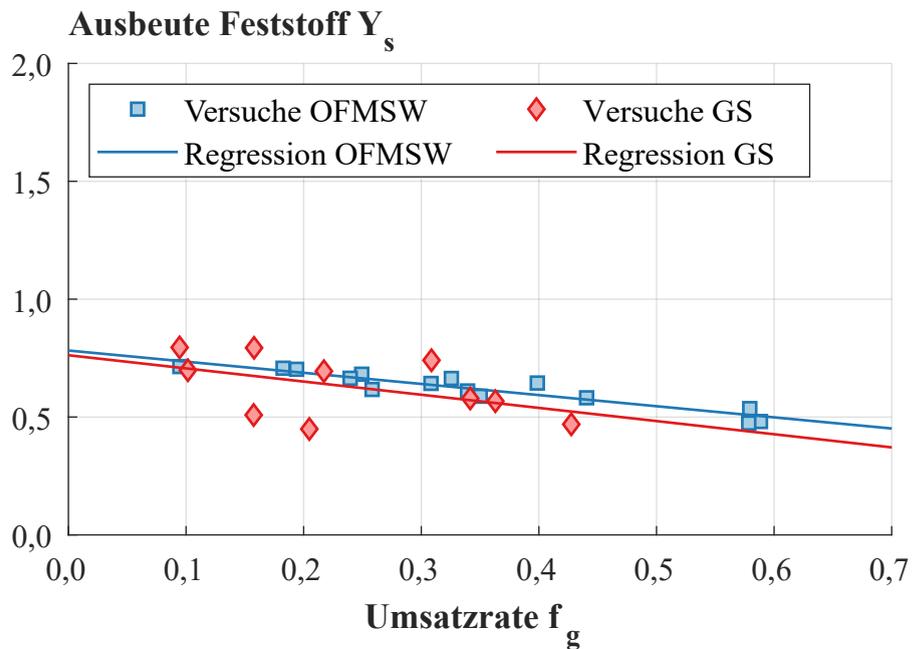
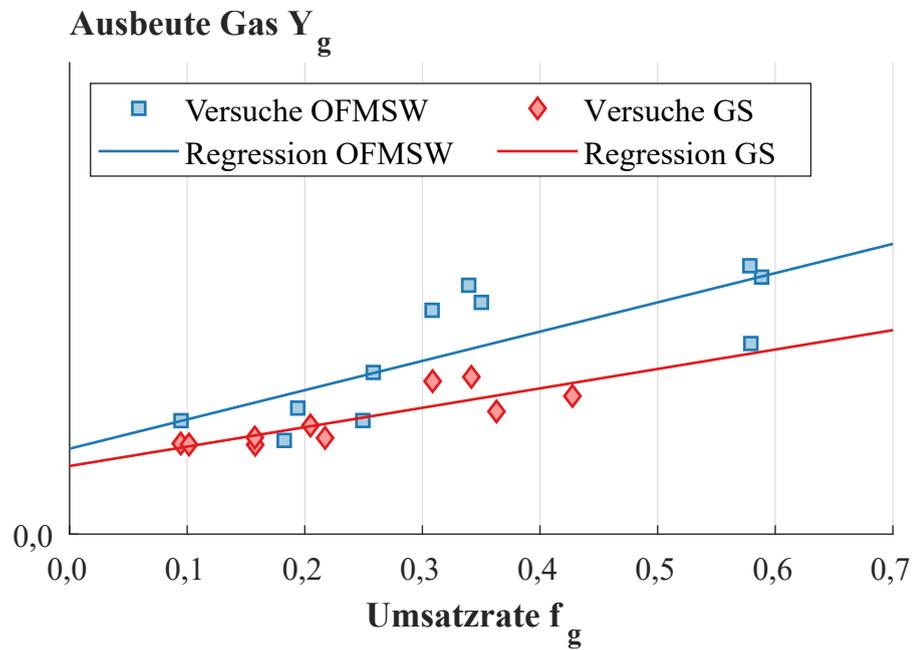


Abbildung 5.4: Eigene Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate  $f_g$  für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 4: Ausbeuten vom a) Aschegehalt und b) Feststoff.

a)



b)

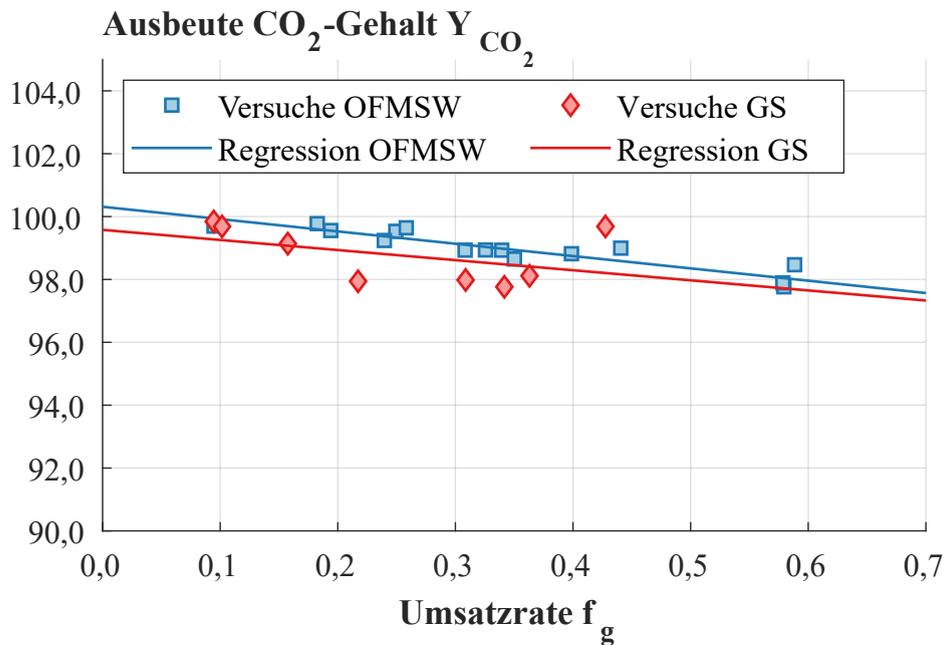


Abbildung 5.5: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate  $f_g$  für häuslichen Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat (GS). Teil 5: Ausbeuten von der a) Gasphase und dem b)  $CO_2$ -Gehalt.

## 5. Auswertung des empirischen Modells

Tabelle 5.1: Ergebnisse der Koeffizienten für die Reaktionsintensität und die Ausbeuten.  $f_{b,R}$ : Reaktionsintensität nach Ruyter (1982)

Parameter	$a_3$	$a_4$	$a_5$	n	MPE	MAPE	r
	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]	[-]
<b>OFMSW</b>							
$f_{b,R}$	50	0,2	3500	15	-33,06	34,84	0,97
$f_b$	246,38	0,28	4436	15	2,34	9,61	0,97
$Y_C$	0,58	1,03		16	0,00	0,24	1,00
$Y_H$	0,43	0,82		16	0,19	3,58	0,84
$Y_O$	-0,81	1,0		16	0,00	0,00	-1,00
$Y_N$	-0,87	0,79		16	0,10	2,82	0,94
$Y_S$	0,172	0,84		16	0,25	4,37	0,47
$Y_A$	0,37	1,08		16	0,22	4,16	0,69
$Y_f$	-0,47	0,78		15	0,21	3,74	-0,91
$Y_g$	0,16	0,05		11	5,67	18,77	0,78
$\xi_{CO_2}$	-3,92	100,31		15	-0,02	0,21	-0,92
<b>Gärsubstrat (GS)</b>							
$f_{b,R}$	50	0,2	3500	10	6,72	23,90	0,94
$f_b$	$60 \cdot 10^3$	0,19	6791	10	0,81	12,98	0,95
$Y_C$	0,45	1,01		10	0,01	0,61	0,98
$Y_H$	-0,06	0,99		10	0,07	2,48	-0,23
$Y_O$	-0,77	1,00		10	0,00	0,19	-1,00
$Y_N$	0,85	0,95		10	0,15	3,71	0,93
$Y_S$	-0,16	0,78		10	0,85	7,40	-0,26
$Y_A$	0,42	0,94		10	4,63	0,26	0,67
$Y_f$	-0,56	0,76		10	14,59	3,26	-0,49
$Y_g$	0,10	0,04		10	1,12	8,77	0,84
$\xi_{CO_2}$	-1,59	98,88		8	0,0	0,83	-0,45

**Ausbeuten Organik:** Für die Elemente C, O und N besteht mit  $r > 0,9$  ein hoher linearer Zusammenhang. Für Sauerstoff wird dabei eine perfekte Übereinstimmung ( $r_O = -1$ ) zwischen  $Y_O$  und  $f_g$  erreicht, da beide Faktoren ausschließlich von der Abnahme des Sauerstoffgehaltes abhängen. Zusätzlich entsprechen die empirischen Werte der Regressionsgeraden ( $MAPE_{O,OFMSW} = 0\%$  und  $MAPE_{O,GS} = 0\%$ ).

Die Ausbeuten der Kohlenstoffgehalte weisen ebenfalls hohe Korrelationskoeffizienten ( $r_{C,OFMSW} = 1$ ,  $r_{C,GS} = 0,98$ ) auf, wodurch die starke Abhängigkeit von der Entwicklung des Sauerstoff- und Kohlenstoffgehaltes bestätigt wird. Die abso-

luten Abweichungen der Korrelationsgerade sind mit  $\text{MAPE}_{C,OFMSW} = 0,24\%$  und  $\text{MAPE}_{C,GS} = 0,61\%$  geringfügig.

Bei den Ausbeuten vom Stickstoffgehalt werden für beide Einsatzstoffe eine hohe positive Linearität ( $r_{N,OFMSW} = 1$ ,  $r_{N,GS} = 0,98$ ) und gleichzeitig geringe Abweichungen bei der Korrelation ( $\text{MAE}_N < 0,15\%$  und  $\text{MAPE}_N < 3,7\%$ ) erzielt.

Für OFMSW steigt die Ausbeute des Wasserstoffgehalts mit höheren Umsatzraten, wodurch ein positiver linearer Zusammenhang  $r_{H,OFMSW} = 0,84$  besteht. Die Korrelation zwischen  $Y_{H,OFMSW}$  und  $f_{g,OFMSW}$  weist dabei Fehler von  $\text{MPE}_{H,OFMSW} = 0,84\%$  und  $\text{MAPE}_{H,OFMSW} = 3,58\%$  auf. Die Wasserstoffgehalte und deren Ausbeuten nehmen bei dem Gärsubstrat in Abhängigkeit von  $f_g$  geringfügig ab. Insgesamt besteht ein schwacher negativer linearer Zusammenhang zwischen den Größen ( $r_{H,GS} = -0,23$ ). Trotzdem ist die Streuung um den Mittelwert gering ( $\text{MPE}_{H,GS} = 0,07\%$  und  $\text{MAPE}_{H,GS} = 2,48\%$ ), wodurch die Entwicklung der Ausbeute mit der Regression hinreichend genau beschrieben wird.

Der Schwefelgehalt weist in Abhängigkeit von der Umsatzrate keine klaren Tendenzen auf. Der lineare Zusammenhang ist für OFMSW leicht positiv ( $r_{S,OFMSW} = 0,47$ ) und bei dem Gärsubstrat leicht negativ ( $r_{S,GS} = -0,26$ ). Zudem liegt eine höhere Streuung vor, was in größeren Fehlern ( $\text{MAPE}_{S,OFMSW} = 4,37\%$  und  $\text{MAPE}_{S,GS} = 7,4\%$ ) resultiert. Da die Schwefelgehalte in den HTC-Kohlen  $\xi_S = < 0,22$  Gew.-% sind und damit einen geringen Einfluss auf die Gesamtmassenbilanzen und Energiebilanzen besitzen, wird die Korrelation als ausreichend genau betrachtet.

**Ausbeuten Anorganik:** Die Ausbeute vom Aschegehalt nimmt für beide Eingangsstoffe mit steigenden Reaktionsbedingungen zu. Dadurch werden deutliche lineare Zusammenhänge ( $r_{A,OFMSW} = 0,69$ ,  $r_{A,GS} = 0,67$ ) erzielt. Die absoluten Fehler liegen für die Korrelation bei  $\text{MAPE}_{A,OFMSW} = 4,16\%$  und  $\text{MAPE}_{A,GS} = 4,63\%$ .

**Feststoffausbeuten:** Die Feststoffausbeuten nehmen für beide Eingangsstoffe mit zunehmenden Reaktionsbedingungen ab, wodurch die Korrelation negativ ist. Für OFMSW wird mit  $r_{s,OFMSW} = -0,91$  ein hoher Zusammenhang erzielt. Der absolute Fehler beträgt  $\text{MAPE}_{s,OFMSW} = 3,74\%$ . Bei der Versuchsreihe mit Gärsubstrat

ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen  $r_{s,GS} = -0,49$ . Die Fehler sind dabei  $\text{MAPE}_{s,OFMSW} = 3,26\%$  und  $\text{MAPE}_{s,GS} = 14,59\%$ . Im Vergleich zu OFMSW ergeben sich größere Fehler, die auf zwei Ausreißer ( $GS_{m,4}$  und  $GS_{m,6}$ ) zurückzuführen sind. Die Tendenz spricht jedoch dafür, dass die Feststoffausbeute bei zunehmender Umsatzrate kontinuierlich sinkt, was durch den Korrelationsansatz beschrieben wird. Diese Aussage deckt sich allgemein mit bisherigen Erkenntnissen aus der Literatur (Suwelack, Wüst, Fleischmann und Kruse, 2016; González-Arias et al., 2022; Wang et al., 2018).

**Gasausbeuten:** Die Gasausbeuten nehmen mit zunehmenden Reaktionsbedingungen tendenziell zu und es werden hohe lineare Zusammenhänge erzielt ( $r_{g,OFMSW} = 0,78$  und  $r_{g,GS} = 0,84$ ). Dabei sind die absoluten prozentualen Fehler vergleichsweise groß ( $\text{MAPE}_{g,OFMSW} = 18,77\%$  und  $\text{MAPE}_{g,GS} = 8,77\%$ ). Das Gasvolumen wird über einen numerischen Ansatz (Kapitel A.2.3) bestimmt und mit der qualitativen Analyse der Gasphase in die Massenausbeuten umgerechnet. Eine potentielle Fehlerfortpflanzung kann ein möglicher Grund für die hohen Streuungen sein. Allgemein wird bei höheren Prozessbedingungen eine steigende Gasausbeute erwartet (Suwelack, Wüst, Fleischmann und Kruse, 2016; Heidari et al., 2019; Funke und Ziegler, 2010; González-Arias et al., 2022), was sich mit dem Ansatz deckt. Zusätzlich weist der Mittelwert der Streuung in Form des prozentualen Fehlers ( $\text{MPE}_{g,OFMSW} = 5,67\%$  und  $\text{MPE}_{g,GS} = 1,12\%$ ) deutlich geringere Fehler auf und die Gasphase besitzt mit  $<2\%$  einen geringen Einfluss auf die Gesamtbilanz. Dadurch wird der lineare Ansatz an dieser Stelle als hinreichend genau betrachtet.

**CO<sub>2</sub>** Der CO<sub>2</sub>-Gehalt ( $\xi_{CO_2}$ ) nimmt mit zunehmenden Prozessbedingungen kontinuierlich ab. Für OFMSW wird dabei ein hoher linearer Zusammenhang erzielt ( $r_{CO_2,OFMSW} = -0,92$ ). Durch die geringe Abnahme von  $\xi_{CO_2}$  bei der Versuchsreihe mit Gärsubstrat, ist der lineare Zusammenhang weniger stark ausgeprägt  $r_{CO_2,GS} = -0,45$ . Trotzdem werden bei beiden Eingangsstoffen geringe Fehler ( $\text{MAPE}_{CO_2,OFMSW} = 0,21\%$  und  $\text{MAPE}_{CO_2,GS} = 0,83\%$ ) erzielt.

Damit wurde gezeigt:

- Durch die Anpassung der Regressionskoeffizienten für die Berechnung von der Reaktionsintensität  $f_b$  kann die Annahme  $f_b = f_g$  bestätigt werden.
- Das Verhalten zwischen der Sauerstoffabnahme und der Kohlenstoffzunahme ist stark linear und kann gut über den Regressionsansatz abgebildet werden. Da beide Elemente >90 Gew.-% der Organik ausmachen und Kohlenstoff einer entscheidenden Bedeutung in der weiteren Behandlung der Produkte zukommt, ist dies eine bedeutsame Erkenntnis.
- Zusätzlich besteht für die meisten Ausbeuten ein linearer Zusammenhang zwischen  $Y_x$  und  $f_g$ .
- Unzureichende lineare Zusammenhänge  $r < 0,5$  führen trotzdem zu annehmbaren Fehlern. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Ausbeuten in Abhängigkeit von der Umsatzrate nahezu konstant bleiben.
- Vergleichbar hohe Streuungen werden bei den Gasausbeuten erzielt. Trotzdem wird für das Modell angenommen, dass die Entwicklung des Mittelwertes das Verhalten bei der HTC hinreichend genau abbildet.

### 5.1 Vergleich zwischen den Labor- und den Technikumsversuchen

Neben den Laborversuchen wurden experimentelle Daten im Technikumsmaßstab mit OFMSW als Eingangsstoff erzeugt. Um die Ergebnisse mit den Laborversuchen vergleichen zu können, werden die erzielten Ergebnisse mit dem Regressionsansatz aus den Laborversuchen verglichen und anhand der Fehler „MPE“ und „MAPE“ ausgewertet. Die Zusammensetzung der HTC-Kohlen wurde für das Endprodukt und die Zwischenproben bestimmt. In den Abbildungen 5.6 bis 5.8 sind die Ergebnisse der Ausbeuten  $Y_x$  in Abhängigkeit von den Regressionsansätzen aus den Laborversuchen dargestellt.

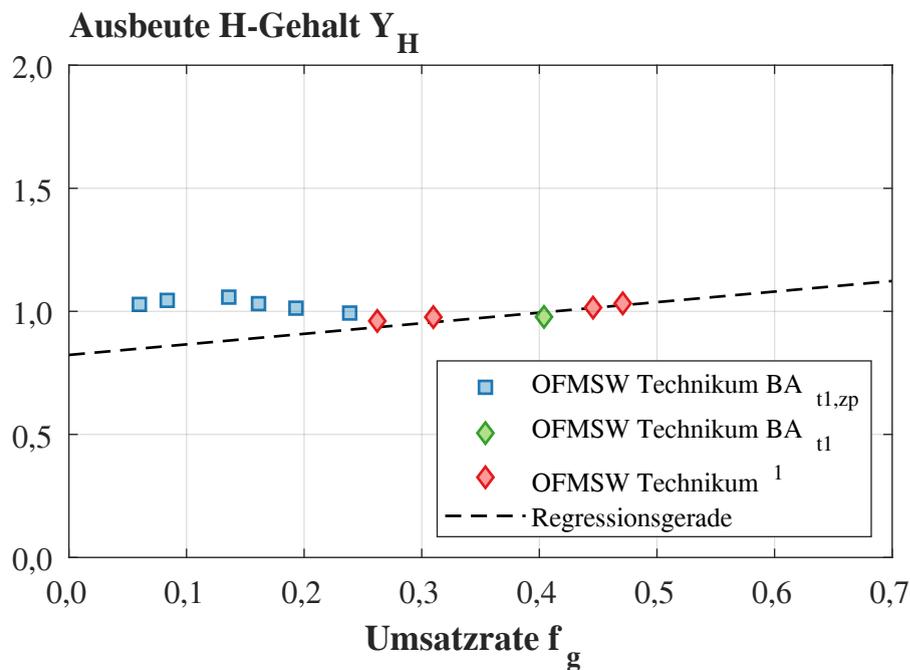
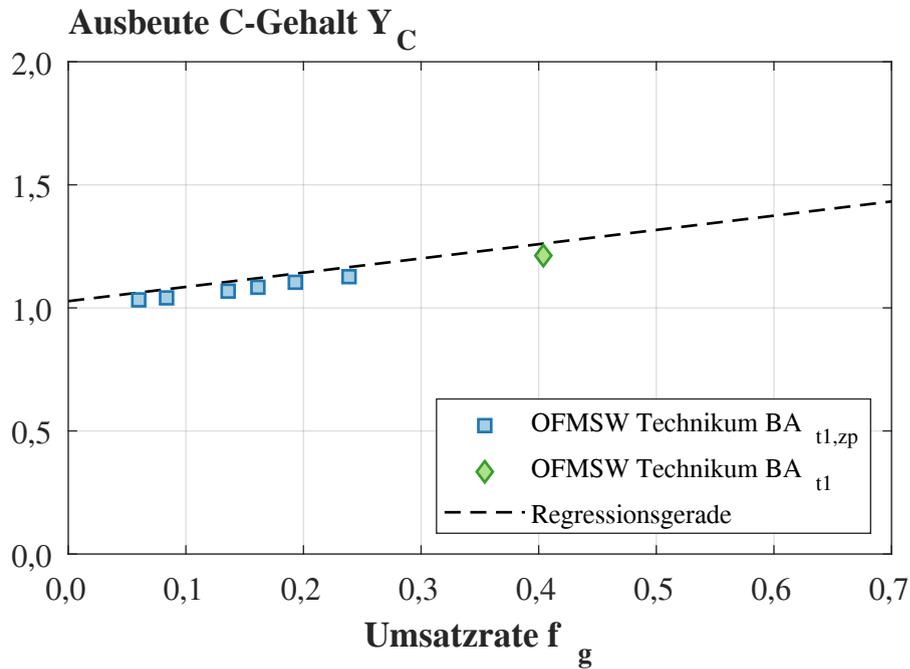


Abbildung 5.6: Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). t: Technikum, zp: Zwischenproben,  $^1$ : Ergebnisse aus Stobernack (2022) aus weiteren Technikumsversuchen mit OFMSW. Teil 1: Ausbeuten vom C-Gehalt und H-Gehalt.

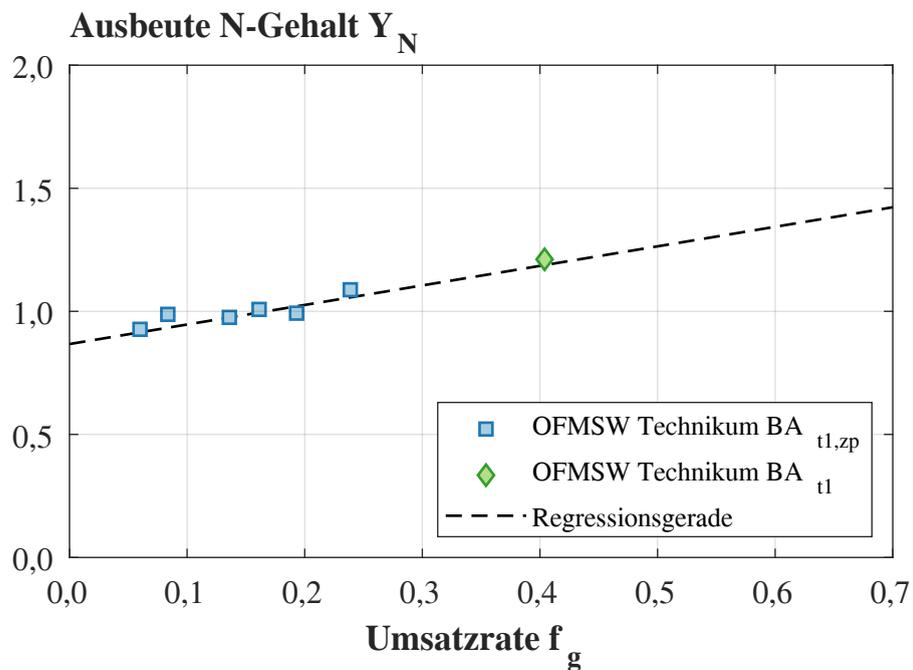
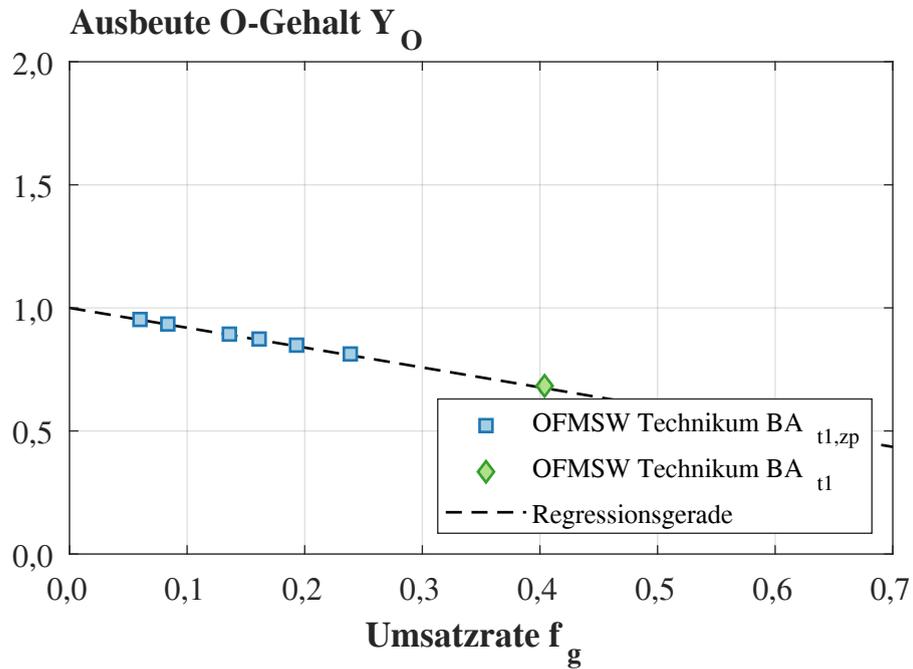


Abbildung 5.7: Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). t: Technikum, zp: Zwischenproben. Teil 2: Ausbeuten vom O-Gehalt und N-Gehalt.

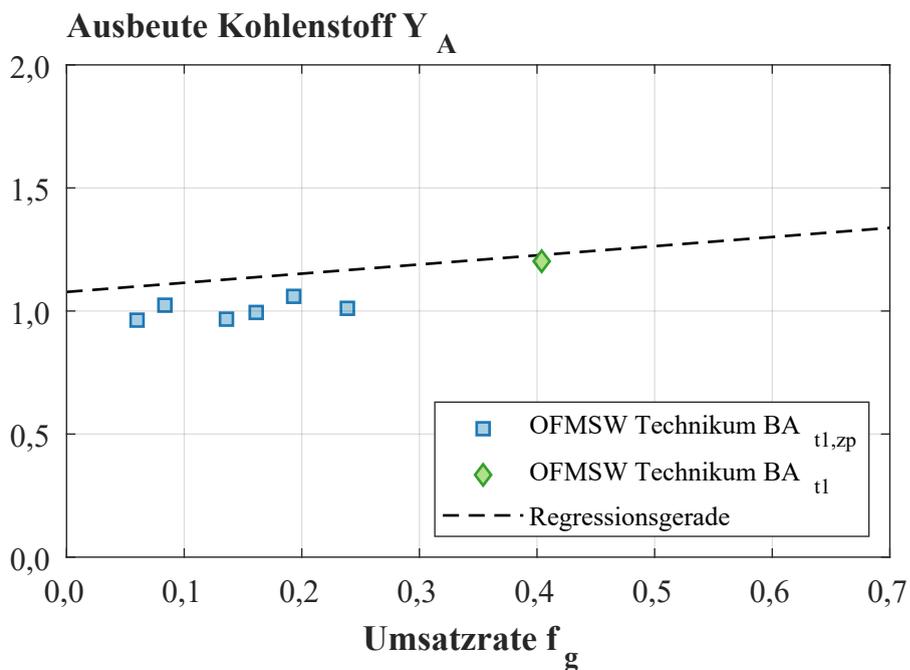
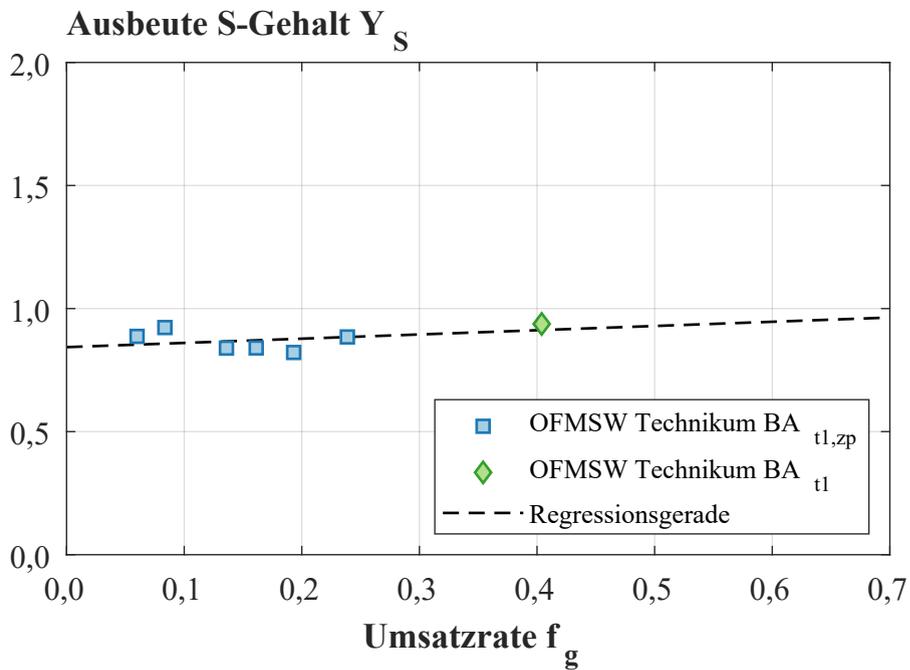


Abbildung 5.8: Vergleich der Ergebnisse aus dem Technikumsmaßstab mit dem Regressionsmodell für häuslichen Bioabfall (OFMSW). t: Technik, zp: Zwischenproben. Teil 3: Ausbeuten vom S-Gehalt und Aschegehalt.

Die Auswertung der Gesamtmasse und der Gasphase wurde nur für das Endprodukt durchgeführt, da bei den Zwischenproben keine quantitativen Aussagen getroffen werden können. In Tabelle 5.2 sind die Fehler  $MPE$  und  $MAPE$  aufgelistet, um die Genauigkeit evaluieren zu können.

Tabelle 5.2: Vergleich der Versuchsreihe im Technikumsmaßstab mit den Laborversuchen.

	$Y_C$	$Y_H$	$Y_O$	$Y_N$	$Y_S$	$Y_A$			
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]			
n	7	7	7	7	7	7			
MPE	3,4	-11,6	-0,5	-1,5	0,0	11,4			
MAPE	3,4	12,1	0,5	2,3	3,9	11,4			
	$Y_C$	$Y_H$	$Y_O$	$Y_N$	$Y_S$	$Y_A$	$Y_f$	$Y_g$	$\xi_{CO_2}$
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
n	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MPE	4,0	-1,9	1,93	-1,94	-2,67	2,17	4,0	-66,8	0,2

Insgesamt können bei den Ausbeuten der organischen Zusammensetzung und dessen Entwicklung in Abhängigkeit von der Umsatzrate gute Übereinstimmungen erzielt werden ( $MPE$  und  $MAPE < 3,9\%$ ). Eine Ausnahme bilden die Ausbeuten von Wasserstoff  $Y_H$ , bei denen die Fehler  $MPE_H = -11,6\%$  und  $MAPE_H = 12,1\%$  betragen. Hierbei liegen insbesondere bei geringen Umsatzraten ( $f_g < 0,2$ ) die Ausbeuten über der Korrelation aus den Laborversuchen. Da die Reaktionen im Wasser stattfinden, nimmt Wasserstoff sowohl aus der Biomasse, als auch aus dem Wasser am Reaktionsnetzwerk teil, was die Bilanzierung des Elements erschwert. Eine mögliche Ursache kann in den niedrigeren Wassergehalten bei geringeren Verweilzeiten liegen (verglichen zu den Laborversuchen). Ein hoher Trockengehalt kann grundsätzlich die Ausbeuten im Feststoff erhöhen (Kapitel 2.4). Zusätzlich werden in dem Diagramm (Abbildung 5.6) die Ergebnisse für die HTC-Kohlen aus dem Endprodukt von weiteren Technikumsversuchen mit OFMSW dargestellt. Diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit der Korrelation. Die Ausbeuten der Aschegehalte weisen bei den Zwischenproben geringere Werte im Vergleich zu den Laborversuche auf. Die Zwischenproben wurden über ein Lochblech abgeführt, wodurch die Partikelgröße der Zwischenproben beschränkt war. Dies könnte große, anorganische Partikel (z.B. Steine) zurückgehalten haben. Zusätzlich kann es trotz Durchmischung zu Ab-

lagerungen vor allem von Sand gekommen sein, der einen Großteil der Anorganik ausmacht.

In Ergänzung wird in Tabelle 5.2 das Endprodukt gesondert betrachtet. Hierbei wird neben den Ausbeuten der Zusammensetzung, die Feststoffausbeute und die Ausbeute der Gasphase sowie dessen  $CO_2$ -Gehalt berechnet. Im Gegensatz zu den Zwischenproben liegen hierbei alle Ausbeuten im Bereich der Laborversuche. Eine Ausnahme bildet die Ausbeute der Gasphase ( $Y_g = 0,06$ ), die mit 66 % unter der berechneten Ausbeute liegt. Dafür könnten Druckverlusten während der Abkühlzeit im Reaktor oder Verluste bei der Entspannung über die Abgasnachbehandlung verantwortlich sein.

Neben der Abhängigkeit der Ausbeuten von der Umsatzrate wird in Abbildung 5.9 die Umsatzrate mit der in den Laborversuchen ermittelten Reaktionsintensität  $f_b$  für OFMSW verglichen. Durch eine höhere Reaktionsintensität in Form von steigenden Temperaturen und Verweilzeiten nimmt die Umsatzrate zu. Bei geringen Umsatzraten weicht  $f_b$  von den Laborversuchen ab, was bereits in weiteren Technikumsversuchen beobachtet wurde. Im Gegensatz zu den Laborversuchen beträgt der Trockengehalt in dem Reaktor zu Anfang 40 %, sinkt bis zur ersten Zwischenprobe auf circa 24 % ab und ist erst bei Versuchsende mit 12,7 % vergleichbar zu den Laborversuchen. Ein hoher Wassergehalt kann die Hydrolyse begünstigen (Kapitel 2.4) und damit die Umsatzraten beschleunigen. Des Weiteren könnten trotz Durchmischung besonders in der Aufheizphase Temperaturdifferenzen zwischen der Messstelle (Kopfbereich des Reaktors) und den reagierenden Partikeln vorliegen. Dies kann durch einen verlangsamten Wärmeeintrag begründet werden, der aus den größeren Partikelgrößen (Kapitel 2.4) und der größeren Gesamtmasse im Technikumsmaßstab resultiert.

In dem Technikumsversuch wurde im Gegensatz zu den Laborversuchen OFMSW als Einsatzstoff eingesetzt, welcher die Zusammensetzung für einen spezifischen Tag repräsentiert. Durch jährliche Fluktuationen und Inhomogenitäten im Einsatzstoff weicht die Zusammensetzung der Biomasse geringfügig von dem Durchschnittswert in den Laborversuchen ab (Kapitel A.7.1). Zudem wurde bei den Technikumsversuchen konfektionierter OFMSW verwendet, der in der Biogasanlage bereits aufberei-

tet wurde. Trotzdem konnten durch Anwendung des Modellansatzes für OFMSW größtenteils die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden.

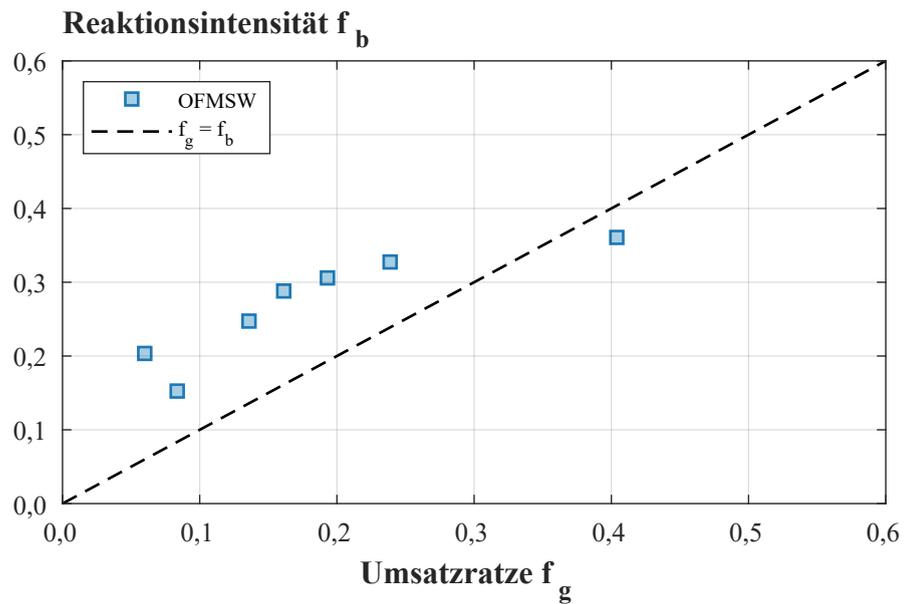


Abbildung 5.9: Abhängigkeit zwischen der Reaktionsintensität  $f_b$  und der Umsatzrate  $f_g$  für die hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall (OFMSW) im Technikumsmaßstab.

---

## 6 Methodik zur Bewertung ganzheitlicher Prozessketten

Ziel der Modellierung ist es, ein tragfähiges, universelles Modell zu entwickeln, um relevante, ganzheitliche Prozessketten im industriellen Maßstab energetisch darstellen und vergleichen zu können. Das Modell basiert auf einem modularen Ansatz. Für einzelne Bausteine (z.B. Pumpe, HTC-Reaktor, Trockner) werden Massen- und Energiebilanzen aufgestellt und in dem entsprechenden Modul zusammengefasst. Die einzelnen Module werden anschließend zu Prozessketten verknüpft. Durch die modulare Aufbauweise können die Prozessketten beliebig ergänzt und erweitert werden. In dieser Arbeit setzen sich die Prozessketten aus den Modulen „HTC“, „Vergärung“, „Verbrennung“, „Vergasung“ und „Kompostierung“ zusammen. In Abbildung 6.1 sind potentielle Prozessketten dargestellt.

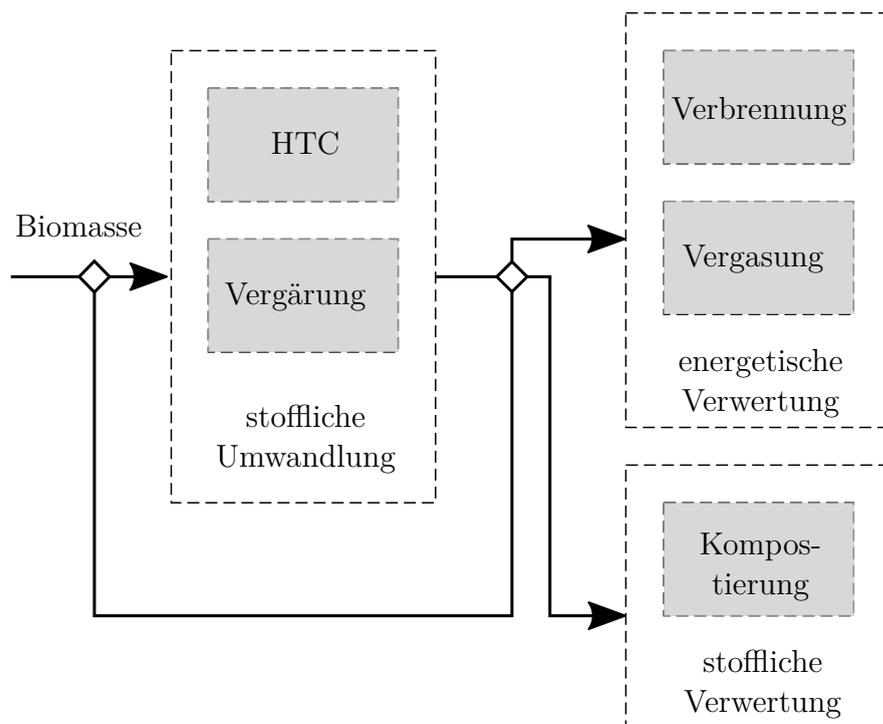


Abbildung 6.1: Verwendete Module im Modell.

Die chemisch-physikalischen Parameter stammen aus der Stoffdatenbank in Asther (Oguz Barin, 2019). Das System richtet sich nach einem sequenziell modularen Ansatz (Futterer und Munsch, 1990). Dies bedeutet, dass Grundoperationen entlang der Flussrichtung berechnet werden und potentielle Rückführungen iterativ erfolgen. Die Bilanzierung und Verknüpfung der einzelnen Bausteine findet in Matlab (The MathWorks Inc., 2020) statt. Zusätzlich besteht in Simulink (The MathWorks Inc., 2020) die Möglichkeit, die Prozessketten diskret dynamisch zu modellieren. Die Ein- und Ausgangsparameter werden in Microsoft Excel (Microsoft Corporation, 2019) eingegeben und ausgelesen. In Abbildung 6.2 ist der Aufbau schematisch dargestellt.

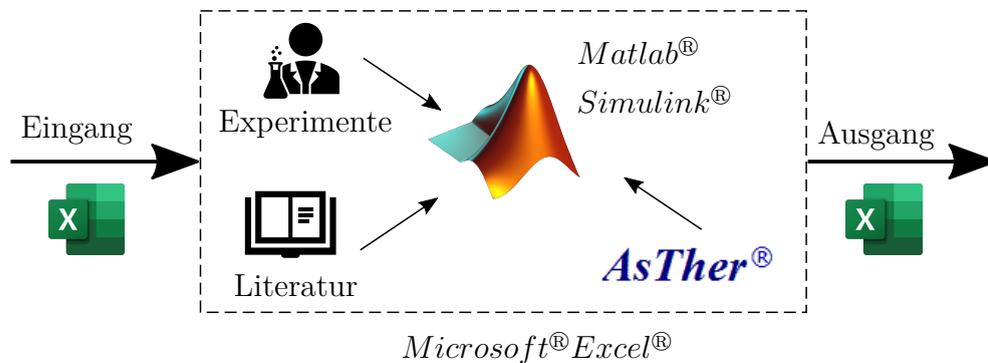


Abbildung 6.2: Schematischer Aufbau der Modellierung.

Grundsätzlich können mit dem Modellaufbau verschiedene Einsatzstoffe abgebildet und bewertet werden. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Verwertung von OFMSW. Mit Bezug auf den Einsatzstoff werden im späteren Verlauf die Module näher beschrieben und potentielle Prozessketten abgeleitet.

## 6.1 Module

Um den Einfluss der HTC auf die Verwertung von OFMSW umfassend beurteilen und mit konventionellen Verwertungswegen vergleichen zu können, werden in Kapitel 6.2 verschiedene ganzheitliche Prozessketten gebildet. Die Prozessketten basieren

auf den Modulen in Abbildung 6.3. In Kapitel A.7 sind die spezifischen Randbedingungen und Parameter aufgeführt, die für die Bausteine und Module verwendet werden.

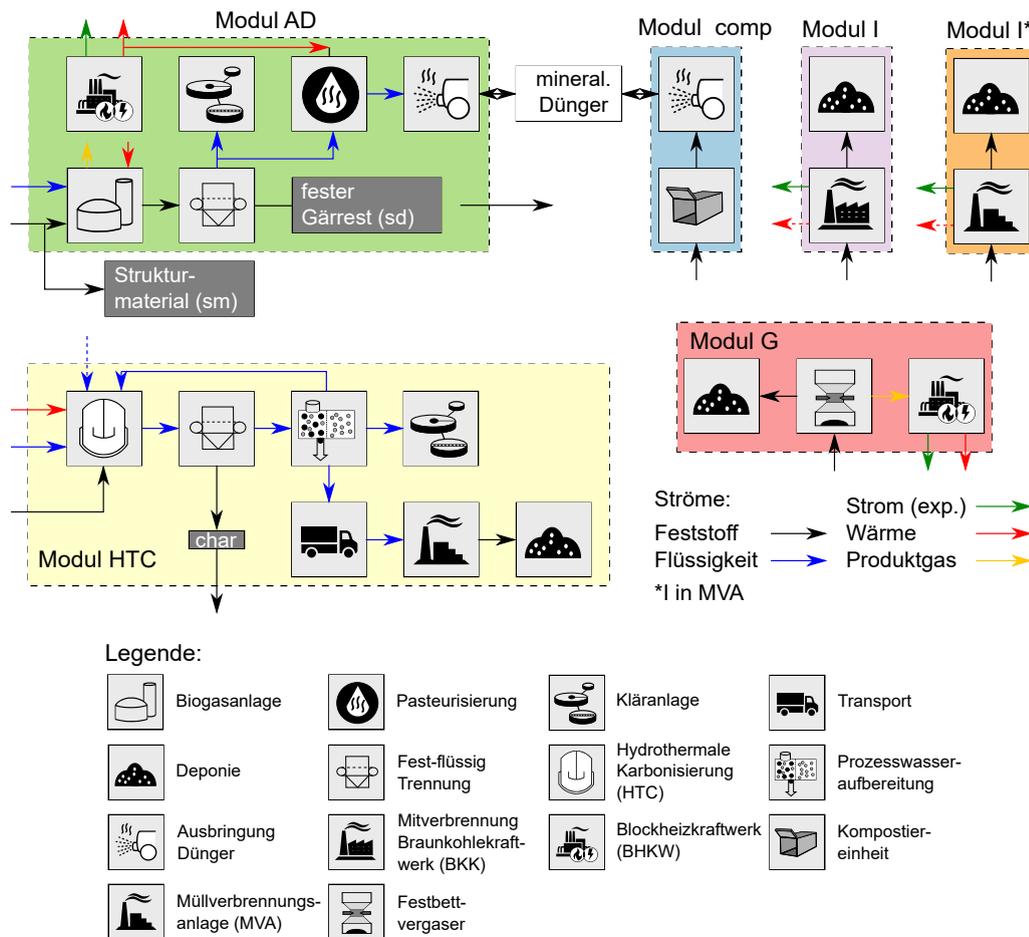


Abbildung 6.3: Vereinfachte Darstellung der Module am Beispiel von häuslichem Bioabfall (OFMSW). Der Eigenstrombedarf wird nicht mit dargestellt. HTC: hydrothermale Karbonisierung, AD: Vergärung, comp: Kompostiereinheit, I: Verbrennung, G: Vergasung, sm: Strukturmaterial, sd: fester Gärrest.

### **6.1.1 Modul: „Vergärung“**

Das Modul „Vergärung“ basiert auf Mayer et al. (2020) und richtet sich nach einer bestehenden Biogasanlage am Forschungs- und Innovationsstandort :metabolon in Lindlar. Die Biogasanlage arbeitet nach dem Valorga-Verfahren (Wolf, 2013). Das Modul beginnt mit der Aufbereitung von OFMSW, bei der schwer biologisch abbaubares Strukturmaterial entfernt und die Biomasse zerkleinert wird. Das übrig gebliebene Substrat wird mit Wasser vermengt und in den Gärbehälter gepumpt. Die Vergärung findet als Trockenvergärung einstufig unter mesophilen Bedingungen statt. Durch den biologischen Zersetzungsprozess entsteht Biogas, welches in einem BHKW energetisch verwertet wird. Als Rückstand verbleibt Gärsubstrat, das im Anschluss über Schnecken- und Filterpressen in drei Fraktionen (fester Gärrest, flüssiger Gärrest und Prozesswasser) separiert wird. Eine Kläranlage reinigt das Prozesswasser auf, während der flüssige Gärrest als Dünger dient.

### **6.1.2 Modul: „Kompostierung“**

Das Modul „Kompostierung“ wurde ebenfalls in Mayer et al. (2020) ausgelegt. Hierbei wird der feste Gärrest zusammen mit dem Strukturmaterial behandelt. Die Kompostierung ist als Tunnelrotte ausgeführt, in der die aerobe Zersetzung der Biomassen stattfindet. Als Produkte entstehen Kompost (Dünger) und Abgas (hauptsächlich CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O).

### **6.1.3 Modul „HTC“**

Das Modul „HTC“ wurde bereits in Stobernack et al. (2020) veröffentlicht. Im ersten Schritt findet eine Aufbereitung der Biomasse statt, indem diese zerkleinert und von Störstoffen befreit wird. Ein Mischer vermengt die Biomasse anschließend mit Wasser, so dass sich der gewünschte Trockengehalt einstellt. Eine Pumpe verdichtet die Suspension auf das Druckniveau des HTC-Prozesses und fördert diese in den Re-

aktor. Dem eigentlichen Reaktor ist eine Wärmerückgewinnung nachgeschaltet, um den Energiebedarf zu reduzieren. Der Dekanter separiert die entspannte Suspension im Anschluss in Prozesswasser und HTC-Kohle. Die entwässerte HTC-Kohle wird getrocknet und pelletiert.

Die Prozesswasseraufbereitung spielt eine zentrale Rolle bei der HTC von Biomassen (Kapitel 2.5.2). Inwiefern die Verwertungswege energetisch rentabel sind, muss individuell für die Einsatzstoffe, abhängig von den Verfahrensparametern und Randbedingungen, bewertet werden. In dieser Arbeit bereitet ein zweistufiges Membranverfahren in dem Baustein „Prozesswasseraufbereitung“ das Prozesswasser auf. Das Verfahren, angelehnt an Stark und Maas (2014), besteht aus einer Nanofiltration sowie einer Umkehrosmose und separiert das Prozesswasser in Permeat und Konzentrat. Das aufgereinigte Permeat wird vorzugsweise in die HTC-Anlage zurückgeführt oder in den Vorfluter einer Kläranlage geleitet. Das Konzentrat wird sowohl zurückgeführt als auch in einer Müllverbrennungsanlage energetisch verwertet, um eine zu hohe Aufkonzentration zu vermeiden.

### 6.1.4 Module „Verbrennung“

Die Verbrennung findet entweder in einer Müllverbrennungsanlage oder in einem Braunkohlekraftwerk statt. Beide Möglichkeiten sind zentral als Mitfeuerung in bestehenden Anlagen ausgeführt.

**Modul „Verbrennung“ in der Müllverbrennungsanlage:** Die direkte Verbrennung von OFMSW findet in einer Müllverbrennungsanlage statt. Dafür wird die Biomasse zusammen mit weiteren Abfallfraktion verbrannt.

**Modul „Verbrennung“ im Braunkohlekraftwerk:** Die Verbrennung der HTC-Kohlen erfolgt zentral als Mitfeuerung in einem Braunkohlekraftwerk. Die Mitverbrennung bietet eine kostengünstige und schnell zu realisierende Möglichkeit, die Bio-kohlen energetisch zu nutzen (Baxter, 2005). Zudem schafft der rückläufige Braunkohleverbrauch Kapazitäten für die Substitution mit regenerativen Brennstoffen.

Trotzdem kann die Mitfeuerung nur eine vorübergehende Lösung darstellen, da die Braunkohlekraftwerke mit dem geplanten Kohleausstieg in absehbarer Zeit vom Netz gehen.

Das Modell unterscheidet zwei Szenarien für die Mitfeuerung im Braunkohlekraftwerk. Im ersten Fall wird die HTC-Kohle dezentral produziert, zum nächstliegenden Braunkohlekraftwerk transportiert und dort energetisch verwertet. Alternativ findet die Produktion der HTC-Kohle zentral neben dem Braunkohlekraftwerk statt, wodurch die Transportwege des Brennstoffes entfallen (Kapitel A.7.7).

### 6.1.5 Modul „Vergasung“

Eine Alternative zur Mitverbrennung bieten dezentrale Lösungen. Die dezentrale Behandlung bietet den Vorteil, dass die Systeme für die spezifischen Anwendungsfälle und Einsatzstoffe ausgelegt werden können. Zusätzlich ermöglicht die Infrastruktur häufig die Kraft-Wärme-Kopplung (KWK), wodurch die Gesamtwirkungsgrade verglichen mit der reinen Stromerzeugung steigen. Während die Mitfeuerung nur eine Übergangslösung darstellen kann, bietet die dezentrale Behandlung eine langfristige Alternative. Etablierte Konversionsverfahren zur dezentralen Verwertung von festen Biomassen sind die Vergasung und die Verbrennung. Böhning und Beckmann (2013) geben einen Überblick über Konzepte zur dezentralen Energieversorgung. In den Prozessketten werden Leistungsbereiche  $<2 \text{ MW}_{\text{el}}$  erzielt. Für Einheiten mit geringen elektrischen Leistungen ( $<5 \text{ MW}_{\text{el}}$ ) werden bei der Vergasung (inkl. BHWK), im Vergleich zu einem Holzheizkraftwerk mit Dampfturbine, höhere elektrische Wirkungsgrade und Gesamtwirkungsgrade erreicht (Böhning und Beckmann, 2013). Die geringeren elektrischen Wirkungsgrade im Holzheizkraftwerk sind darauf zurückzuführen, dass die Dampfturbinen aus wirtschaftlichen Gründen in den Leistungsbereichen einstufig ausgeführt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird für den dezentralen Fall die Vergasung der HTC-Kohle untersucht. Das Modul „Vergasung“ kombiniert die thermochemische Behandlung der HTC-Kohle in einer Vergasungseinheit mit der energetischen Verwertung

des Produktgases in einem BHKW. Da die Vergasungseinheit spezifisch für die HTC-Kohle ausgelegt und eingesetzt werden kann, bietet diese Alternative eine langfristige Lösung. Die Vergasung erzeugt einen Sekundärenergieträger (Produktgas) aus dem Brennstoff. Dies bietet, im Gegensatz zu der Verbrennung, die Vorteile einer flexibleren und vielseitigeren Verwertung (Kaltschmitt et al., 2016). Die Vergasung wird im Modell dezentral in einem Festbettvergaser im Gleichstrom ausgeführt und das gereinigte Produktgas anschließend in einem BHKW verbrannt.

## 6.2 Prozessketten

In Abbildung 6.4 sind die untersuchten Prozessketten aufgeführt. Die Prozessketten „I“ und „AD+comp“ beschreiben konventionelle Verwertungswege für die Behandlung von OFMSW. Die weiteren Prozessketten stellen alternative Behandlungsmöglichkeiten mit der Integration des HTC-Moduls dar. Für eine bessere Übersichtlichkeit und um eine wiederholte Beschreibung der Prozessketten zu vermeiden, werden die relevanten Module mit  $X$  zusammengefasst.

„I“: Das KrWG schreibt in Deutschland ein separates Sammeln und Entsorgen von OFMSW vor. Eine unzureichende Abfalltrennung sorgt noch immer dafür, dass Anteile des OFMSW mit anderen Abfallfraktionen entsorgt und teilweise in Müllverbrennungsanlagen mitverbrannt werden. In der Prozesskette „I“ wird OFMSW in einer Müllverbrennungsanlage energetisch verwertet und die Aschefraktion anschließend deponiert. Die Müllverbrennungsanlage produziert sowohl Strom als auch Wärme. Überschüssige Wärme wird in ein Fernwärmenetz eingespeist und entsprechend eines Lastprofils aus Mayer et al. (2020) genutzt.

„AD+comp“: Die Prozesskette „AD+comp“ kombiniert die Module „Vergärung“ und „Kompostierung“, was einer konventionellen Behandlung von Biomassen in einer Biogasanlage entspricht. Das BHKW erzeugt Strom und Wärme, die zur Deckung des Eigenbedarfs verwendet werden. Zusätzlich wird Wärme in ein Fernwärmenetz eingespeist. In einer Tunnelrotte findet nachfolgend eine Kompostierung vom

festen Gärrest zusammen mit dem Strukturmaterial statt. Der Kompost und der flüssige Gärrest werden als Dünger eingesetzt.

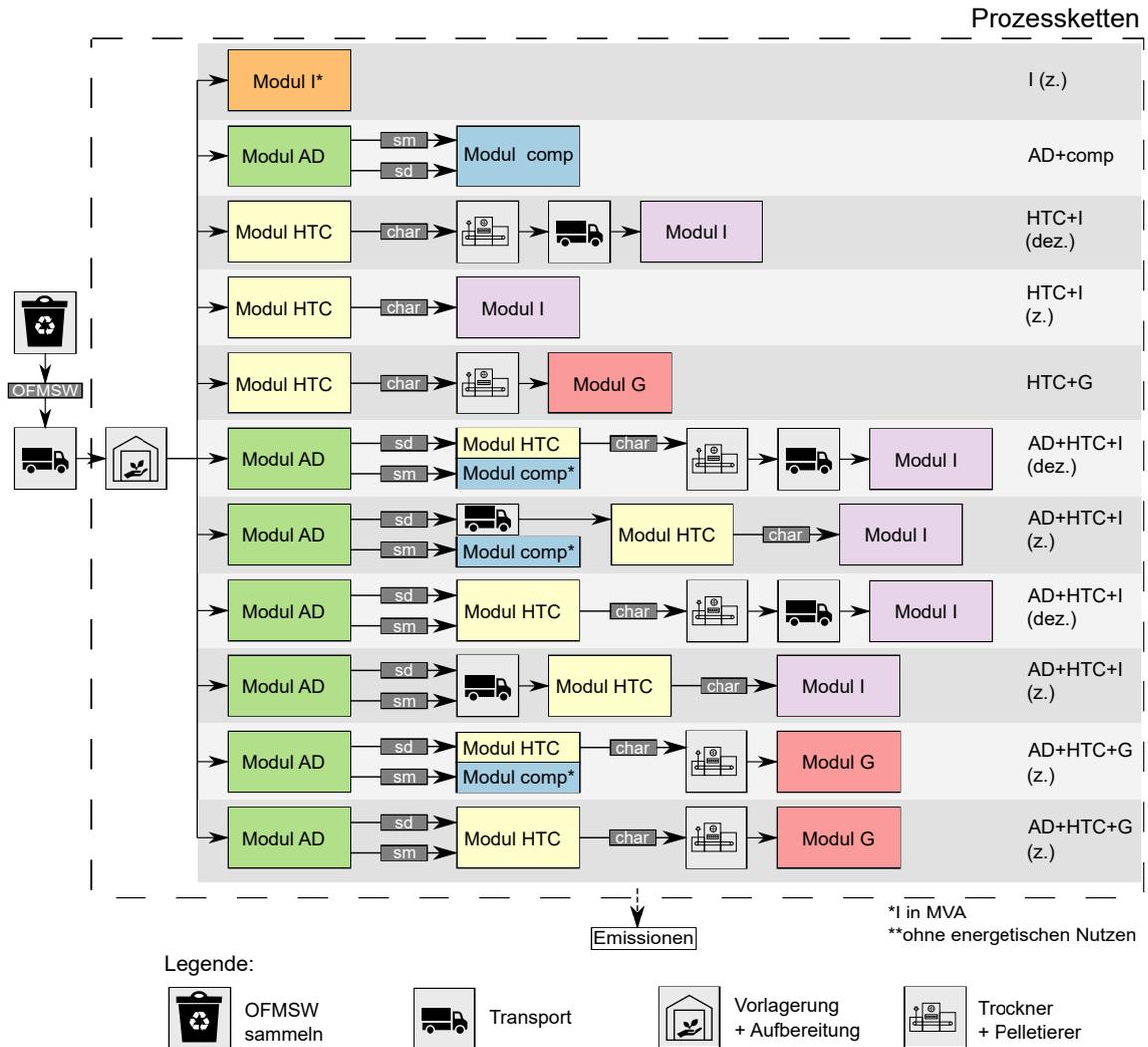


Abbildung 6.4: Vereinfachte Darstellung potentieller Prozesspfade und deren Systemgrenzen. OFMSW: häuslicher Bioabfall, sm: Strukturmaterial, sd: fester Gärrest.

„HTC+X“: In den Prozessketten „HTC+X“ wird OFMSW im Modul „HTC“ behandelt. Das Prozesswasser wird aufbereitet und in einer Müllverbrennungsanlage energetisch verwertet oder in einem Klärwerk entsorgt. Die thermochemische Be-

handlung findet für die HTC-Kohle in einer Verbrennung (X+I) oder Vergasung (X+G) statt. Bei der thermochemischen Behandlung werden die Fälle dezentrale Verbrennung (X+I (dez.)), zentrale Verbrennung (X+I (dez.)) und Vergasung (X+G) unterschiedenen.

**„AD+HTC+X (exkl./inkl. sm)“:** Die Prozessketten „AD+HTC+X (inkl./exkl. sm)“ kombinieren die Vergärung mit der HTC. Dies vereint die Vorteile der Vergärung (moderater Energieaufwand) und der HTC (vollständiger Umsatz). Die Prozessketten unterscheiden sich in zwei Fälle. In „X (exkl. sm)“ wird das vor der Vergärung entfernte Strukturmaterial (sm) direkt in die Tunnelrotte überführt und ohne energetischen Nutzen verwertet. Um den organischen Anteil des OFMSW vollständig energetisch nutzen zu können, wird in „X (inkl. sm)“ das Strukturmaterial zusammen mit dem Gärrest in dem HTC-Modul behandelt.

**„X+I (dez.)“, „X+I (z.)“, „X+G“:** Die thermochemische Behandlung der HTC-Kohle unterscheidet zwei Verfahren. In den Prozessketten „+I“ findet eine Verbrennung und in „+G“ eine Vergasung der HTC-Kohle statt. Die Verbrennung kann entweder dezentral „X+I (dez.)“ oder zentral „X+I (z.)“ ausgeführt werden. In „X+I (dez.)“ steht das HTC-Modul an dem Umschlagpunkt für OFMSW. Dort wird die HTC Kohle getrocknet (TS= 90 Gew.-%), um biologische Aktivität während der Lagerung und dem Transport zu vermeiden, pelletiert und zum Kraftwerk transportiert. In den Prozessketten „X+I (z.)“ erfolgt die Karbonisierung im HTC-Modul neben dem Braunkohlekraftwerk und die HTC-Kohle wird direkt nach der mechanischen Entwässerung in das Kraftwerk überführt.

Das zweite thermochemische Verfahren ist eine dezentrale Vergasungseinheit „+G“. Bei der Vergasung wird die HTC-Kohle bis zu einem Trockengehalt von 85% getrocknet, pelletiert und im Modul „Vergasung“ thermisch verwertet. Die Verbrennung des Produktgases erfolgt in einem BHKW, welches anschließend Strom und Wärme produziert.

## 6.2.1 Bewertungskriterien

Um allgemein Prozessketten unter energetischen Aspekten bewerten und vergleichen zu können, bedarf es Bewertungskriterien. Die Bewertung erfolgt in diesem Ansatz mit Hilfe von Wirkungsgraden. In Abbildung 6.5 sind die Sachbilanzen für die Wirkungsgrade abgebildet. Allgemein setzen Wirkungsgrade den Nutzen und Aufwand ins Verhältnis. In Abhängigkeit von der Definition des Nutzens und des Aufwandes ergeben sich unterschiedliche Wirkungsgrade. Die Wirkungsgrade werden in diesem Ansatz in Brutto- und Nettowirkungsgrade unterschieden.

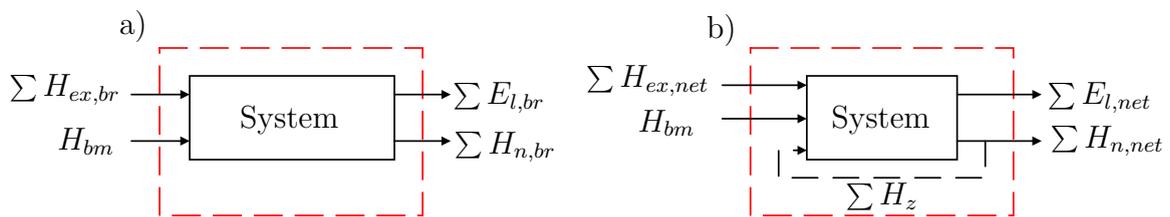


Abbildung 6.5: Vereinfachte Energiebilanz zur Bildung von Wirkungsgraden.  $\sum H_{ex}$ : Externe Energie,  $H_{bm}$ : chemisch gebundene Energie der Biomasse;  $\sum E_v$  = abgeführte Energie durch Verluste;  $\sum H_n$  = Nutzenergie;  $\sum H_r$  = zurückgeführte Energie, um die externe Energie zu substituieren, *br*: Brutto, *net*: Netto.

Der Bruttowirkungsgrad  $\eta_{1,br}$  gibt allgemein das Verhältnis der Summen der theoretisch nutzbaren Energien  $\sum H_{n,br}$  zu den zugeführten Energien wieder (Gleichung 6.1). Die zugeführte Energie ist dabei die Summe aus der chemisch gebundenen Energie der Biomasse  $H_{bm,br}$ , die über den Heizwert berechnet wird und den kumulierten extern zugeführten Energien  $\sum H_{ex,br}$ . Mit dem Bruttowirkungsgrad wird beschrieben, welcher Anteil der zugeführten Energie theoretisch nutzbar ist. Des Weiteren kann eine Einschätzung über das energetische Potential der Prozessketten gegeben werden, ohne die spezifischen Randbedingungen zu berücksichtigen.

$$\eta_{1,br} = \frac{\sum H_{n,br}}{H_{bm} + \sum H_{ex,br}} \quad (6.1)$$

Der Nettowirkungsgrad  $\eta_{1,net}$  gibt das Verhältnis der Summe der tatsächlich nutzbaren Energien  $\sum H_{n,net}$  zu den zugeführten Nettoenergien nach der Gleichung 6.2 wieder. Die tatsächlich nutzbaren Energien sind die genutzten Energien, bei denen die spezifischen Randbedingungen der Prozessketten berücksichtigt werden. Die zugeführten Energien setzen sich beim Nettowirkungsgrad aus der chemisch gebundenen Energie der Biomasse und den kumulierten Energien der extern zugeführten Nettoenergien  $\sum H_{ex,net}$  zusammen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass  $\sum H_{ex,net} \leq \sum H_{ex,brut}$ , da bei der Nettosachbilanz der Anteil der extern zugeführten Energie durch Wärmerückgewinnung gesenkt werden kann.

$$\eta_{1,net} = \frac{\sum H_{n,net}}{H_{bm} + \sum H_{ex,net}} \quad (6.2)$$

Die genutzten Energieformen können in den Prozessketten sowohl Strom als auch Wärme sein. Um die beiden Energieformen vergleichbarer darzustellen, wurden neben den energetischen die exergetischen Wirkungsgrade  $\eta_2$  nach der Gleichung 6.3 und 6.4 eingeführt.

$$\eta_{2,br} = \frac{\sum E_{n,br}}{E_{bm} + \sum E_{ex,br}} \quad (6.3)$$

$$\eta_{2,net} = \frac{\sum E_{n,net}}{E_{bm} + \sum E_{ex,net}} \quad (6.4)$$

Die Berechnung der exergetischen Wirkungsgrade findet analog zu den energetischen Wirkungsgraden statt. Als Unterschied werden die zu- und abgeführten Energien durch Exergien ersetzt. Als Exergie wird der Anteil der Energie bezeichnet, mit dem das System Arbeit verrichten kann, wenn dieser in das thermodynamische Gleichgewicht seiner Umgebung gebracht wird. Die Exergie  $E_i$  ist daher abhängig von der Umgebungstemperatur und wird aus der Energie  $H_i$  mit Hilfe des Exergiefaktors  $Ex_i$  in der Gleichung 6.5 berechnet. Für den Strom und die chemisch gebundene Energie ist der Exergiefaktor  $Ex_i = 1$ . Die Exergie, die sich aus der Wärme er-

gibt, wird mit dem Exergiefaktor  $Ex_w$  nach der Gleichung 6.6 in Abhängigkeit von der Referenztemperatur  $T_0$  und der gemittelten Temperatur des Wärmestromes  $T_m$  entsprechend dem Carnot-Wirkungsgrad gebildet.

$$E_i = Ex_i \cdot H_i \quad (6.5)$$

$$Ex_w = 1 - \frac{T_0}{T_m} \quad (6.6)$$

Neben den Wirkungsgraden werden als weitere Bewertungskriterien die Anteile der zugeführten Fremdenergien an der gesamten zugeführten Energie ( $\epsilon$ ) bewertet. Hierbei wird analog zu den Wirkungsgraden zwischen einer energetischen (Gleichung 6.7) und einer exergetischen (Gleichung 6.8) Betrachtungsweise differenziert. Der Anteil  $\epsilon$  kann zudem für die Brutto- und Netto-Sachbilanz aus Abbildung 6.5 ausgedrückt werden.

$$\epsilon_1 = \frac{\sum H_{ext}}{H_{bm} + \sum H_{ex}} \quad (6.7)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\sum E_{ext}}{E_{bm} + \sum E_{ex}} \quad (6.8)$$

Der Anteil an Fremdenergie ist insofern ein relevantes Bewertungskriterium, da die Beziehung der Fremdenergie eine Bezugsquelle voraussetzt und dafür die Infrastruktur vorhanden sein muss. Des Weiteren ist der Anteil der Fremdenergie eine bedeutsame Einflussgröße bei der ökologischen Betrachtung, da die extern zugeführte Energie bei dem derzeitigen Energiemix hauptsächlich aus fossilen Energiequellen erzeugt werden muss.

## 6.2.2 Randbedingungen

In dem Modell wurden die folgenden Randbedingungen getroffen:

### Allgemein:

- Die Hintergrunddaten (Enthalpien, Wärmekapazitäten etc.) stammen aus Oguz Barin (2019)
- Für die Korrelation vom Heizwert der festen und flüssigen Phase wird die Verbandsformel nach Michel (1938) verwendet (Gleichung 3.20).
- Alle Prozesse und Anlagen werden als marktreif betrachtet. Dabei ist die Voraussetzung, dass der Betrieb der Anlagen für die eingesetzten Stoffe im industriellen Maßstab möglich ist.
- Es werden keine Einschränkungen in der Infrastruktur angenommen. Dies bedeutet beispielsweise, dass eine beliebige Menge an HTC-Kohle im Braunkohlekraftwerk mitverbrannt werden kann.

**Wärmeverteilung:** Die Modellierung der Wärmeströme ist eine entscheidende Stellgröße, da sie sowohl die Energiebilanz als auch die Treibhausgasemissionen beeinflusst.

- Die produzierte Wärme wird bevorzugt zurückgeführt, um den Anteil an externer Energie zu senken. Die Wärmeverbraucher in der Biogasanlage können aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus mit Niedertemperaturwärme versorgt werden. Der HTC-Reaktor und Trockner benötigen Hochtemperaturwärme. Für die benötigte Fremdenergie wird Erdgas eingesetzt.
- Überschüssige Wärme aus dem BHKW wird in einem Fernwärmenetz genutzt. Steht nur überschüssige Niedertemperaturwärme zur Verfügung, bleibt diese aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus ungenutzt.

- Der Wirkungsgrad beträgt für die Wärmeübertragung zwischen flüssigen und gasförmigen Medien  $\eta_{wt,fl,g} = 90\%$  und zwischen zwei flüssigen Medien  $\eta_{wt,fl,fl} = 95\%$

**Dynamisches Modell:** Das Modell wurde diskret dynamisch simuliert, da vor allem zeitliche Differenzen von Wärmeerzeugung und -bedarf einen Einfluss auf die Wirkungsgrade haben können. Dies ist der Fall, wenn bei kälteren Temperaturen der Wärmebedarf bei den Verbrauchern und damit der Anteil an extern zugeführter Energie steigt. Dagegen kann bei geringerem Wärmebedarf zu viel Wärme produziert werden, die ungenutzt bleibt. Durchschnittswerte bilden dieses Verhalten nicht ab. Zusätzlich wurde validiert, ob die Abweichungen der Massen- und Energieflüsse ganzjährig innerhalb der Systemgrenzen blieben.

- Das Modell wurde dynamisch für ein Jahr in diskreten Zeitschritten von 1 h modelliert.
- Die dynamischen Eingangsgrößen sind der eingesetzte Bioabfall und die Umgebungstemperatur (Kapitel A.7.1).

### 6.3 Methodik zur Bestimmung der Treibhausgasemissionen

Neben der energetischen Bewertung der Prozessketten wird zusätzlich überprüft, inwiefern die Verwertungswege einen Beitrag zur Treibhausgasreduzierung leisten können. Dafür wurde in Stobernack et al. (2020, 2021) das Treibhausgaspotential (GWP) für die Prozessketten ermittelt. Weitergehende Informationen zur ökologischen Bilanzierung von Prozessketten sind in Mayer (2021) gegeben.

Die Berechnung des GWPs wurde mit Hilfe einer Ökobilanzierung (eLCA) durchgeführt. Die vollständige Bilanzierung berücksichtigt den gesamten Lebensweg des Produktes. Dazu zählen alle Emissionen, Energieströme und Materialverbräuche nach

aktuellem Kenntnisstand. Die eLCA wurde für die Bewertung der Prozessketten nach ISO 14040 und ISO 14044 durchgeführt.

Der Untersuchungsrahmen ist Deutschland. In Stobernack et al. (2020) wird das GWP quantifiziert, um einleitend den Einfluss der Substitution von Braunkohle durch HTC-Kohle aus OFMSW zu untersuchen. In Stobernack et al. (2021) wird die Hypothese getestet, inwiefern der Einsatz eines HTC-Moduls im Vergleich zu der konventionellen Prozesskette „AD+comp“ das GWP senken kann. Alle Prozesspfade werden als „gate-to-grave“ oder „gate-to-cradle“ ausgeführt. Die Ökobilanz beginnt an dem Umschlagpunkt für OFMSW (gate) und endet mit der Deponierung der Asche (grave) oder der Ausbringung vom Gärrest (cradle). Eine Ausnahme bildet die Prozesskette mit zentralem HTC-Modul („HTC+I (z.)“), bei der ein direkter Transport von OFMSW zum Braunkohlekraftwerk stattfindet. Die Bezugsgröße für die Eingangs- und Ausgangsdaten ist die Exergie, womit die funktionelle Einheit der „Produktion von 1 kWh Exergie“ entspricht. Dabei wird OFMSW als Ressource angesehen und die alleinige Behandlung von OFMSW nicht als Funktion der Produktsysteme betrachtet.

Insgesamt ist das Produktsystem eindimensional. Eine Ausnahme bildet die Rückführung von Nährstoffen durch die Ausbringung von flüssigem Gärrest und Kompost. Hierbei werden die Gärreste als nützliche Nebenprodukte betrachtet und die zugeführten Nährstoffe (Phosphor, Kalium und Stickstoff) mit der konventionellen Produktion von mineralischem Dünger verrechnet.

Die Sachbilanz (LCI) stellt die ein- und ausgehenden Flüsse zusammen, was die Grundlage jeder eLCA bildet. Für eine vollständige Bilanzierung wurden für jeden Prozess Neben- und Investitionsgüter, Material- und Energieströme sowie die Emissionen bilanziert. Die  $CO_2$ -Emissionen aus biogenen Rohstoffen sind neutral, da diese das GWP nicht beeinflussen. Für die Datensätze werden Literaturdaten, eigene experimentelle Daten sowie berechnete Massen- und Energieströme verwendet. Durch die unterschiedlichen Bezugsquellen basiert die Sachbilanz auf einem umfassenden Datensatz unter Berücksichtigung von lokalen Bedingungen. Für die verwendeten Hintergrunddaten wurde die ecoinvent-Datenbank v.3.5 apos (Wernet et al., 2016) verwendet. Die Modellierung wurde mit der Software openLCA 1.10 (GreenDelta,

2020) durchgeführt. Die vollständigen Datensätze und Berechnungen der Flüsse sind in Stobernack et al. (2020, 2021) angegeben. Für die Wirkungsgradabschätzung wird die ReCiPe Midpoint (H) Methode (Huijbregts et al., 2017) verwendet, um die Daten in das GWP für einen Zeitraum von 100 Jahren umzurechnen.

### 6.4 Verifizierung und Einschränkungen des Modells

Das vorgestellte Modell wurde für den industriellen Maßstab ausgelegt. Die industrielle Behandlung von OFMSW in einer Biogasanlage oder Müllverbrennungsanlage ist Stand der Technik und die Machbarkeit wurde bereits in verschiedenen industriellen Anlagen demonstriert. In dem Modell wird vereinfacht angenommen, dass während der Aufbereitung vor den Modulen „AD“ und „HTC“ Störstoffe, wie Kunststoffe, Steine und Metalle ohne energetischen Nutzen aussortiert werden. In der Praxis ist in diesem Stoffstrom genug Organik vorhanden, um eine energetische Nutzung anzustreben. Bei einer Verbrennung der Störstoffe in einer Müllverbrennungsanlage kann der exergetische Nettowirkungsgrad  $\eta_{2,net}$  um  $\sim 0,5\%$  gesteigert werden. Dies betrifft alle Prozessketten, mit Ausnahme von „I“, bei der OFMSW direkt in einer Müllverbrennungsanlage behandelt wird. Zusätzlich wurde die Annahme getroffen, dass die Prozesskette „AD+comp“ den Rückstand hinter der Tunnelkompostierung direkt als Dünger einsetzt. Da in diesem Stoffstrom häufig noch Störstoffe und Organik enthalten sind, besteht die Möglichkeit, einen Anteil abzusieben und energetisch zu nutzen. Bezogen auf die Massenbilanzen der Biogasanlage am Standort :metabolon kann  $\eta_{2,net}$  um weitere  $\sim 0,6\%$  für „AD+comp“ erhöht werden. Die Berücksichtigung einer energetischen Verwertung der Stoffströme hat jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die energetische Auswertung der Prozessketten.

Die Umsetzung der HTC in den industriellen Maßstab befindet sich noch in der Entwicklungsphase. Derzeit existieren eine Vielzahl von halbtechnischen HTC Anlagen, die im Kampagnenbetrieb betrieben werden. Die Überführung in einen industriellen Dauerbetrieb wurde nur vereinzelt durchgeführt. Für die hydrothermale Behandlung der Einsatzstoffe OFMSW und deren Gärreste sowie die thermochemische Verwertung der entsprechenden HTC-Kohle sind keine industriellen Anlagen bekannt

(Quicker et al., 2017). Die Massen- und Stoffbilanzen der vorgestellten Modellierung des HTC-Prozesses basieren auf experimentellen Untersuchungen im Labormaßstab. Das Modell beruht auf der Annahme, dass eine Übertragbarkeit in den industriellen Maßstab möglich ist.

Neben den Massenbilanzen besitzt der Wärmebedarf des HTC-Moduls eine zentrale Bedeutung bei der Auswertung und dem Vergleich der Prozessketten. Die berechneten Wärmeverbräuche und Energieflüsse basieren auf verschiedenen Annahmen, die in diesem Kapitel und in Kapitel A.7 dargestellt sind. Insgesamt befinden sich die berechneten Werte im Bereich von Literaturdaten, in denen HTC-Anlagen ausgelegt und berechnet wurden (Blöhse, 2017; Erlach et al., 2011; Lucian und Fiori, 2017; Owsianiak et al., 2016; Suwelack, Dostert, Wüst und Kruse, 2016). Ein direkter Vergleich mit einer industriellen Anlage ist aufgrund fehlender Realdaten schwer möglich. Neben dem eigentlichen HTC-Prozess spielt die Behandlung und Aufbereitung des Prozesswassers eine zentrale Rolle. Das vorgestellte Konzept beinhaltet einen Ansatz, der eine Vollaufbereitung des Prozesswassers theoretisch zulässt. Für die praktische Umsetzung und Validierung müssen die getroffenen Annahmen für die spezifischen Einsatzstoffe und Parameter experimentell bestätigt werden.

In Kapitel 2.5.1 wurde gezeigt, dass die hydrothermale Behandlung der Biomassen die Brennstoffeigenschaften verbessert. In weitergehender Literatur wird die Mitverbrennung der HTC-Kohle diskutiert (Chen et al., 2020; Erlach et al., 2011; Medick et al., 2018; Gao et al., 2019; Muthuraman et al., 2010). Grundsätzlich gelingt die technische Durchführung besser, je vergleichbarer die eingesetzten Kohlen sind (Schwark, 2016). Während in Erlach et al. (2011) und Medick et al. (2018) die Mitverbrennung für eine techno-ökonomische Bewertung vorausgesetzt wird, zeigen Gao et al. (2019), dass insbesondere die Primärkohle bei dem HTC-Prozess durch ähnliche Eigenschaften für die Mitverbrennung geeignet ist. Muthuraman et al. (2010) legt anhand von TGA-Analysen dar, dass die kombinierte Verbrennung von HTC-Kohlen aus häuslichem Abfall und Braunkohle möglich ist. Untersuchungen im industriellen Maßstab wurden noch nicht durchgeführt. Da die HTC-Kohle aus OFMSW nur einen geringen Anteil an der gesamten zugeführten Kohle in den Braunkohlekraftwerken besitzt (Abbildung 2.4), spielt bei der Mitverbrennung die Brennstoffcharakteristik der HTC-Kohle eine untergeordnete Rolle.

Die Vergasung von HTC-Kohle wurde bereits für unterschiedliche Eingangstoffe in verschiedenen Maßstäben untersucht (Salaudeen et al., 2021; Liang et al., 2021; Gunarathne et al., 2014; Tremel et al., 2012). Die Konversion der Biomasse in HTC-Kohle bietet analog zu der Verbrennung den Vorteil, dass die brennstoffcharakteristischen Eigenschaften, wie ein höherer Heizwert, eine bessere Mahlbarkeit oder geringere Teerbildung durch weniger flüchtige Bestandteile, verbessert werden (Tremel et al., 2012; Salaudeen et al., 2021). Dies begünstigt den Vergasungsprozess und bietet die Möglichkeit, auf bestehende Technologien für die Kohlevergasung zurückzugreifen (Erlach et al., 2012). In dem Vergasungsmodell wird ein Festbettvergaser verwendet, dessen Kinetik auf Gleichgewichtsbedingungen basiert (Kapitel A.7.8). Die berechneten Kaltgaswirkungsgrade liegen dabei mit  $\sim 70\%$  bis  $75\%$  in typischen Bereichen (Ruiz et al., 2013; Arena, 2012; Asadullah, 2014). Die eingesetzten HTC-Kohlen (OFMSW, Gärreste und Gärreste inkl. sm) besitzen mit  $\xi_A = 30$  Gew.-% bis  $60$  Gew.-% hohe Aschegehalte. Grundsätzlich neigen Biomassen mit hohem Aschenanteil zu Problemen, wie Verschlackung, Verschmutzung, Agglomeration oder erhöhter Korrosion bei der thermochemischen Behandlung. Es konnte hingegen gezeigt werden, dass die HTC das Ascheschmelzverhalten begünstigt. Des Weiteren resultiert ein hoher Aschegehalt in verstärktem Aufwand für die Entaschung und Entsorgung (Kaltschmitt et al., 2016). Um letztendlich die Machbarkeit der dezentralen Vergasung von den HTC-Kohlen der verwendeten Einsatzmaterialien vollständig beurteilen zu können, sind experimentelle Untersuchungen in Zukunft notwendig.

---

# 7 Ergebnisse der Modellrechnung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse unter energetischen und ökologischen Aspekten dargestellt.

## 7.1 Bewertung der Massenverteilungen in dem „HTC-Modul“

Das HTC-Modul behandelt drei unterschiedliche Eingangsstoffe (OFMSW, Gärreste und Gärreste inkl. Strukturmaterial). Die Massen- und Stoffverteilungen der HTC-Prozesse werden mit dem Regressionsansatz aus Kapitel 3 berechnet. Dafür werden die in Kapitel 5 ermittelten Parameter für die relevanten Massen- und Elementausbeuten verwendet. Der Regressionsansatz erfolgt in Abhängigkeit von den Einsatzstoffen. Die Bilanzierung der Gärreste setzt voraus, dass die Entwässerung vom Gärsubstrat nur einen geringfügigen Einfluss auf den HTC-Prozess hat und für das Gärsubstrat ( $TS = \sim 26\%$ ) und das entwässerte Gärsubstrat (fester Gärrest,  $TS = \sim 32\%$ ) die gleiche Korrelation verwendet werden kann. Da das Strukturmaterial hauptsächlich aus holzartiger Biomasse besteht, wurden Literaturdaten für die HTC von Holz verwendet, um das Verhalten des Strukturmaterials abzubilden (Kapitel A.5). Die Modellierung der Gärreste inklusive Strukturmaterial beruht auf der Annahme, dass die Einsatzstoffe sich nicht beeinflussen und unabhängig voneinander karbonisiert werden. In Abbildung 7.1 ist die Massenverteilung im HTC Modul Frischmasse schematisch dargestellt. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Massenverteilungen für die verschiedenen Einsatzstoffe für die Beispielparameter ( $T = 200\text{ °C}$ ,  $t = 3\text{ h}$ ) dargestellt. Die Bezugsgröße ist 1 kg Frischmasse (OS), wenn keine andere Größe explizit genannt wird.

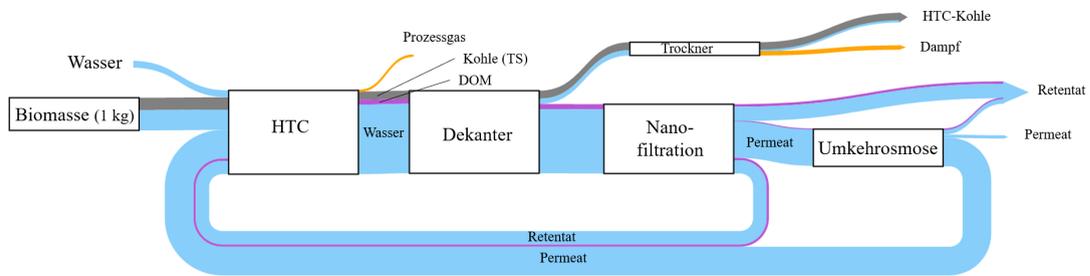


Abbildung 7.1: Darstellung der Massenverteilung in dem HTC-Modul.

**OFMSW:** OFMSW (TS  $\sim 38$  Gew.-%) wird im ersten Schritt mit Wasser vermengt. Insgesamt werden 2,5 kg dem Reaktor zugeführt, so dass sich ein Trockengehalt von 15 Gew.-% einstellt. Durch den Trockengehalt ist die Suspension pumpfähig, was in diesem Fall eine Voraussetzung für den kontinuierlichen Betrieb ist. Die Feststoffausbeute beträgt für die trockene Biomasse 64,4 %. Nach der Trocknung können  $0,4 \text{ kg kg}^{-1}$  als HTC-Kohle mit einem Trockengehalt von 90 % energetisch genutzt werden. Ein Anteil von 26,6 % des trockenen OFMSW liegt nach dem Prozess gelöst im Prozesswasser vor.

Durch die Rückführung liegt der CSB-Gehalt nach der Entwässerung bei  $\sim 83 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$  in der Suspension. In der zweistufigen Filtration werden 32 % des Prozesswassers als Retentat mit einem DM-Anteil von 14,7 % und einem CSB-Gehalt von  $150 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$  in eine Müllverbrennungsanlage abgeführt. Der restliche Anteil wird mit  $0,11 \text{ kg kg}^{-1}$  Frischwasser vermischt und dem Reaktor zugeführt. In dem Prozess wird  $\sim 6$  % der Biomasse (OS) in Prozessgas umgewandelt, welches zu 99 Vol.-% aus  $\text{CO}_2$  besteht.

**Gärrest:** Die Gärreste haben einen Trockengehalt von 32 %. Die Massenverteilungen auf die Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und Prozessgas betragen 65,0 %, 29,5 % und 5,5 %. Die gesamte zugeführte Masse liegt bei  $\sim 2,1 \text{ kg kg}^{-1}$ . Aus  $\sim 1 \text{ kg}$  Gärrest (OS) werden  $0,35 \text{ kg kg}^{-1}$  Kohle (TS = 90 %) erzeugt. Der Anteil an gelösten Substanzen (DM) ist im Retentat auf 15 Gew.-% beschränkt, um einen störfreien Betrieb der Filtrationseinheiten zu gewährleisten. Dies resultiert in einem CSB-Gehalt von  $93 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ . Insgesamt werden 35 % des Prozesswassers in die Müllverbrennungsan-

lage überführt und 64 % in den Reaktor zurückgeführt. Die Menge an aufbereitetem Prozesswasser, die hinter der Umkehrosmose anfällt, übersteigt den zusätzlichen Wasserbedarf der HTC. Eine Kläranlage behandelt daher  $\sim 1$  % des aufgereinigten Prozesswassers.

**Gärrest inkl. sm:** Insgesamt werden dem Prozess  $2,23 \text{ kg kg}^{-1}$  Biomasse und Wasser zugeführt. Die gemischte Biomasse hat einen Trockengehalt von 33 %. Die trockene Biomasse teilt sich während der hydrothermalen Behandlung zu 66,3 %, 28,6 % und 5,1 % auf die Produkte HTC-Kohle, Prozesswasser und Prozessgas auf. Nach der Trocknung liegen  $0,37 \text{ kg kg}^{-1}$  als HTC-Kohle ( $TS = 90$  %) vor. Das Prozesswasser hat nach der Entwässerung einen CSB-Gehalt von  $54,5 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ . Eine Müllverbrennungsanlage verbrennt davon 33 % mit einem CSB-Gehalt von  $98 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ . Die restliche Menge wird in den Reaktor zurückgeführt und mit  $0,01 \text{ kg kg}^{-1}$  Frischwasser vermischt.

**Vergleich:** Die Zusammensetzung der Biomasse hat einen Einfluss auf die Massenverteilung in dem HTC-Modul. Das eingesetzte Material bestimmt die Massenausbeuten des Feststoffes auf die Produkte im HTC Prozess. Durch höhere Feststoffausbeuten können größere Mengen an HTC-Kohlen erzeugt werden. Zusätzlich wird ein geringerer Anteil an gelösten Substanzen in das Prozesswasser überführt. Dies resultiert in niedrigeren CSB-Gehalten und begünstigt die Prozesswasseraufbereitung. Die niedrigen Trockengehalte beschränken in dem Prozess die Menge an zugeführtem Wasser und damit den Anteil an Prozesswasser, der recycelt werden kann. Dies ist ein Grund, warum bei den Gärresten mit geringem Trockengehalt eine zusätzliche Behandlung im Klärwerk stattfindet.

Ein höherer Aschenanteil führt in den eingesetzten Biomassen zu einem größeren Anteil an gelösten anorganischen Bestandteilen im Prozesswasser. Der DM-Anteil ist für das Konzentrat auf  $DM < 15 \text{ Gew.-%}$  beschränkt (Kapitel A.7.6.7). Dies resultiert in geringeren CSB-Gehalten im Prozesswasser für die Gärreste (mit und ohne Strukturmaterial). Die Folge ist, dass weniger Prozesswasser zurückgeführt werden kann.

Die Behandlung vom Gärrest differenziert zwischen der HTC mit und ohne Strukturmaterial. Das Strukturmaterial besitzt höhere Feststoffausbeuten und geringere Aschenanteile als der Gärrest. Dadurch wird zum einen die gesamte Feststoffausbeute der Mischung und damit die Kohleausbeute erhöht. Zum anderen sinkt der Anteil gelöster Substanzen im Prozesswasser, was dessen Aufbereitung begünstigt.

**Einfluss Temperatur und Verweilzeit:** Größere Reaktionsintensitäten in Form von höheren Prozesstemperaturen und steigenden Verweilzeiten führen zu geringeren Feststoffausbeuten in der HTC-Kohle. Gleichzeitig nimmt die Gasphase und der Anteil an gelösten Substanzen im Prozesswasser zu. Durch die geringeren Feststoffausbeuten sinkt die Masse der HTC-Kohle, die energetisch verwertet werden kann. Dementgegen nimmt der Inkohlungsgrad und damit der Heizwert der HTC-Kohlen zu. Das Zusammenspiel zwischen Feststoffausbeute und Inkohlungsgrad wird näher bei der energetischen Auswertung betrachtet. Der höhere DM-Anteil im Prozesswasser hat einen negativen Einfluss auf die Prozesswasseraufbereitung. Um eine zu hohe Aufkonzentration des CSB-Gehaltes im Prozesswasser zu vermeiden, sinkt der Anteil an zurückführbarem Prozesswasser. Dadurch muss ein größerer Anteil des Prozesswassers als Retentat in der Müllverbrennungsanlage behandelt und mehr Frischwasser dem Prozess zugeführt werden.

## 7.2 Energetische Bewertung des „HTC-Moduls“

In Tabelle 7.1 sind die Energieverbräuche des HTC-Moduls bezogen auf die trockene Eingangsmasse für die Prozessparameter  $T = 200\text{ °C}$  und  $t = 3\text{ h}$  dargestellt. In allen Fällen wurde ein Trockengehalt von 15 Gew.-% im Reaktor angenommen, wodurch der Wasseranteil den Haupteinfluss auf die energetischen Verbräuche der Prozesse besitzt und die Werte für die verschiedenen Einsatzmaterialien vergleichbar sind.

Die Aufbereitung wird substratunabhängig mit  $22,7\text{ kWh t}^{-1}$  bezogen auf die trockene Biomasse berechnet. Die Pumpenleistung ergibt sich auf Basis der Dichte von Wasser. Das Druckniveau im Reaktor entspricht dem Sattedampfdruck der entsprechenden Betriebstemperatur. Bei einer Prozesstemperatur von  $200\text{ °C}$  be-

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

Tabelle 7.1: Energieverbräuche des HTC-Moduls bezogen auf 1 kg Eingangssubstrat (TS). Prozessparameter: 200 °C, 3 h, HTC: hydrothermale Karbonisierung.

Prozess	OFMSW		Gärreste		Gärreste inkl. sm	
Ts-Gehalt	37,7 Gew.- %		32,0 Gew.- %		33,3 Gew.- %	
Jahresdurchsatz	38 800 t a <sup>-1</sup> <sup>1</sup>		21 200 t a <sup>-1</sup>		28 400 t a <sup>-1</sup>	
Anzahl Reaktoren	4		2		3	
	Strom	Wärme	Strom	Wärme	Strom	Wärme
	kW h t <sup>-1</sup> (wf)		kW h t <sup>-1</sup> (wf)		kW h t <sup>-1</sup> (wf)	
Aufbereitung	22,7		22,7		22,7	
Pumpe	4,1		4,1		4,1	
Reaktor	1,0	595,6	2,5	624,8	1,4	620,4
Dekanter	13,7		13,7		11,05	
Trockner	16,1	342,1	16,3	342,0	16,6	351,3
PA	68,7		69,4		70,7	
PWA	32,3		32,4		32,3	
MVA	0	(-21,3)	22,8	19,1	23,8	19,2
Σ	158,6	937,7	183,9	985,8	182,6	990,9

Die Daten beziehen sich auf 1 t Eingangssubstrat (wf). 1: abzüglich 3 % Störstoffe; PA=Pelletieranlage; PWA=Prozesswasseraufbereitung; MVA=Müllverbrennungsanlage vom Prozesswasser (überschüssige Energie wird nicht genutzt); sm=Strukturmaterial.

trägt die elektrische Leistung 4,1 kW h t<sup>-1</sup> (wf). Die Energieverbräuche im Reaktor sind vom Einsatzmaterial abhängig. Der Reaktor ist für einen Jahresdurchsatz von ~10 000 t a<sup>-1</sup> (OS) ausgelegt. Der genaue Durchsatz bestimmt die Anzahl und Geometrie der Reaktoren (Kapitel A.7.6.3). Bei den Gärresten führt ein größerer Durchmesser zu den höheren spezifischen Rührleistungen. Der spezifische Wärmebedarf der Reaktoren wird hauptsächlich durch die Temperaturerhöhung der Suspension beeinflusst. Da in allen Einsatzstoffen der gleiche Trockengehalt im Reaktor vorliegt, liegen die Werte in einer vergleichbarer Größenordnung. Die berechneten Anteile der Wärmeverluste über Konvektion, Wärmeleitung und Strahlung betragen 1 % bis 2 % bezogen auf den gesamten Wärmebedarf. Einen weiteren Einfluss besitzt die Reaktionsenthalpie. Die Reaktionsenthalpie ist in allen Einsatzstoffen leicht exotherm und weist beim OFMSW den kleinsten Wert auf. Dadurch ist der gesamte spezifische Wärmebedarf für OFMSW im Reaktor mit 595,6 kW h t<sup>-1</sup> am geringsten. Die spezifische Leistung im Dekanter ist von der Massenverteilung auf die feste und

flüssige Phase abhängig. Ein größerer Feststoffanteil führt zu geringeren Leistungen (Kapitel A.7.6.6), was bei den Gärresten mit Strukturmaterial der Fall ist.

Die Massenverteilung hat zusätzlich einen Einfluss auf die weitere Behandlung der HTC-Kohle. Bei einer höheren Feststoffausbeute kann mehr Biomasse (wf) in HTC-Kohle umgewandelt werden. Dadurch steigen die spezifischen Energieverbräuche im Trockner und in der Pelletieranlage. Für die elektrischen Verbräuche der Filtrationseinheiten sind die Prozesswassermenge und die Aufteilung auf das Permeat und das Retentat ausschlaggebend. Da die Massenverteilungen substratunabhängig in Anlehnung an Stark und Maas (2014) berechnet werden, betragen die Verbräuche für alle Einsatzstoffe  $\sim 32 \text{ kW h t}^{-1}$ . Insgesamt ergeben die elektrischen Verbräuche für die Einsatzstoffe OFMSW, Gärreste und Gärrest (inkl. sm)  $158,6 \text{ kW h t}^{-1}$ ,  $183,9 \text{ kW h t}^{-1}$  und  $182,6 \text{ kW h t}^{-1}$  und die jeweiligen Wärmebedarfe  $937,7 \text{ kW h t}^{-1}$ ,  $985,8 \text{ kW h t}^{-1}$  und  $990,9 \text{ kW h t}^{-1}$ .

Der CSB-Anteil hat einen Einfluss auf die Energieverbräuche in der Müllverbrennungsanlage. Dieser ist bei OFMSW am höchsten, wodurch das Prozesswasser in der Müllverbrennungsanlage autark verbrannt werden kann. Das Prozesswasser aus der HTC vom Gärrest (exkl. und inkl. s) verfügt über einen höheren Anteil an gelösten anorganischen Bestandteilen, was in geringeren CSB-Anteilen resultiert. Die Verbrennung findet nicht mehr autark statt und es wird externe Energie benötigt.

Dadurch wird externe Energie für die Behandlung in der Müllverbrennungsanlage benötigt.

### 7.2.1 Einfluss Temperatur und Verweilzeit

In Abbildung 7.2 ist der Einfluss der Prozessparameter Temperatur und Verweilzeit auf den Heizwert ( $h_{u,HTC-Kohle}$ ) der HTC-Kohle und den Wärmebedarf ( $Q_{HTC}$ ) des HTC-Reaktors am Beispiel von OFMSW dargestellt. Bei dem Wärmebedarf wird zusätzlich der Einfluss der Wärmerückgewinnung dargestellt. Steigende Temperaturen und Verweilzeiten haben einen positiven Einfluss auf den Heizwert (wf) der

HTC-Kohle. Bei dem spezifischen Wärmebedarf hat die Verweilzeit einen geringen Einfluss. Durch längere Verweilzeiten nimmt die Reaktionsenthalpie geringfügig ab und die Wärmeverluste durch eine größere Reaktoroberfläche zu.

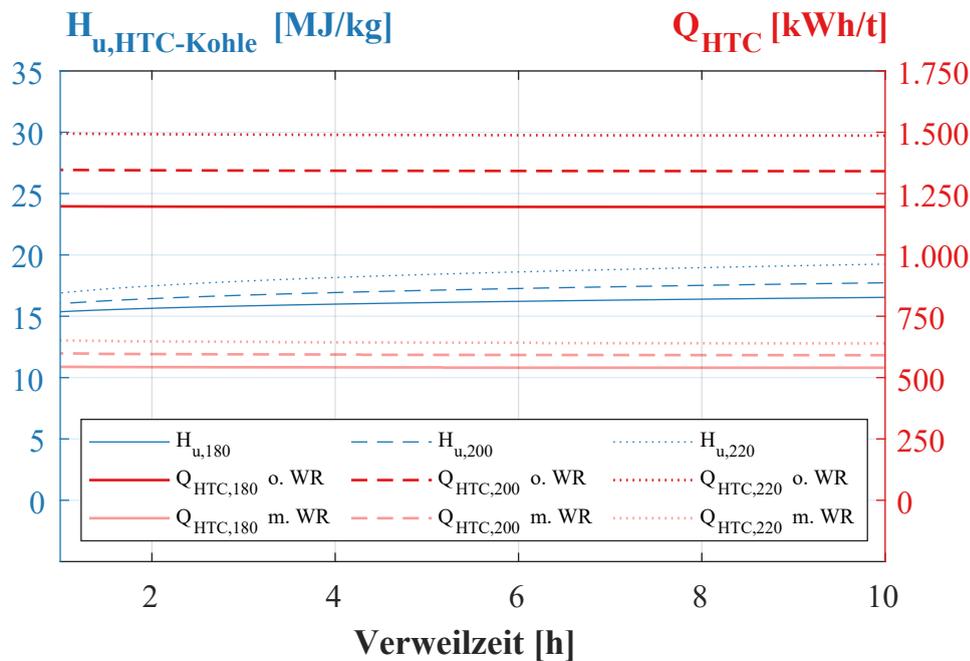


Abbildung 7.2: Hydrothermale Karbonisierung (HTC) von häuslichem Bioabfall (OFMSW). Wärmebedarf ( $Q_{HTC}$  bezogen auf den OFMSW, Originalsubstanz) des HTC-Reaktors und den Heizwert ( $h_u$  bezogen auf den trockenen OFMSW) der HTC-Kohle in Abhängigkeit von der Verweilzeit für die Temperaturen  $T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und  $220\text{ }^\circ\text{C}$ . O./ m. WR: ohne/ mit Wärmerückgewinnung.

Bei der Wahl der Verweilzeit sind andere Aspekte, wie die Wirtschaftlichkeit ausschlaggebend, da längere Verweilzeiten in größeren Reaktoren resultieren. Mit höheren Prozesstemperaturen steigt der spezifische Wärmebedarf der Anlage. Durch die Wärmerückgewinnung kann bis zu 55 % der Wärme zurückgewonnen werden.

### 7.3 Energetische Bewertung der Prozessketten

Die Energiebilanzen und eingeführten Bewertungskriterien geben einen Einblick in die Energieverbäuche der gesamten Prozessketten, die Anteile der ungenutzten Energieströme und das Potential der Wärmerückgewinnung sowie den Bedarf an extern zugeführten Energien. Die Energiebilanzen der gesamten Prozessketten werden zur Übersicht als Sankey-Diagramme in Abbildung 7.3 bis 7.6 dargestellt. Für einen bessere Vergleichbarkeit werden die Sankey-Diagramme in Bezug auf 1 kg OFMSW (OS) dargestellt.

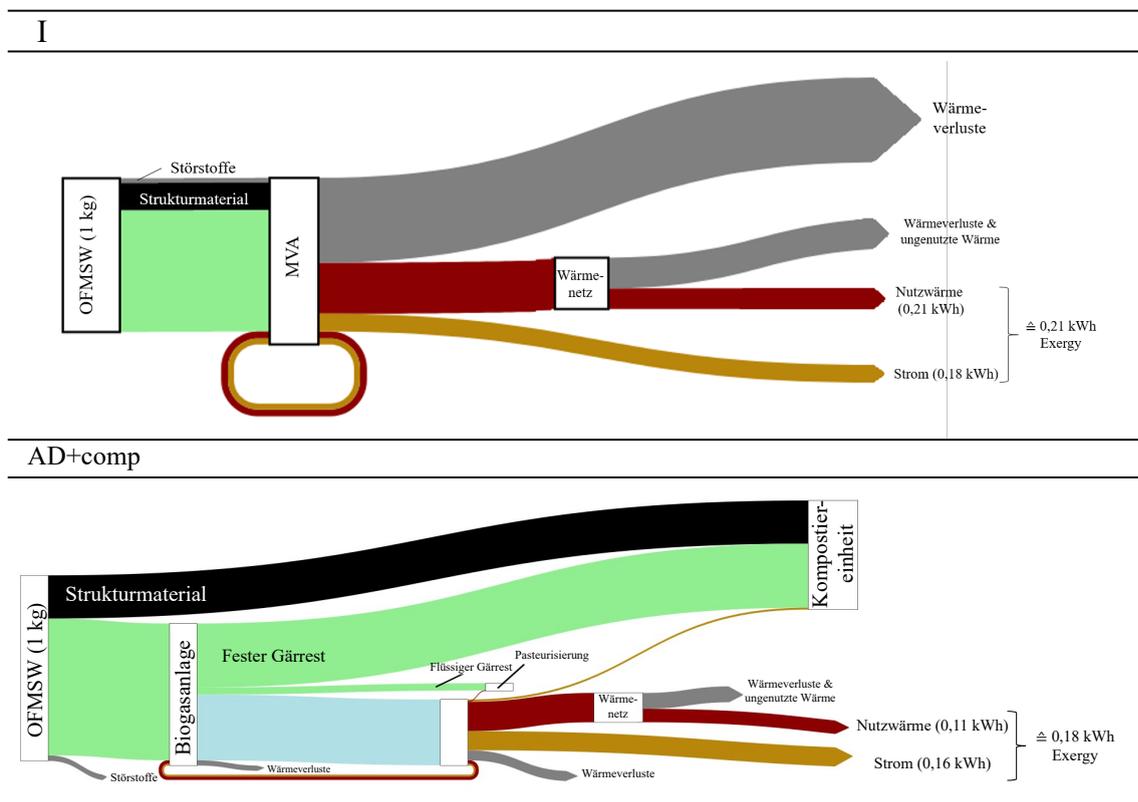


Abbildung 7.3: Teil 1: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS)  $\cong 1,51$  kW h. \*Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, \*\*das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt.

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

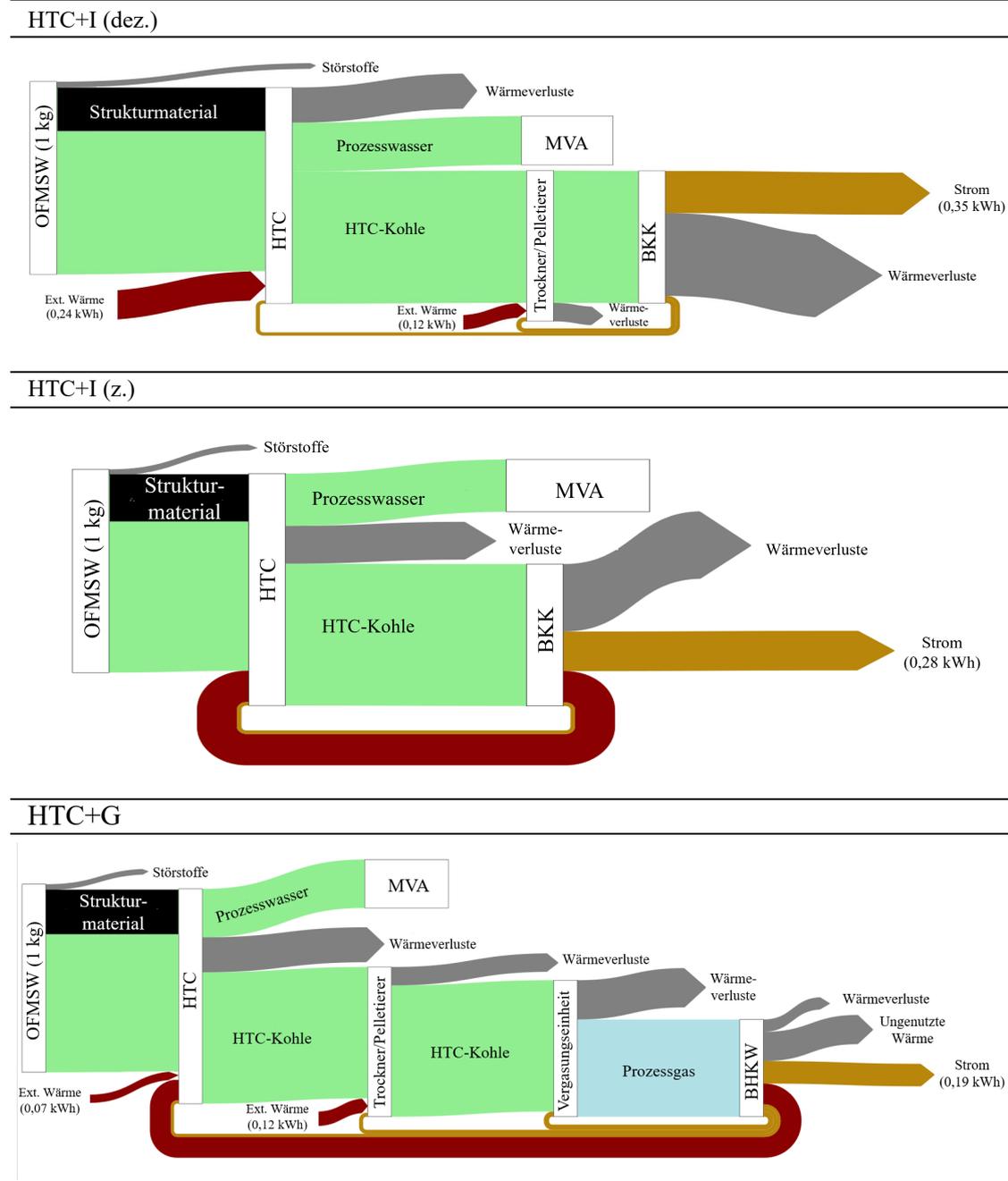


Abbildung 7.4: Teil 2: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS)  $\hat{=}$  1,51 kWh. \*Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, \*\*das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt.

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

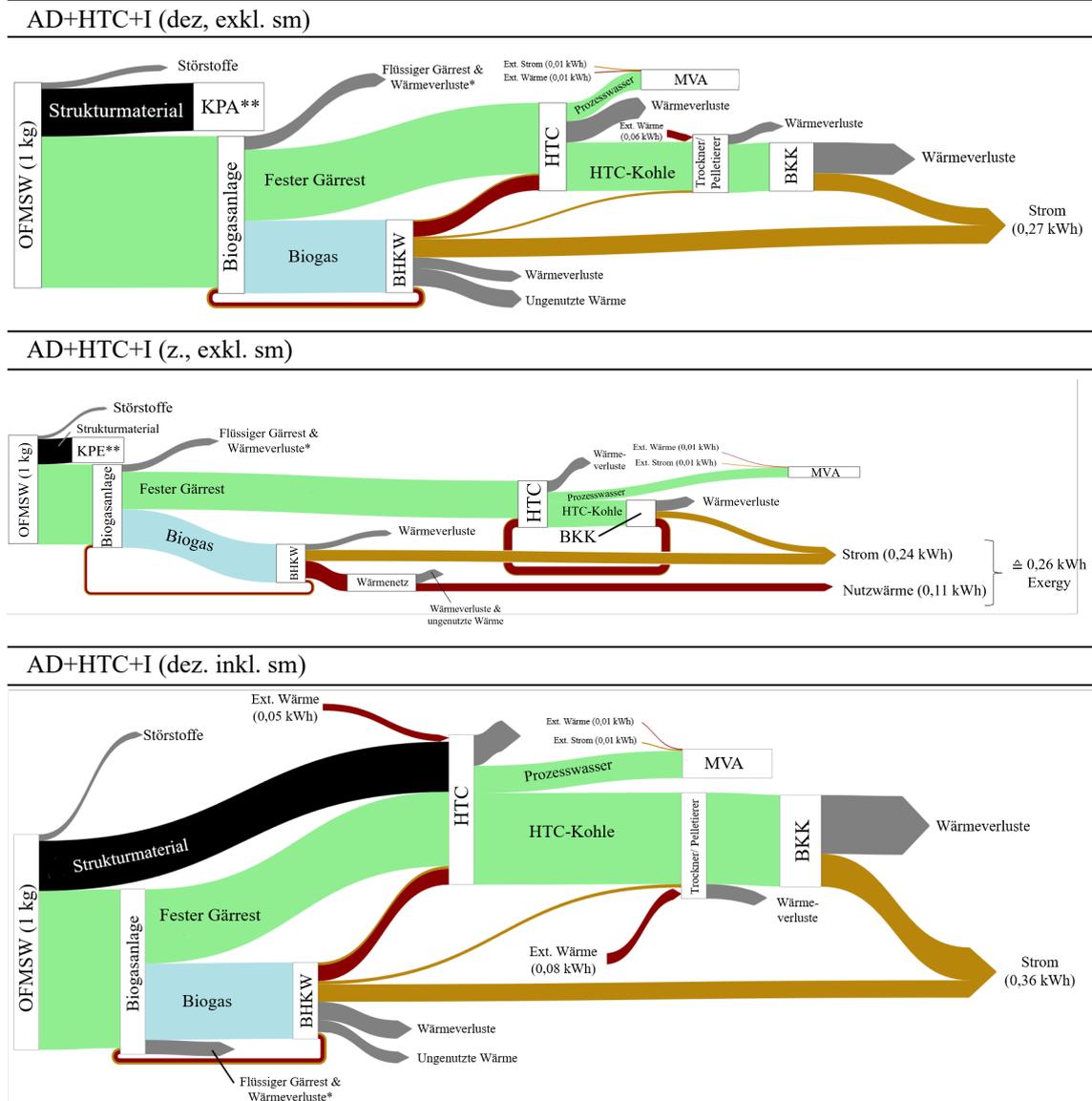


Abbildung 7.5: Teil 3: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS)  $\hat{=}$  1,51 kW h. \*Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, \*\*das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt.

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

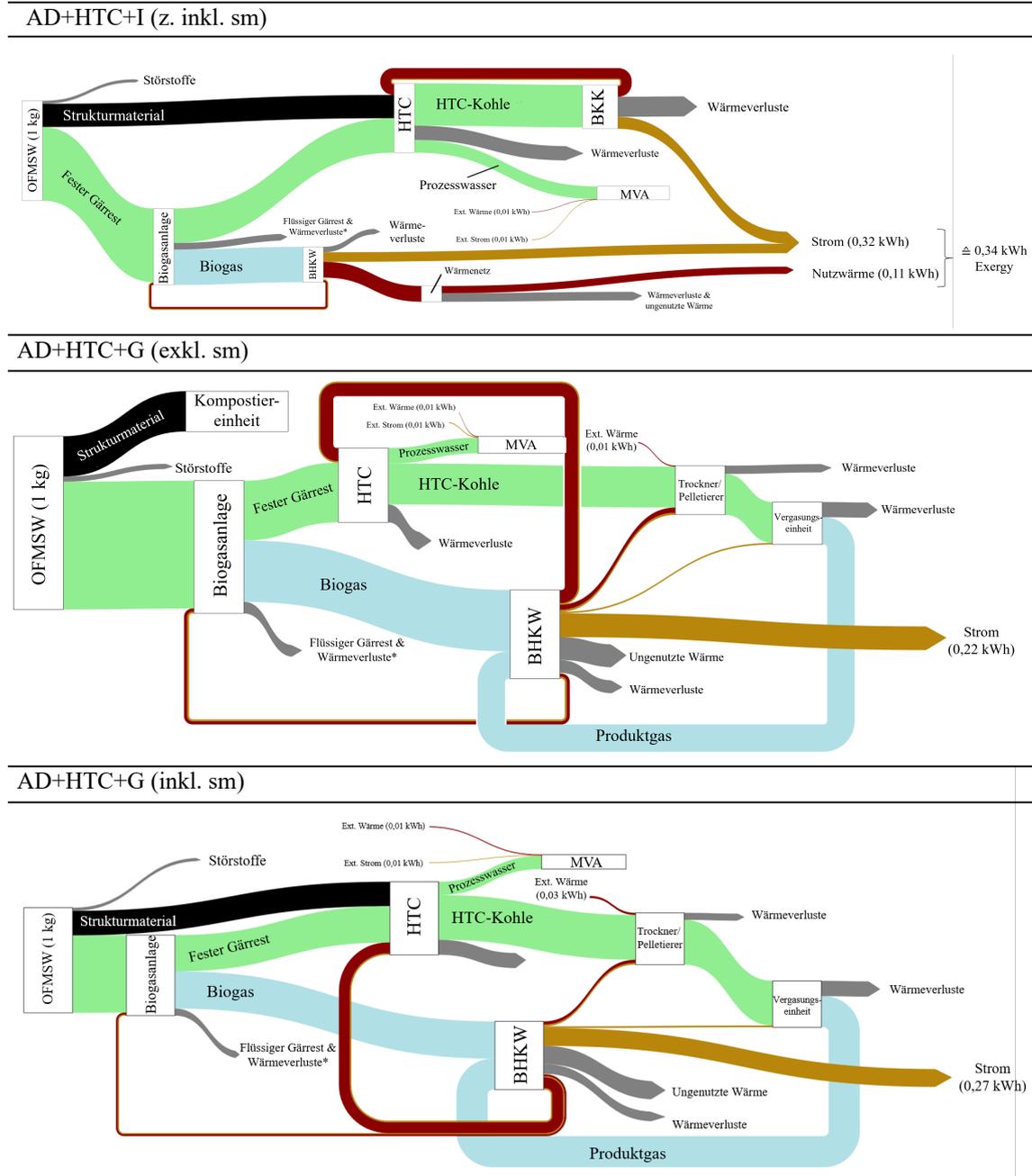


Abbildung 7.6: Teil 4: Energieverteilung der Prozessketten bezogen auf 1 kg OFMSW (OS)  $\hat{=}$  1,51 kWh. \*Die Pasteurisierung des flüssigen Gärrestes wird hier für eine bessere Übersicht nicht mit angezeigt, \*\*das Strukturmaterial wird in einer Kompostiereinheit ohne energetischen Nutzen behandelt.

Die Energieströme wurden genutzt, um die Prozessketten anhand von Wirkungsgraden bewerten und vergleichen zu können. Abbildung 7.7 bis 7.10 zeigen die Ergebnisse der energetischen und exergetischen Wirkungsgrade der Prozessketten sowie deren Anteile an extern zugeführten Energieströmen. Einleitend werden die Ergebnisse in Bezug auf  $\eta_1$  (Abbildung 7.7) und  $\epsilon_1$  (Abbildung 7.8) für die Prozesstemperatur von 200 °C dargestellt.

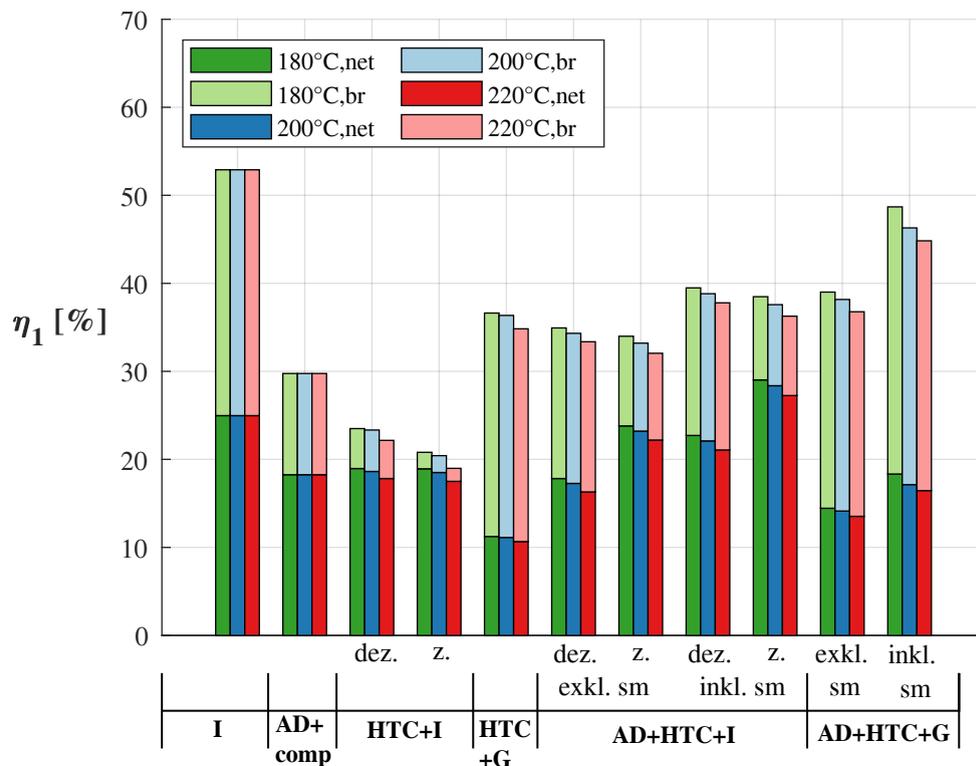


Abbildung 7.7: Energetische Wirkungsgrade ( $\eta_1$ ) der Prozessketten. *br*: Bruttoanteil, *net*: Nettoanteil.

„I“: Die direkte Verbrennung in einer Müllverbrennungsanlage setzt die gesamte chemisch gebundene Energie von OFMSW in einer Müllverbrennungsanlage in Strom und Wärme um. Der Bruttowirkungsgrad liegt bei  $\eta_{1,br} = 52,9\%$ . Der Anteil der benötigten Bruttoenergie liegt bei  $\epsilon_{1,br} = 8,3\%$ , was in diesem Fall dem Eigenbedarf der Müllverbrennungsanlage entspricht. In dem Prozess wird genug Energie produziert, um den Eigenbedarf zu decken ( $\epsilon_{1,net} = 0\%$ ). Überschüssige Wärme wird in ein Fernwärmenetz eingespeist, von der  $\sim 50\%$  tatsächlich bei dem Endverbraucher genutzt werden. Dies ist auf Wärmeverluste in dem Fernwärmesystem und Abwei-

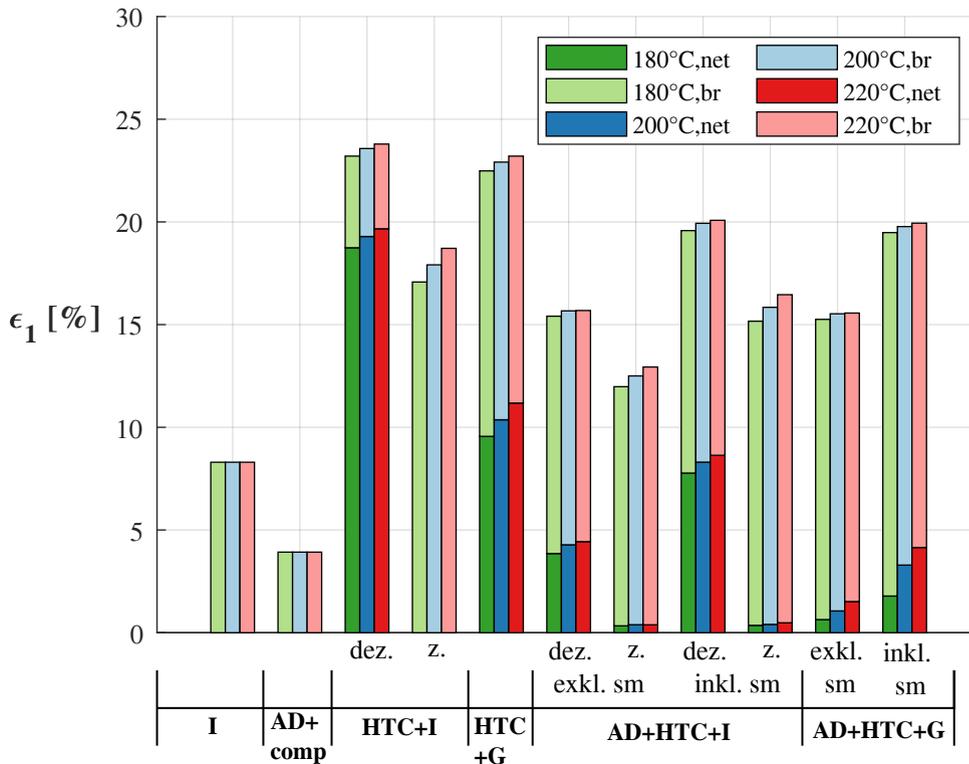


Abbildung 7.8: Anteile der extern zugeführten Energien ( $\epsilon_1$ ) der Prozessketten. *br*: Bruttoanteil, *net*: Nettoanteil.

chungen zwischen produzierter Wärme und dem Wärmebedarf bei den Abnehmern zurückzuführen. Da die theoretisch nutzbare Wärme  $\sim 75\%$  der theoretisch nutzbaren Energien ausmacht, ist der energetische Nettowirkungsgrad der Prozesskette signifikant geringer ( $\eta_{1,net} = 25,0\%$ ).

„**AD+comp**“: Bei der Prozesskette „AD+comp“ können insgesamt  $29,8\%$  der zugeführten Energie in theoretisch nutzbare Energie umgewandelt werden ( $\eta_{1,br}$ ). Der Eigenbedarf der Prozesskette liegt bei  $\epsilon_{1,br} = 3,9\%$ . Es wird insgesamt ausreichend Energie im BHKW produziert, um die Prozesskette vollständig autark zu betreiben ( $\epsilon_{1,net} = 0\%$ ). Zusätzlich wird überschüssige Wärme in ein naheliegendes Fernwärmenetz eingespeist. Die abgenommene Wärme wird über ein Standardlastprofil in Mayer et al. (2020) berechnet. In Kombination mit den Wärmeverlusten durch den Transport und bei der Wärmeübertragung in den Wärmetauschern wird  $\sim 50\%$  der

in das Fernwärmenetz eingespeisten Wärme tatsächlich genutzt. Insgesamt beträgt der Nettowirkungsgrad  $\eta_{1,net} = 18,3\%$ .

„**HTC+X**“: In den Prozessketten „HTC+I“ und „HTC+G“ wird, im Gegensatz zur Vergärung, ein größerer Anteil der gebundenen Energie im OFMSW in theoretisch nutzbare Energie umgewandelt. Dagegen benötigt das HTC-Modul mehr Wärme, wodurch die Prozessketten einen höheren Energiebedarf besitzen. Die Bruttowirkungsgrade der Prozessketten betragen  $\eta_{1,br,HTC+I(z)} = 23,3\%$ ,  $\eta_{1,br,HTC+I(dez)} = 20,4\%$  und  $\eta_{1,br,HTC+G} = 36,4\%$ . In der Prozesskette „HTC+G“ wird neben dem Strom zeitgleich theoretisch nutzbare Wärme produziert. Dies resultiert im BHKW in einem kumulierten Bruttowirkungsgrad von  $\eta_{BHKW,el+th} = \sim 90\%$  und die Prozessketten mit der Vergasungseinheit erzielen einen hohen Bruttowirkungsgrad.

Die korrespondierenden energetischen Nettowirkungsgrade betragen  $\eta_{1,net,HTC+I(z)} = 18,6\%$ ,  $\eta_{1,net,HTC+I(dez)} = 18,5\%$  und  $\eta_{1,net,HTC+G} = 11,1\%$ . Der signifikante Unterschied zwischen dem Brutto- und Nettowirkungsgrad im Fall „HTC+G“, ergibt sich dadurch, dass  $\sim 60\%$  der produzierten Wärme als Niedertemperaturwärme vorliegen und ungenutzt bleiben. Der Grund ist das niedrige Temperaturniveau ( $T \sim 90^\circ\text{C}$ ), welches für die Trocknung ( $T = 100^\circ\text{C}$ ) und die HTC ( $T = 180^\circ\text{C bis } 220^\circ\text{C}$ ) zu gering ist.

Bei den Prozessketten „HTC+X“ ist der kumulierte Energiebedarf der Prozesse und damit der Anteil an externer Energie ( $\epsilon_{1,br} = 17,9\%$  bis  $23,6\%$ ) am Größten. In „HTC+I (dez.)“ wird ausschließlich Strom als nutzbare Energie produziert. Somit muss der Wärmebedarf bei den Prozessketten ganzheitlich durch externe Energie abgedeckt werden. Dies resultiert in einem Anteil an externer Energie von  $\epsilon_{1,net} = 19,3\%$ . Im Fall des zentralen HTC-Moduls „HTC+I (z.)“ wird der Wärmebedarf vollständig durch Abwärme vom Braunkohlekraftwerk kompensiert ( $\epsilon_{1,net} = 0$ ). In „HTC+G“ kann ein Teil der notwendigen Wärme mit der Hochtemperaturwärme der Vergasungseinheit versorgt werden, was einen Anteil von  $\epsilon_{1,net} = 10,4\%$  ergibt.

„**AD+HTC+X (exkl. sm)**“: Die Fälle „AD+HTC+X (exkl. sm)“ behandeln OFMSW (exkl. sm) im ersten Schritt unter moderatem Energieaufwand in der Biogasanlage. Dadurch sinkt die Gesamtmasse, die anschließend im HTC-Modul

behandelt wird. Der niedrigere Wärmebedarf in dem HTC-Modul verglichen mit „HTC+X“ sorgt für geringere Energiebedarfe in den gesamten Prozessketten „AD+HTC+X (exkl. sm)“. Bei den dezentralen HTC-Modulen kann die Hochtemperaturwärme aus dem BHKW genutzt werden, um einen Teil des internen Wärmebedarfs zu decken. Im zentralen Fall („AD+HTC+I (exkl. sm z.)“) wird die notwendige Prozesswärme für das HTC-Modul durch Abwärme vom Braunkohlekraftwerk bereitgestellt. Das BHKW in der Biogasanlage produziert zusätzlich Wärme, die analog zu „AD+comp“ in ein Fernwärmenetz eingespeist wird. Insgesamt werden in den Fällen „AD+HTC+I (exkl. sm dez.)“, „AD+HTC+I (exkl. sm z.)“ und „AD+HTC+G (exkl. sm)“ Bruttowirkungsgrade von  $\eta_{1,br} = 34,3\%$ ,  $33,2\%$  und  $38,2\%$  und Nettowirkungsgrade von  $\eta_{1,net} = 17,3\%$ ,  $23,2\%$  und  $14,1\%$  erzielt.

Die Bruttoanteile der externen Energie liegen für „AD+HTC+I (exkl. sm dez.)“, „AD+HTC+I (exkl. sm z.)“ und „AD+HTC+G (exkl. sm)“ bei  $\epsilon_{1,br} = 15,7\%$ ,  $12,5\%$  und  $15,5\%$ . Durch eine Wärmerückgewinnung kann der Energiebedarf in den dezentralen Fällen zu großen Anteilen gedeckt werden. Die Anteile an der tatsächlich benötigten externen Energie betragen in „AD+HTC+I (exkl. sm, dez.)“ und „AD+HTC+G (exkl. sm)“  $\epsilon_{1,net} = 4,3\%$  und  $1,1\%$ . Im zentralen Fall „AD+HTC+I (exkl. sm, z.)“ wird die Wärme für den Eigenbedarf des HTC-Moduls vom Braunkohlekraftwerk und für die Biogasanlage von der Abwärme im BHKW bereitgestellt. Trotzdem ist der Prozess mit  $\epsilon_{1,net} = 0,4\%$  nicht vollständig autark. Wie zuvor beschrieben, ist der CSB-Gehalt im Retentat des Gärrestes durch den verhältnismäßig höheren Anteil an gelösten anorganischen Bestandteilen niedriger als beim OFMSW. Dies hat zur Folge, dass die Mitverbrennung in der Müllverbrennungsanlage externe Energie benötigt.

**„AD+HTC+X (inkl. sm)“:** Die Prozessketten sind analog zu den Fällen „AD+HTC+X (exkl. sm)“, mit Ausnahme der Verwertung des Strukturmaterials, welches in der HTC mit behandelt wird. Dadurch kann ein größerer Anteil der chemisch gebundenen Energie von OFMSW genutzt werden, was in höheren Wirkungsgraden resultiert. Die Bruttowirkungsgrade betragen für die Prozessketten „AD+HTC+I (inkl. sm dez.)“, „AD+HTC+I (inkl. sm z.)“ und „AD+HTC+G (inkl. sm)“  $\eta_{1,br} = 38,8\%$ ,  $37,6\%$  und  $46,3\%$ . Wird die tatsächlich nutzbare Energie betrachtet werden Nettowirkungsgrade von  $\eta_{1,br} = 22,1\%$ ,  $28,4\%$  und  $17,1\%$  erzielt.

Verglichen mit den Prozessketten ohne Strukturmaterial führen die höheren Masseudurchsätze bei dem HTC-Modul und den folgenden Prozessen zu größeren Eigenbedarfen. Dies resultiert für „AD+HTC+I (inkl. sm dez.)“, „AD+HTC+I (inkl. sm z.)“ und „AD+HTC+G (inkl. sm)“ in Bruttoanteilen an externer Energie von  $\epsilon_{1,br} = 19,9\%$ ,  $15,8\%$  und  $19,8\%$ . Die Nettoanteile der Fremdenergien  $\epsilon_{1,net}$  betragen für „AD+HTC+I (inkl. sm dez.)“  $\epsilon_{1,net} = 8,3\%$  und für „AD+HTC+G (inkl. sm)“  $\epsilon_{1,net} = 3,3\%$ . Im zentralen Fall können, analog zu der Behandlung ohne Strukturmaterial die gesamten Wärmebedarfe des HTC-Moduls und der Biogasanlage durch Wärmerückgewinnung versorgt werden. Die Behandlung des konzentrierten Prozesswassers in der MVA sorgt für einen Anteil von  $\epsilon_{1,net} = 0,4\%$ . Im Gegensatz zu der hydrothermalen Behandlung von Gärresten ohne Strukturmaterial, wird im Retentat ein höherer CSB-Gehalt erzielt, wodurch der spezifische Strom- und Wärmebedarf in der MVA geringer ist. Dagegen fällt durch den gestiegenen Masseudurchsatz mehr Prozesswasser an, was insgesamt zu einem höheren Anteil an externen Energien führt.

**Vergleich der energetischen Auswertung:** Insgesamt kann aus energetischer Sichtweise bei der Mitverbrennung von OFMSW in einer Müllverbrennungsanlage („I“) der größte Bruttowirkungsgrad mit  $\eta_{1,br} = 52,9\%$  erzielt werden. Dies ist auf den einfachen Aufbau der Prozesskette und die hohen Gesamtwirkungsgrade in der Müllverbrennungsanlage zurückzuführen. Zusätzlich kann die Prozesskette autark betrieben werden. In „AD+comp“ kann nur der anaerob abbaubare Anteil der Biomasse energetisch genutzt werden, was einen Bruttowirkungsgrad von  $\eta_{1,br} = 29,8\%$  ergibt. Durch die Einführung der HTC kann im Gegensatz zu „AD+comp“ ein größerer Anteil der chemisch gebundenen Energie in theoretisch nutzbare Energie umgewandelt werden. Dadurch kann in den Prozessketten inklusive des HTC-Moduls, mit Ausnahme von „HTC+I (dez. und z.)“, der Bruttowirkungsgrad gesteigert werden. Die Vergasung der HTC-Kohle begünstigt dabei den Bruttowirkungsgrad, weil mehr Energie in Form von Wärme theoretisch genutzt werden kann. Die höchsten Bruttowirkungsgrade werden innerhalb der HTC-Prozessketten für den kombinierten Einsatz von Vergärung und HTC mit Verwertung des Strukturmaterials erzielt.

Bezogen auf den Nettowirkungsgrad ist die Abnahme zum Bruttowirkungsgrad für die Prozessketten mit Wärmeproduktion signifikanter. Dies kann mit Wärmeverlus-

ten bei der Wärmeübertragung begründet werden, was bei einer reinen Stromerzeugung nicht der Fall ist. Besteht die Möglichkeit, Wärme in ein Fernwärmenetz einzuspeisen, werden zusätzlich Verluste durch einen zeitlichen Versatz von Produktion und Bedarf sowie Leitungsverluste erzielt. In den Prozessketten „AD+HTC+X (dez.)“ wird die produzierte Wärme bevorzugt für den Eigenbedarf verwendet. Dabei wird nur die Hochtemperaturwärme berücksichtigt, da die Verbraucher (HTC-Reaktor, Trockner) Wärme auf einem Temperaturniveau  $>100^\circ\text{C}$  benötigen. Die Niedertemperaturwärme ( $\sim 60\%$  der produzierten Wärme) bleibt ungenutzt. Insgesamt wird in „AD+HTC+I (inkl. sm z.)“ mit  $\eta_{1,net} = 28,4\%$  der größte Nettowirkungsgrad erzielt, gefolgt von „I“ und „AD+HTC+I (exkl. sm z.)“ mit  $25,0\%$  und  $23,2\%$ .

Grundsätzlich führt der komplexere Aufbau der Prozessketten mit HTC-Modul zu höheren Eigenbedarfen  $\epsilon_{1,br}$ . Dieser kann besonders in den dezentralen Lösungen nicht vollständig durch die Wärmerückgewinnung kompensiert werden, wodurch externe Energie benötigt wird ( $\epsilon_{1,net} > 0$ ). Der Anteil der extern zugeführten Energie ist insbesondere bei der ökologischen Betrachtung (Kapitel 6.3) eine relevante Stellgröße, da in den vorgestellten Prozessketten die Wärme durch Erdgas erzeugt wird.

Für einen besseren Vergleich der Energieformen Strom und Wärme werden die Prozessketten zusätzlich unter exergetischen Aspekten mit den Kenngrößen  $\eta_2$  und  $\epsilon_2$  in den Abbildungen 7.9 und 7.10 betrachtet. Durch die exergetische Betrachtung wird das Temperaturniveau der Wärmeströme mit berücksichtigt und deren Wert um den Exergetiefaktor  $Ex_i$  (Gleichung 6.5) standardisiert. Bedingt durch diese Standardisierung ist der zu berücksichtigende Anteil der produzierten Wärme kleiner, was zu geringeren Wirkungsgraden führt. Zusätzlich ist die Exergie der zugeführten Wärme für den Eigenbedarf der Prozessketten niedriger, wodurch der Wirkungsgrad zunimmt. Dies wirkt sich ebenfalls auf die Anteile der externen Energien  $\epsilon$  aus, so dass  $\epsilon_2$  im Vergleich zu  $\epsilon_1$  um  $60\%$  bis  $78\%$  reduziert wird.

**$\eta_{2,br}$ :** Im Vergleich der Referenzfälle „I“ und „AD+comp“ kann bei der Mitverbrennung von OFMSW in der Müllverbrennungsanlage ein höherer exergetischer Bruttowirkungsgrad als bei der Vergärung erzielt werden. Dies ist hauptsächlich

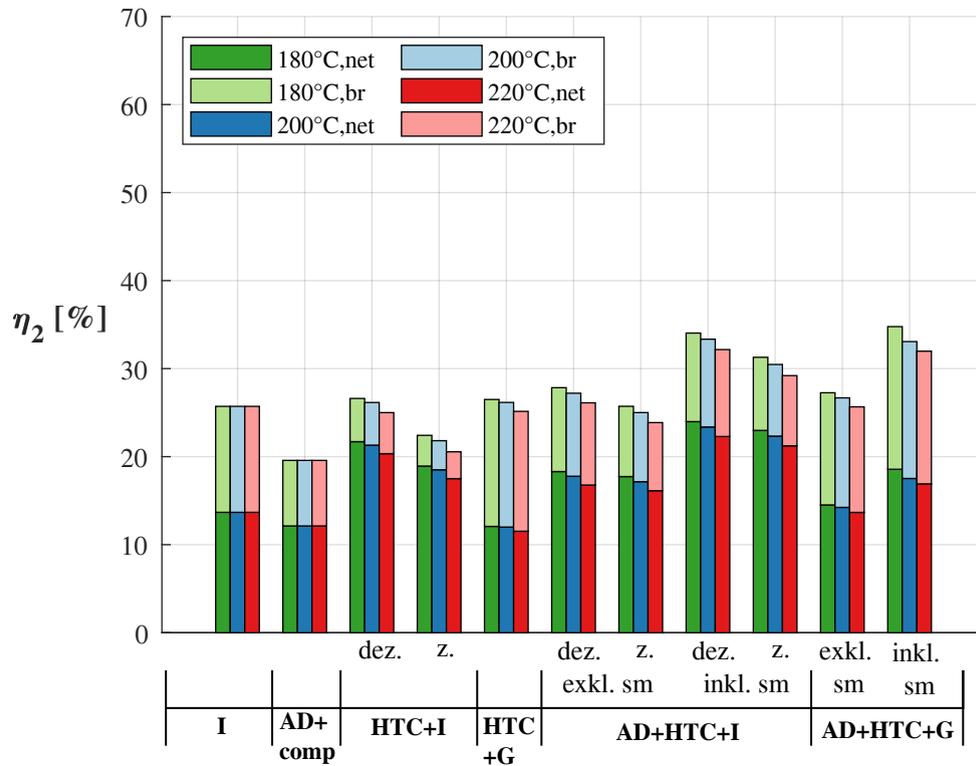


Abbildung 7.9: Exergetische Wirkungsgrade ( $\eta_2$ ) der Prozessketten. *br*: Bruttowirkungsgrad, *net*: Nettowirkungsgrad.

darauf zurückzuführen, dass die Vergärung nur einen Teil der chemisch gebundenen Energie der Biomasse in Biogas umwandelt. Der exergetische Bruttowirkungsgrad beträgt für die Prozessketten „I“ und „AD+comp“  $\eta_{2,br} = 25,7\%$  und  $19,6\%$ . Im Vergleich zu „AD+comp“ können die Wirkungsgrade für die Prozessketten mit einem HTC-Modul um  $11\%$  bis  $70\%$  gesteigert werden. Verglichen zu „I“, können die Bruttowirkungsgrade in den meisten Fällen gesteigert werden. Eine Ausnahme bilden „HTC+I (z)“ und „AD+HTC (z. exkl. sm)“. Hierfür ist hauptsächlich der geringere elektrische Wirkungsgrad in dem Braunkohlekraftwerk verantwortlich, der durch die Auskopplung der Wärme zur Deckung des Eigenbedarfs des HTC-Moduls bei  $\sim 30\%$  bis  $\sim 33\%$  liegt. Die höchsten Wirkungsgrade werden in der kombinierten Behandlung von der Biogasanlage und dem HTC-Modul (inkl. sm) mit  $\eta_{2,br} = 33,3\%$ ,  $30,5\%$  und  $33,1\%$  für „AD+HTC+I (inkl. sm dez.)“, „AD+HTC+I (inkl. sm z.)“ und „AD+HTC+G (inkl. sm)“ erreicht.

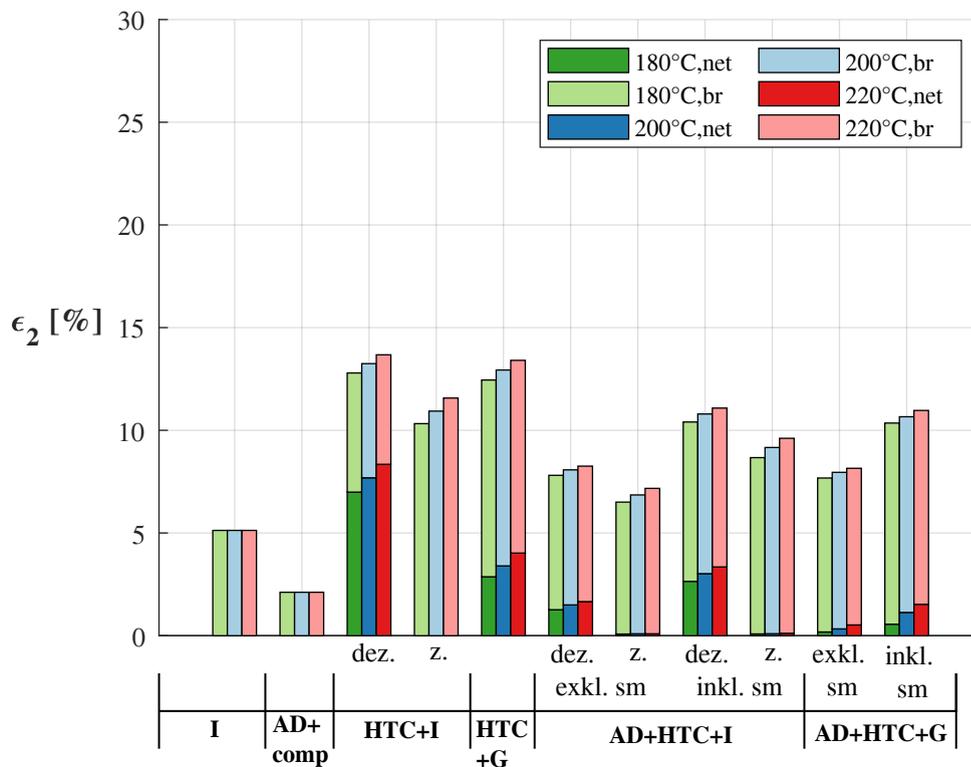


Abbildung 7.10: Anteile der extern zugeführten Exergien ( $\epsilon_2$ ) der Prozessketten. *br*: Bruttoanteil, *net*: Nettoanteil.

$\eta_{2,net}$ : Zusätzlich wird bei dem exergetischen Nettowirkungsgrad ( $\eta_{2,net}$ ) die Betrachtung der Prozessketten unter Berücksichtigung der Randbedingungen abgebildet. Aus diesem Grund eignet sich  $\eta_{2,net}$  besonders, um die Prozessketten mit den eingeführten Randbedingungen zu bewerten und zu vergleichen. Die Referenzfälle „I“ und „AD+comp“ erzielen Wirkungsgrade von  $\eta_{2,net} = 13,7\%$  und  $12,1\%$ . Durch die Einbindung des HTC-Moduls kann der Wirkungsgrad für alle Prozessketten mit Ausnahme von „HTC+G“ im Vergleich zu den Referenzfällen gesteigert werden. Dabei können folgende Rückschlüsse gezogen werden:

- Die höchsten Nettowirkungsgrade liegen in den Prozessketten mit einem kombinierten Einsatz von HTC und Vergärung mit einer energetischen Nutzung des Strukturmaterials „AD+HTC+X (inkl. sm)“ vor. Wird das Strukturmaterial ohne energetischen Nutzen betrachtet, werden bei der direkten Karbonisierung von OFMSW („HTC+X“) höhere Wirkungsgrade erzielt.

- Im Vergleich zwischen den kombinierten Prozessketten mit und ohne Strukturmaterial steigt der energetische Aufwand in den Fällen „(AD+HTC+X (inkl. sm))“ durch den höheren Massendurchsatz in dem HTC-Modul an. Gleichzeitig erhöht sich die produzierte Kohlenmenge und damit die nutzbare Exergie. Da letzteres den Aufwand übersteigt, werden bei der energetischen Nutzung des Strukturmaterials die höheren exergetischen Wirkungsgrade erreicht.
- Die energetische Verwertung der HTC-Kohle in der Vergasungseinheit „X+G“ erzielt, im Gegensatz zu der Verbrennung im Braunkohlekraftwerk, geringere Wirkungsgrade. Dies ist hauptsächlich auf Wärmeverluste im Abgas und Teerbildung während der Verbrennung zurückzuführen, die in Kaltgaswirkungsgrade zwischen 70 % und 75 % resultieren. Die Niedertemperaturwärme aus dem BHKW wird in den Anwendungsfällen nicht genutzt. Hierbei kann diskutiert werden, ob die Niedertemperaturwärme für eine Vorwärmung innerhalb der Prozesskette (z.B. Substrat, Wasser oder Luft) sinnvoll verwendet werden kann, um den Wirkungsgrad zu verbessern. Für die Wärmerückgewinnung werden allerdings weitere Wärmeübertrager benötigt und die Prozessführung wird komplexer.
- Die Prozessketten mit einer Verbrennung „X+I“ der HTC-Kohle erreichen im Braunkohlekraftwerk bei  $\eta_{2,net}$  analog zu  $\eta_{2,br}$  in den dezentralen Fällen höhere Wirkungsgrade aufgrund der größeren elektrischen Wirkungsgrade im Braunkohlekraftwerk.

Die höchsten Wirkungsgrade liegen in „AD+HTC+I (inkl. sm dez.)“ und „AD+HTC+I (inkl. sm z.)“ mit  $\eta_{2,net} = 23,4\%$  und  $22,3\%$  vor. Zusätzlich ist der Nettowirkungsgrad in „HTC+I (dez.)“ mit  $\eta_{2,net} = 21,3\%$  nur geringfügig niedriger. Insgesamt kann durch die Integration des HTC-Moduls  $\eta_{2,net}$  im Vergleich zu den Referenzfällen „I“ um  $\sim 70\%$  und „AD+comp“ um  $\sim 93\%$  gesteigert werden.

$\epsilon_2$ : Die Anteile der externen Exergie  $\epsilon_2$  bestätigen die Tendenzen aus der energetischen Betrachtung  $\epsilon_1$ . Die Prozessketten mit HTC-Modul führen allgemein zu höheren Eigenbedarfen ( $\epsilon_{2,br}$ ). In den Referenzfällen („I“ und „AD-comp“) kann der Eigenbedarf vollständig ( $\epsilon_{2,net} = 0\%$ ) und bei den Fällen mit zentraler HTC fast vollständig ( $\epsilon_{2,net} = 0\%$  bis  $0,1\%$ ) durch Wärmerückgewinnung gedeckt werden.

Die höchsten Nettoanteile an externen Exergien werden bei den zentralen HTC-Modulen ohne Vergärung „HTC+I (dez.)“ und „HTC+G“ mit  $\epsilon_{2,net} = 7,7\%$  und  $3,4\%$  erzielt.

Als weitere Einflussgröße wurde die Prozesstemperatur im HTC-Reaktor und deren Einfluss auf die Wirkungsgrade untersucht. Wie bereits beschrieben, führt eine höhere Prozesstemperatur zu einer geringeren Feststoffausbeute. Dagegen steigt der spezifische Energiegehalt an. Zusätzlich wird ein größerer Anteil der festen Biomasse in das Prozesswasser überführt, wodurch der Aufwand für die Prozesswasseraufbereitung steigt. Der HTC-Reaktor hat bei höheren Prozesstemperaturen einen steigenden Wärmebedarf (Abbildung 7.2), wogegen die benötigte Energie für die Trocknung und Pelletierung durch die geringeren Feststoffausbeuten sinkt. Insgesamt überwiegt der Aufwand der Einsparung, so dass der Bedarf an externer Energie mit steigenden Temperaturen ansteigt. Mit Bezug auf die Wirkungsgrade führt eine Temperaturerhöhung im HTC-Reaktor zu geringeren Wirkungsgraden. Allerdings wird für die hydrothermalen Prozesse ein Temperaturniveau benötigt, so dass typische Reaktionen stattfinden und die Brennstoffeigenschaften verbessert werden (Funke und Ziegler, 2010). In Falco et al. (2011) wird beispielsweise eine Mindesttemperatur von  $>160\text{ }^\circ\text{C}$  bei der HTC von Glucose genannt, damit Reaktionen in vertretbarer Zeit ablaufen oder erst starten. Zusätzlich nimmt mit steigender Temperatur der hydrophobe Charakter der HTC-Kohle zu, was zu einem besseren Entwässerungsverhalten führt. Dadurch wird der Wärmebedarf für die Trocknung verringert. Der Einfluss der Temperatur auf das Entwässerungsverhalten konnte aufgrund fehlender experimenteller Daten besonders im großtechnischen Maßstab nicht berücksichtigt werden. In dem Modell wurde ein konstanter Trockengehalt von  $60\%$  nach der Entwässerung angenommen.

### 7.4 Übertragbarkeit der Ergebnisse

Das vorgestellte Modell bietet die Möglichkeit, Prozessketten für unterschiedliche Einsatzstoffe auszuwerten und zu vergleichen. Die dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den spezifischen Anwendungsfall für konventionelle („I“, „AD+comp“) so-

wie alternative („X+HTC+X“) Behandlungspfade zur Verwertung von OFMSW als Einsatzstoff. Die Randbedingungen beziehen sich auf die deutsche Abfallwirtschaft und die damit verbundenen Verfügbarkeiten und die Infrastruktur des Einsatzstoffes. Trotzdem können die Ergebnisse für Länder oder Regionen mit separiert gesammelten OFMSW und vergleichbarer Infrastruktur abgeleitet werden. Eine direkte Adaption der Ergebnisse auf abweichende Einsatzstoffe ist nicht möglich. Allerdings besteht die Möglichkeit, die Rahmenbedingungen stoffspezifisch anzupassen und das Modell um weitere potentielle Einsatzstoffe zu ergänzen.

**Vergärung:** Die anaerobe Vergärung bietet den Vorteil, dass unter moderaten Bedingungen ( $T < 65\text{ °C}$ ) Biogas erzeugt und energetisch genutzt werden kann. Dabei hat die Zusammensetzung der eingesetzten Biomasse (Fette, Proteine, Kohlenhydrate, Lignin) Einfluss auf den Gasertrag und den Methangehalt im Biogas. Zusätzlich beeinflussen die Verfahrensart (Trocken- oder Nassvergärung, thermophil oder mesophil) und die Prozessführung (einstufig, mehrstufig) den Vergärungsprozess. In Abhängigkeit von dem Einsatzstoff und dem Verfahren können die Ergebnisse bezogen auf die energetische Bewertung stark variieren und müssen für jede Biomasse individuell betrachtet werden.

**HTC:** In dem HTC-Modell können Massen- und Stoffbilanzen für spezifische Einsatzstoffe in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen der HTC gebildet werden. Die eingesetzten Biomassen beeinflussen das Reaktionsnetzwerk und damit die Zusammensetzung und Eigenschaften der Produkte. Das Modell beruht auf empirischen Daten und kann mit Datensätzen von HTC-Versuchen für spezifischen Biomassen beliebig erweitert werden. Aus energetischer Sicht hat die Biomasse durch die spezifischen Wärmekapazitäten und Reaktionsenthalpien Einfluss auf den Wärmebedarf des Reaktors. Der größte Anteil ist jedoch auf die Temperaturerhöhung des Wassers zurückzuführen, wodurch abweichende Einsatzstoffe den Energiebedarf für den Reaktor nur geringfügig ändern. Der Energiebedarf der weiteren Behandlung der HTC-Kohle und des Prozesswassers ist hauptsächlich von der Feststoffausbeute und den Elementverteilungen abhängig. In Tabelle 7.2 sind Auswirkungen von abweichenden Parametern auf das HTC-Modul zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Auswirkungen abweichender Parameter auf den HTC-Prozess.

Parameter	Auswirkungen
TS Biomasse ↓	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Frischwasser bzw. rezirkulierbares PW ↓</li> <li>• Aufwand PW-Aufbereitung ↑</li> </ul>
Wassergehalt Reaktor ↑	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Spezifischer Energiebedarf des HTC-Reaktors ↑</li> <li>• Feststoffausbeute ↓</li> <li>• Rezirkulierbares PW ↑</li> </ul>
Feststoffausbeute ↑	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PW-Aufbereitung ↓</li> <li>• Energieausbeute HTC-Kohle ↗ (Abhängig vom Heizwert)</li> <li>• Energiebarf Trockner, PE ↑</li> <li>• Wirkungsgrad ↗</li> </ul>
Elementverteilungen (waf) in NP ↑	<ul style="list-style-type: none"> <li>• PW-Aufbereitung ↑</li> <li>• Heizwert Biomasse/HTC-Kohle ↓</li> <li>• spez. Exergieproduktion ↓</li> </ul>

PW: Prozesswasser, HTC: Hydrothermale Karbonisierung, PE: Pelletiereinheit,  
NP: Nebenprodukte.

**Verbrennung, Vergasung:** Bei der thermochemischen Verwertung (Mitverbrennung, Vergasung) der HTC-Kohle sind die Feststoffausbeute, der hydrophobe Charakter und der Heizwert die Haupteinflussgrößen auf die Energiebilanz der Prozessketten. Eine hohe Feststoffausbeute und gute Entwässerbarkeit begünstigen die energetischen Wirkungsgrade. Grundsätzlich führen Biomassen mit höheren Energiedichten auch zu höherkalorischen HTC-Kohlen. Dadurch steigt die spezifische Exergieproduktion der Prozessketten.

## 7.5 Bewertung der Treibhausgasemissionen

**Substitution von Braunkohle:** In Abbildung 7.11 sind die Treibhausgasemissionen (GWP) für die Prozesskette „HTC+I (dez.)“ und der Verbrennung von konventioneller Braunkohle aufgeführt. Das GWP liegt für „HTC+I (dez.)“ bei  $\sim 500 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und ist damit  $\sim 60\%$  geringer im Vergleich zu der konventionellen Verbrennung von Braunkohle. Das GWP der konventionellen Verbrennung setzt sich zu  $\sim 95\%$  aus dem  $\text{CO}_{2,\text{Eq}}$  des fossilen  $\text{CO}_2$ -Ausstoßes der Braunkohle zusammen. Den größten Anteil des GWP nimmt in „HTC+I (dez.)“ die Erzeugung von externer Wärme ( $\sim 250 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) ein. Dies ist auf die Annahme zurückzuführen, dass die externe Wärme hierbei aus Erdgas erzeugt wird. Gleichzeitig bildet dieser Anteil das größte Einsparungspotential. Bei einer Umstellung der Wärmeerzeugung auf alternative Energiequellen, wie Biogas oder Hackschnitzel kann der GWP-Anteil der externen Wärme um  $\sim 85\%$  gesenkt werden. Alternativ kann ein Teil der chemisch gebundenen Energie der HTC-Kohle genutzt werden, um den Eigenbedarf an Wärme der Prozesskette zu decken (z.B. durch dezentrale Wärmeerzeugung). Dies führt quantitativ zu einer Reduktion des  $\text{CO}_{2,\text{Eq}}$ -Ausstoßes, verringert jedoch ebenfalls die funktionelle Einheit (1 kW h Exergie). Weitere Hauptfaktoren mit Einfluss auf das GWP sind die Verbrennung des Prozesswassers und die Mitverbrennung der HTC-Kohle (hauptsächlich wegen der  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen während der Verbrennung) sowie der Transport. Der Transportweg beträgt 220 km und entspricht dem Durchschnittswert zwischen den Annahmestellen von OFMSW und den Braunkohlekraftwerken in Deutschland. Dieser Anteil wird vernachlässigbar klein, wenn die Annahmestelle in der direkten Umgebung des Braunkohlekraftwerkes liegt.

In dem Vergleich kann gezeigt werden, dass die Mitverbrennung von HTC-Kohle im Braunkohlekraftwerk zur Substitution konventioneller Braunkohle das GWP deutlich senken kann. Zusätzlich besteht weiteres Potential zur  $\text{CO}_{2,\text{Eq}}$ -Einsparung im Falle einer regenerativen Wärmeerzeugung zur Deckung des internen Wärmebedarfs und bei geringen Transportwegen.

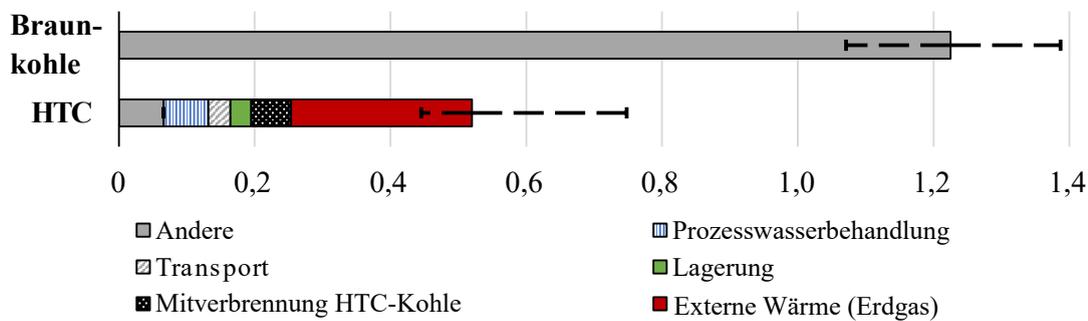


Abbildung 7.11: Vergleich der Treibhausgasemissionen (GWP) in  $\text{kg CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  zwischen der energetischen Verwertung von Braunkohle und Kohle aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC-Kohle) mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) als Einsatzstoff im Braunkohlekraftwerk (Stobernack et al., 2020). Leichte Differenzen zu „HTC+I“ in Stobernack et al. (2021) ergeben sich durch eine abweichende Umgebungstemperatur und Zusammensetzung im häuslichen Bioabfall.

**Vergleich der Prozessketten:** In Abbildung 7.12 wird das GWP für die konventionelle Prozesskette „AD+comp“ dargestellt und mit den alternativen Prozesspfaden („HTC+X“ und „X+HTC+X“) verglichen. In den Prozessketten mit einem HTC-Modul wird analog zur energetischen Bewertung zwischen den Prozesstemperaturen 180 °C, 200 °C und 220 °C unterschieden.

**Hotspot-Analyse:** Für alle Prozessketten bildet der Export von Exergie die funktionelle Einheit. Da das GWP auf die erzeugte Exergie bezogen wird, führen höhere exergetische Wirkungsgrade  $\eta_{2,\text{net}}$  zu einem geringeren GWP. Dies hat zur Folge, dass Prozessschritte mit gleichem spezifischen GWP zu unterschiedlichen  $\text{CO}_2$ -Äquivalenten bezogen auf die produzierte Exergie führen. Beispielfhaft erzeugen die Prozesse „Vorlagerung“ und „Behandlung Störstoffe“  $26 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kg}^{-1} \text{ OFMSW (OS)}$  in allen Prozessketten. Bezogen auf die funktionelle Einheit reichen die Werte von  $7,4 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in „AD+comp“ bis  $17,6 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  in „HTC+I (dez.)“.

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

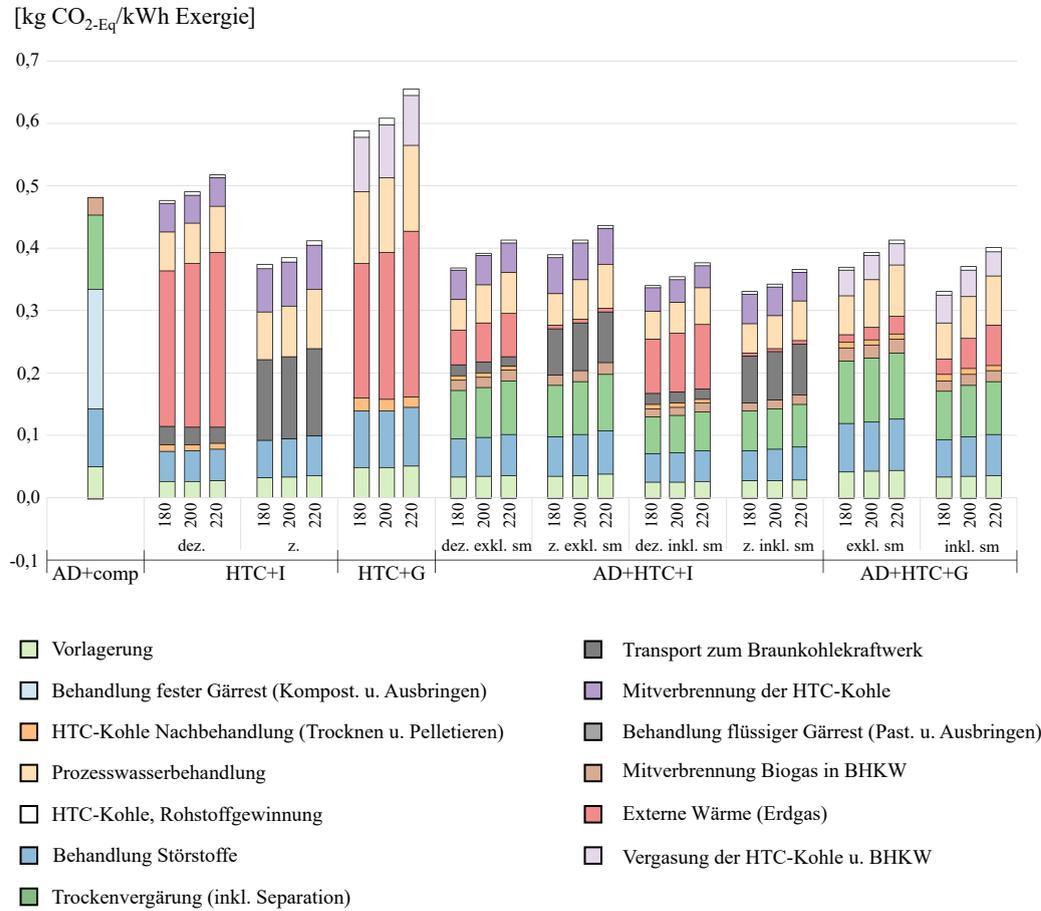


Abbildung 7.12: Auswertung der Treibhausgasemissionen für die Prozessketten. Die Zahlen 180, 200 und 220 beziehen sich auf die entsprechenden Temperaturen in °C (Stobernack et al., 2021). HTC: hydrothermale Karbonisierung.

Das Modul Vergärung (AD) erzeugt Emissionen von  $22 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kg}^{-1}$  bezogen auf den behandelten OFMSW ( $\text{OFMSW}_b$ ). Diese sind hauptsächlich auf  $\text{CH}_4$ -Leckagen (1% der Methan-Produktion) und  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen während der Entwässerung ( $17 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$ ) zurückzuführen. Wegen der hohen  $\text{CO}_2$ -Äquivalente ( $\text{CH}_4 = 34$ ,  $\text{N}_2\text{O} = 298$ ) haben diese Gase einen signifikanten Einfluss. Die nachfolgende Tunnelrotte (comp) produziert aufgrund der Emission von  $\text{CH}_4$  und  $\text{N}_2\text{O}$   $45 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$ . Anschließend wird der Gärrest als Dünger verwertet, was die  $\text{CO}_{2,\text{Eq}}$ -Emissionen durch die Ausbringung der Nährstoffe um  $-16 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$  reduziert.

Der HTC-Reaktor (HTC Baustein) erzeugt  $\sim 5 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$ , was hauptsächlich auf Kapital- und Nebengüter zurückzuführen ist. Die Behandlung des Prozesswassers stößt  $13 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$  bis  $25 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ t}^{-1} \text{ OFMSW}_b$  aus. Diese setzen sich aus den Neben- und Kapitalgütern, dem Transport zur Müllverbrennungsanlage und den  $N_2O$ -Emissionen bei der Verbrennung ( $\sim 1\%$  des verbrannten Stickstoffs werden als  $N_2O$  freigesetzt (Doka, 2017)) zusammen. Da das konzentrierte Prozesswasser zu  $\sim 85\%$  aus Wasser besteht, wird zusätzlich externe Wärme für die Verbrennung benötigt, deren Anteil abhängig vom Eingangsstoff ist. Die für die Prozessketten notwendigen externen Energien werden mit Erdgas erzeugt ( $0,07 \text{ kg CO}_{2,\text{Eq}} \text{ MJ}^{-1}$ ). Der Anteil am GWP der einzelnen Prozessketten kann durch  $\epsilon_2$  abgeleitet werden. Benötigt die Prozesskette viel externe Energie (z.B. „HTC+I (dez.)“ oder „HTC+G“), nimmt die externe Wärme einen signifikanten Anteil am GWP der Prozesskette ein.

**Einflussgrößen:** Der Einfluss der Prozesstemperatur des HTC Prozesses zeigt, dass steigende Temperaturen zu einem höheren GWP führen. Der Einfluss der Temperatur auf die Massen- und Energiebilanzen der Prozessketten wurde bereits bei der energetischen Bewertung vorher im Kapitel diskutiert. Besonders die geringere Menge an produzierter Exergie und der größere Anteil an externer Wärme sorgen dafür, dass höhere Prozesstemperaturen ein steigendes GWP zur Folge haben.

Der kombinierte Einsatz von Vergärung und HTC „AD+HTC+X“ unterscheidet, ob das Strukturmaterial energetisch mit verwertet oder ohne energetischen Nutzen behandelt wird. Im direkten Vergleich kann das GWP unter der Voraussetzung der energetischen Verwertung des Strukturmaterials um  $3\%$  bis  $17\%$  gesenkt werden. Zwar steigt der Aufwand durch die höheren Materialflüsse im HTC-Modul und den folgenden Prozessen an, die höheren Exergieausbeuten sorgen jedoch insgesamt für ein geringeres GWP.

Im Referenzfall „AD+comp“ beträgt das GWP  $474 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$ . Wird die gesamte Biogasanlage durch das HTC-Modul ersetzt, erzielt die Prozesskette „HTC+I (dez.)“ ein vergleichbares GWP, wie im Referenzfall. Die Prozesskette „HTC+I (dez.)“ erzeugt insgesamt die höchsten GWPs, die zwischen  $590 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  und  $660 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  liegen. Die geringsten GWPs werden für eine Prozes-

stemperatur von 180 °C bei den Prozessketten „AD+HTC+I (z. inkl. sm)“ und „AD+HTC+G (inkl. sm)“ mit  $\sim 300 \text{ g CO}_{2,\text{Eq}} \text{ kW}^{-1} \text{ h}^{-1}$  erreicht.

Verglichen mit den Prozessketten „AD+HTC+X“ kann das GWP aufgrund der Kombination mit dem HTC-Modul um 10 % bis 30 % gesenkt werden. In Mayer et al. (2020) wurden neben den aufgeführten Prozessketten die konventionellen Prozesspfade „AD+comp“ und „I“ verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die Prozessketten mit Bezug auf das GWP nicht signifikant unterscheiden und „I“ einen geringfügig höheren Mittelwert aufweist.

**Gesamtvergleich:** Insgesamt kann das GWP gesenkt werden, wenn  $\epsilon_2$  möglichst klein ist. Dies wird durch geringere Prozesstemperaturen und Wärmerückgewinnung begünstigt. Zudem erhöhen hohe exergetische Wirkungsgrade die funktionelle Einheit und senken damit das GWP. Der kombinierte Einsatz von Vergärung und HTC wirkt sich positiv auf die Emissionen aus. Dabei kann die energetische Verwertung des Strukturmaterials das GWP weiter senken.

**Sensitivitätsanalyse:** Der Transport kann einen signifikanten Einfluss auf das GWP haben. Eine weitere Betrachtung vergrößert die Systemgrenzen, so dass zusätzlich das Einsammeln des OFMSW und der Transport zur Annahmestelle der ersten Behandlungseinheit mit betrachtet werden. Daneben wird der weitere Transportweg der HTC-Kohle zum Braunkohlekraftwerk in den Fällen „X+I“ variiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 7.13 dargestellt.

Das Abfallsammeln und der Transport zu der ersten Behandlungseinheit steigert das gesamte GWP um 7 % bis 14 % für die einzelnen Prozessketten. Die funktionelle Einheit begünstigt die Prozessketten mit einer größeren exportierten Exergiemenge. Im Gegensatz zu der vorherigen Betrachtung (Abbildung 7.12) führt dies beispielsweise dazu, dass die Prozesskette „HTC+I (dez.)“ ein geringeres GWP aufweist, als „AD+comp“. Für die weiteren Prozessketten bleibt die „Rangfolge“ der Prozessketten aus Abbildung 7.12 in Bezug auf das GWP erhalten, allerdings verändern sich die Differenzen geringfügig. Bei der Sensitivitätsanalyse wird zusätzlich der Einfluss einer variierenden Entfernung zwischen der Annahmestelle beziehungsweise dem Sammelpunkt und dem Braunkohlekraftwerk untersucht. Da in den Fällen „AD+comp“

## 7. Ergebnisse der Modellrechnung

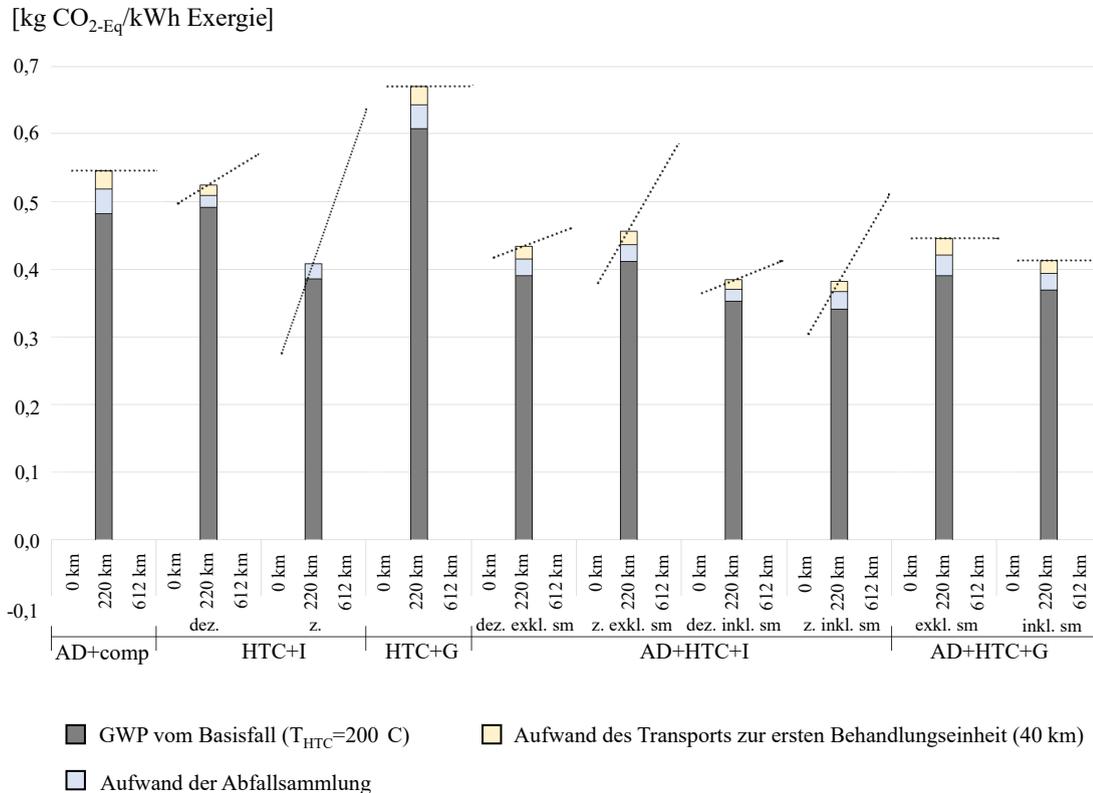


Abbildung 7.13: Vergleich der Treibhausgasemissionen (GWP) der Prozessketten. Sensitivitätsanalyse der Transportwege (Stobernack et al., 2021). HTC: hydrothermale Karbonisierung.

und „X+G“ keine Mitverbrennung stattfindet, bleibt das GWP in Abhängigkeit von der Entfernung konstant. Grundsätzlich haben bei den Transportwegen die Entfernung und die transportierte Masse einen Einfluss auf das GWP. Bei den zentralen Lösungen wird OFMSW direkt zum Kraftwerk transportiert, welches sowohl eine größere Trockenmasse, als auch einen geringeren Trockengehalt als die HTC-Kohlen aufweist. Aus diesen Gründen ist der Einfluss des Transportweges auf das GWP in den Prozessketten mit zentralem HTC-Modul am Größten. In „HTC+I (z.)“ kann das GWP unter der Annahme, dass die Abfallsammlung direkt am Kraftwerk stattfindet (0 km), auf  $275\text{ g CO}_{2,\text{Eq}}\text{ kW}^{-1}\text{ h}^{-1}$  abgesenkt werden und im Gegensatz zu „AD+comp“ nahezu halbiert werden. Dagegen führen lange Transportwege zu einer deutlichen Steigerung des GWP. Ab einer Entfernung von  $\sim 450\text{ km}$  entspricht das GWP dem von „AD+comp“.

Insgesamt besitzen die Prozessketten mit HTC-Modul das Potential, das GWP im Vergleich zu dem Referenzfall „AD+comp“ zu reduzieren. „AD+comp“ bietet dagegen die Möglichkeit, dass Nährstoffe recycelt werden können. Dies ist im Sinne der zirkulären Wertschöpfung der energetischen Verwertung vorzuziehen. Allerdings ist die Nutzung von Dünger aus Bioabfall auf eine Menge von  $<20 \text{ t ha}^{-1}$  (wf) in einem Zeitraum von 3 a beschränkt (§6 BioAbfV). Zusätzlich dürfen nur  $<170 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ a}^{-1}$  (§6 Düngeverordnung) aus organischem Düngemittel eingesetzt werden, was besonders in Regionen mit verstärkter Tierhaltung und daraus resultierender Überdüngung den Einsatz an Dünger aus OFMSW stark einschränkt. Bei den alternativen Prozessketten mit einem HTC-Modul wird angenommen, dass keine stoffliche Nutzung der Produkte stattfinden. In verschiedenen Untersuchungen (Becker und Kruse, 2016; Heilmann et al., 2014; Stutzenstein et al., 2018; Gerner et al., 2021) konnte gezeigt werden, dass eine Rückgewinnung der Nährstoffe, sowohl aus dem Prozesswasser, als auch aus dem Feststoff, grundsätzlich möglich ist. Zusätzlich wurde in Stobernack und Malek (2023) am Beispiel von Klärschlamm eine Methode entwickelt, bei der in einem kombinierten Einsatz von einer HTC und einer thermochemischen Nachbehandlung Störstoffe abgereichert und ein transportfähiger Mineraldünger produziert wird. Die dargestellten Ansätze beschränken sich auf Laboruntersuchungen und müssen in Zukunft in größerem Maßstab erprobt werden. In der Regel sind die Methoden mit einem größeren Materialeinsatz oder energetischem Aufwand verbunden, wodurch das GWP steigen kann. Ob die Nährstoffrückgewinnung das Potential besitzt, das gesamte GWP der Prozesskette zu senken, muss individuell ausgewertet werden.

---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Die hydrothermale Karbonisierung hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und bietet den Vorteil vorzugsweise feuchte Biomassen in höherkalorische Produkte umzuwandeln, die stofflich und energetisch genutzt werden können. Mit dem Fokus auf der energetischen Verwertung ist die HTC dabei als Konversionstechnologie anzusehen, die in der Regel in Kombination mit weiteren thermochemischen Stoffwandlungsprozessen eingesetzt wird. Das übergeordnete Ziel der Arbeit war es, den HTC-Prozess in relevante ganzheitliche Prozessketten zu integrieren und diese unter energetischen Aspekten vergleichend zu bewerten. Im Sinne der Nachhaltigkeit wurden zusätzlich die Treibhausgasemissionen der Prozessketten bestimmt und verglichen.

### 8.1 Zusammenfassung

Einleitend wurde die Bedeutung von biogenen Abfällen in der Energiewende aufgezeigt, von denen OFMSW als separate Fraktion eine gute Verfügbarkeit bietet und mit  $\sim 5$  Mt einen signifikanten Anteil der biologisch behandelten Bioabfällen in Deutschland aufweist. Die dominierenden Technologien zur Behandlung von OFMSW sind derzeit die Kompostierung und die Vergärung inklusive Kompostierung. Zusätzlich werden nicht separierte Anteile nach wie vor in Müllverbrennungsanlagen (MVAs) mitverbrannt. Die separierte Behandlung bietet vor allem den Vorteil, dass stoffliche Nutzungspfade ermöglicht werden, jedoch auf Kosten der energetischen Ausbeute. Die Vergärung bietet zur Kompostierung den Vorteil, dass neben der Umsetzung zu Kompost ein Teil der Organik zu Biogas umgewandelt und energetisch genutzt wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Forschungsfrage untersucht, inwiefern die Integration der HTC bei der Behandlung von OFMSW die energetische Ausbeute im Vergleich zu konventionellen Verwertungspfaden erhöhen und damit einen Beitrag zur Energiewende leisten kann.

Im ersten Schritt wurde ein tragfähiges Reaktormodell entwickelt, um Massen- und Energiebilanzen für den HTC-Prozess berechnen zu können. Das Modell basiert auf einem kinetischen Ansatz, bei dem globale Massen- und Elementenbilanzen in Abhängigkeit von der Reaktortemperatur und der Verweilzeit gelöst werden. Für die Evaluation des Modells wurden Experimente durchgeführt, bei denen bekannte Mechanismen der HTC bestätigt wurden:

- Es wird eine Inkohlung durch Abnehmende  $\frac{O}{C}$ - und  $\frac{H}{C}$ -Verhältnisse und damit eine Erhöhung des Kohlenstoffanteiles (wasser- und aschefrei) erzielt.
- Die Feststoff- und Energieausbeuten liegen zum größten Teil in der HTC-Kohle.
- Die brennstoffcharakteristischen Eigenschaften werden bei der HTC-Kohle im Vergleich zum Ausgangsmaterial verbessert. Hierzu zählen beispielsweise ein höherer Heizwert, geringere Anteile an flüchtigen Bestandteilen und ein günstigeres Ascheschmelzverhalten.
- Im Prozesswasser werden hohe organische Belastungen erzielt (CSB von  $\sim 11 \sim 42 \text{ g O}_2 \text{ l}^{-1}$ ), die eine zusätzliche Prozesswasseraufbereitung erfordern.
- Die Gasphase nimmt in der gesamten Massenbilanz mit  $\sim 1 \%$  eine untergeordnete Rolle ein (TS = 15 % im Reaktor) und besteht hauptsächlich aus  $\text{CO}_2$ .

Das Reaktormodell bildet als Prozessbaustein die Grundlage für das HTC-Modul, bei dem zusätzliche Prozessschritte (z.B. Aufbereitung, Prozesswasserbehandlung) als weitere Bausteine unter energetischen Aspekten berücksichtigt werden. Mit dem Ziel einer kaskadierten Betrachtung wurde das HTC-Modul um weitere Module (z.B. Vergärung, Vergasung, Verbrennung) zu ganzheitlichen Prozessketten ergänzt und für den Einsatzstoff OFMSW wurden relevante Prozessketten entwickelt. Als Referenz wurden zusätzlich konventionelle Prozessketten (Vergärung und Verbrennung in MVA) gebildet. Die Auswertung fand mit eingeführten Bewertungskriterien statt, um die ganzheitliche Prozessketten unter energetischen Aspekten vergleichbar darstellen und bewerten zu können. Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- In den Referenzfällen werden exergetische Nettowirkungsgrade von 13,7 % für die Verbrennung und 12,1 % für die Vergärung erzielt.
- Bei der energetischen Verwertung der HTC-Kohle in dem Vergasungsmodul führen größere Verluste zu geringeren Wirkungsgraden (z.B. durch Kaltgaswirkungsgrade von 70 % bis 75 % oder Wärmeverluste im Fernwärmenetz sowie bei der Wärmerückführung).
- Der Wärmebedarf wird in den Prozessketten mit zentralem HTC-Modul durch die Abwärme im Braunkohlkraftwerk gedeckt. Diese stammt aus der chemisch gebundenen Energie der HTC-Kohle, wodurch die erzeugte Strommenge abnimmt. Dieser Effekt resultiert insgesamt in geringeren Gesamtwirkungsgraden  $\eta_{2,net}$  verglichen mit dem dezentralen HTC-Modul kombiniert mit der Verbrennung.
- Durch die Kombination von Vergärung und HTC kann, verglichen mit dem Referenzfall Vergärung, eine größere Menge des Bioabfalls energetisch verwertet und im Gegensatz zu der direkten hydrothermalen Behandlung der Energieaufwand reduziert werden. Die Verwertung des Strukturmaterials begünstigt dabei die Wirkungsgrade.
- Bei der direkten hydrothermalen Behandlung vom Bioabfall wird in den dezentralen Fällen der größte Anteil an externer Energie benötigt. Dieser kann durch die Kombination mit der Biogasanlage gesenkt werden. Die zentralen Fälle können nahezu autark betrieben werden.
- Der exergetische Nettowirkungsgrad  $\eta_{2,net}$  kann im Vergleich zu den Referenzfällen Verbrennung um  $\sim 70$  % und Vergärung um  $\sim 93$  % gesteigert werden. Die höchsten Nettowirkungsgrade liegen in dem kombinierten Einsatz aus Vergärung und HTC mit energetischer Verwertung des Strukturmaterial vor. Für den dezentralen Fall beträgt  $\eta_{2,net} = 23,4$  % und für den zentralen Fall  $\eta_{2,net} = 22,3$  %.

Neben den energetischen Aspekten wurde zusätzlich untersucht, inwiefern die Prozessketten einen Beitrag zur Treibhausgasminderung leisten können. Das Treibhausgaspotential (GWP) wurde mit einer Ökobilanzierung (eLCA) ermittelt. Dabei konnten die folgenden Rückschlüsse gezogen werden:

- Die Substitution von Braunkohle durch HTC-Kohle aus der HTC von OFMSW senkt das GWP um  $\sim 60\%$ . Weiteres Potential besteht, wenn der Wärmebedarf des HTC-Moduls durch regenerative Energiequellen gedeckt wird.
- Durch Prozessketten mit einem HTC-Modul kann das GWP um bis zu  $30\%$  gesenkt werden, verglichen mit dem Referenzfall „Vergärung“.
- Der kombinierte Einsatz von den Modulen Vergärung und HTC wirken sich vorteilhaft auf das GWP aus.
- Durch die energetische Nutzung des Strukturmaterials kann eine größere Menge der chemisch gebundenen Energie des OFMSW in nutzbare Exergie umgewandelt werden. Dies hat einen positiven Effekt auf das GWP.
- Der kombinierte Einsatz von Vergärung und HTC (inklusive Strukturmaterial) resultiert in den geringsten Treibhausgasemissionen.
- Bei kurzen Transportwegen zwischen dem Abfallsammeln und dem nächsten Braunkohlekraftwerk kann im Falle eines zentralen HTC-Moduls neben dem Kraftwerk das GWP um bis zu  $\sim 50\%$  gesenkt werden

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die HTC am Beispiel von OFMSW das Potential besitzt, konventionelle Verwertungswege sowohl aus energetischer als auch aus ökologischer Sicht im Bezug auf die Treibhausgasemissionen zu verbessern.

## 8.2 Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde der Fokus auf die energetische Bewertung und die Auswirkungen auf das GWP gelegt und die damit verbundenen Fragestellungen beantwortet. Angrenzend dazu und im Zusammenhang mit einer holistischen Beurteilung zur Entwicklung von innovativen Prozessketten ist es notwendig weitergehende Aspekte zu betrachten. Beispielsweise gehören dazu:

- **Prozesswasserbehandlung:** Bedingt durch die Anreicherung von Organik im Prozesswasser kommt der Aufbereitung bzw. Rückführung eine relevante Bedeutung zu. Hierin besteht weitergehendes Optimierungspotential sowohl im Hinblick auf eine energetische als auch eine stoffliche Verwertung
- **Nährstoffrückgewinnung:** Im Hinblick auf die Nährstoffrückgewinnung könnte die Kreislaufführung von Nährstoffen bei dem Verwertungsmodul HTC im Kontext ganzheitlicher Prozessketten experimentell untersucht werden.
- **Einsatzstoffe:** Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde das energetische Potential der HTC von OFMSW aufgezeigt. In der Abfallwirtschaft existieren weitere biogene Reststoffe, deren Verwertung aus energetischen Aspekten potentiell durch die HTC verbessert werden kann. In diesem Zusammenhang können weitere Einsatzstoffe ganzheitlich untersucht und der Beitrag der HTC auf das energetische Potential bewertet werden.
- **Nachhaltiges Wirtschaften:** Holistische Innovationsentwicklung beruht auf den Aspekten Technologie, Ökologie, Ökonomie, Soziologie und der rechtliche Rahmenbedingungen. Für zukünftiges nachhaltiges Wirtschaften müssen alle Aspekte gleichermaßen erfüllt sein. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten dafür Basisdaten elaboriert werden, die für weitergehende ökonomische, ökologische und soziologische Betrachtungen wesentlich sind sowie für gegebenenfalls rechtliche Anpassungen als Leitdaten dienen können.

---

# Literaturverzeichnis

- Acharjee, T. C., Coronella, C. J. und Vasquez, V. R. (2011). Effect of thermal pre-treatment on equilibrium moisture content of lignocellulosic biomass, *Bioresource technology* **102**(7): 4849–4854.
- Adams, P. und McManus, M. C. (2014). Small-scale biomass gasification CHP utilisation in industry: Energy and environmental evaluation, *Sustainable Energy Technologies and Assessments* **6**: 129–140.
- Amlinger, F., Peyr, S. und Cuhls, C. (2008). Green house gas emissions from composting and mechanical biological treatment, *Waste management & research : the journal for a Sustainable Circular Economy* **26**(1): 47–60.
- Aragón-Briceño, C. I., Grasham, O., Ross, A. B., Dupont, V. und Camargo-Valero, M. A. (2020). Hydrothermal carbonization of sewage digestate at wastewater treatment works: Influence of solid loading on characteristics of hydrochar, process water and plant energetics, *Renewable Energy* **157**: 959–973.
- Aragón-Briceño, C. I., Pozarlik, A. K., Bramer, E. A., Niedzwiecki, L., Pawlak-Kruczek, H. und Brem, G. (2021). Hydrothermal carbonization of wet biomass from nitrogen and phosphorus approach: A review, *Renewable Energy* **171**: 401–415.
- Aragón-Briceño, C., Ross, A. B. und Camargo-Valero, M. A. (2017). Evaluation and comparison of product yields and bio-methane potential in sewage digestate following hydrothermal treatment, *Applied Energy* **208**: 1357–1369.
- Arena, U. (2012). Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, *Waste management (New York, N.Y.)* **32**(4): 625–639.
- Asadullah, M. (2014). Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*

40: 118–132.

ASUE (2014). *Direkte Trocknung mit Abgasen aus KWK-Anlagen*, Arbeitsgemeinschaft für sparsamen und umweltfreundlichen Energieverbrauch e.V., Essen.

Atallah, E., Zeaiter, J., Ahmad, M. N., Leahy, J. J. und Kwapinski, W. (2021). Hydrothermal carbonization of spent mushroom compost waste compared against torrefaction and pyrolysis, *Fuel Processing Technology* **216**: 106795.

Baccile, N., Laurent, G., Babonneau, F., Fayon, F., Titirici, M.-M. und Antonietti, M. (2009). Structural Characterization of Hydrothermal Carbon Spheres by Advanced Solid-State MAS 13 C NMR Investigations, *The Journal of Physical Chemistry C* **113**(22): 9644–9654.

Baehr, H. D. und Kabelac, S. (2012). *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen*, Springer-Lehrbuch, 15. Auflage, Springer Vieweg, Berlin and Heidelberg.

Ballisoy, N. und Schiffer, H.-W. (2001). *Braunkohle in Europa*, RWE Rheinbraun Aktiengesellschaft, Köln.

Baskyr, I., Weiner, B., Riedel, G., Poerschmann, J. und Kopinke, F.-D. (2014). Wet oxidation of char–water-slurries from hydrothermal carbonization of paper and brewer’s spent grains, *Fuel Processing Technology* **128**: 425–431.

Basso, D., Castello, D., Baratieri, M. und Fiori, L. (2013). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Progress Report and Prospects, *21st European Biomass Conference and Exhibition*, pp. 1478–1487.

Baxter, L. L. (2005). Biomass-coal Co-combustion: Opportunity for Affordable Renewable Energy, *Faculty Publications* .

BDEW (2022). *Bruttostromerzeugung in Deutschland - Vorjahresvergleich*, Bundesverband der Energie und Wasserwirtschaft e.V.

<https://www.bdew.de/service/yearn-und-grafiken/bruttostromerzeugung-deutschland/>, Abruf am: 04.10.2022.

- Becker, G. C. und Kruse, A. (2016). *Wie aus Biomasse Dünger wird: Klärschlammkohle als Quelle für Phosphat*, Dissertation, Universität Hohenheim, Stuttgart.
- Benavente, V., Fullana, A. und Berge, N. D. (2017). Life cycle analysis of hydrothermal carbonization of olive mill waste: Comparison with current management approaches, *Journal of Cleaner Production* **142**: 2637–2648.
- Bennamoun, L., Arlabosse, P. und Léonard, A. (2013). Review on fundamental aspect of application of drying process to wastewater sludge, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **28**: 29–43.
- Berge, N. D., Li, L., Flora, J. R. V. und Ro, K. S. (2015). Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes, *Waste management (New York, N.Y.)* **43**: 203–217.
- Berge, N. D., Ro, K. S., Mao, J., Flora, J. R. V., Chappell, M. A. und Bae, S. (2011). Hydrothermal carbonization of municipal waste streams, *Environmental science & technology* **45**(13): 5696–5703.
- Bergius, F. (1913). *Die Anwendung hoher Drücke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle*, Habilitation, TH Hannover.
- Bergius, F. (1928). Beiträge zur Theorie der Kohleentstehung, *Die Naturwissenschaften* **16**(1): 1–10.
- Bhargava, S. K., Tardio, J., Prasad, J., Föger, K., Akolekar, D. B. und Grocott, S. C. (2006). Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **45**(4): 1221–1258.

- Blöhse, D. (2017). *Hydrothermale Karbonisierung: Nutzen dieser Konversionstechnik für die optimierte Entsorgung feuchter Massenreststoffe*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Essen.
- BMJV (2004). Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung - AbwV), *Bundesministerium für Justiz und Verbraucherschutz*.
- BNetzA (2020). *Kraftwerksliste*, Bundesnetzagentur.  
[https://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen\\_Institutionen/Versorgungssicherheit/Erzeugungskapazitaeten/Kraftwerksliste/kraftwerksliste-node.html](https://www.bundesnetzagentur.de/DE/Sachgebiete/ElektrizitaetundGas/Unternehmen_Institutionen/Versorgungssicherheit/Erzeugungskapazitaeten/Kraftwerksliste/kraftwerksliste-node.html), Abruf am: 04.10.2022.
- Bobleter, O. (1994). Hydrothermal degradation of polymers derived from plants, *Progress in Polymer Science* **19**(5): 797–841.
- Bobleter, O. und Binder, H. (1980). Dynamischer hydrothermalen Abbau von Holz, *Holzforschung* **34**(2): 48–51.
- Böhning, D. und Beckmann, M. (2013). Konzepte zur Biomasse-Vergasung und -Verbrennung für die dezentrale Energieversorgung, in K. J. Thomé-Kozmiensky und M. Beckmann (Hrsg.), *Dezentrale Energieversorgung*, TK, Neuruppin.
- Bolle, F.-W. und Pinnekamp, J. (2011). Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen - Phase I: Abschlussbericht: Aktenzeichen IV-7-042 600 003 J.
- Budick, T. (2022). *Hydrothermale Karbonisierung von Gülle, Bioabfall und Miscanthus im Technikumsmaßstab: Bewertung und Vergleich der Einsatzstoffe unter stofflichen und energetischen Aspekten*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Köln, Köln.

- Buragohain, B., Chakma, S., Kumar, P., Mahanta, P. und Moholkar, V. S. (2013). Comparative evaluation of kinetic, equilibrium and semi-equilibrium models for biomass gasification, *International Journal of Energy & Environment* **4**(4).
- Buswell, A. M. und Mueller, H. F. (1952). Mechanism of Methane Fermentation, *Industrial & Engineering Chemistry* **44**(3): 550–552.
- Buttmann, M. (2011). Klimafreundliche Kohle durch Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse, *Chemie Ingenieur Technik* **83**(11): 1890–1896.
- Chen, L., Wen, C., Wang, W., Liu, T., Liu, E., Liu, H. und Li, Z. (2020). Combustion behaviour of biochars thermally pretreated via torrefaction, slow pyrolysis, or hydrothermal carbonisation and co-fired with pulverised coal, *Renewable Energy* **161**: 867–877.
- Cuhls, C. (2012). Composting and Fermentation of Biowaste: Contribution to reduce Greenhouse Gases, *Waste management*, TK-Verl. Thomé-Kozmiensky, Neuruppin.
- Cuhls, C., Mähl, B., Berkau, S. und Clemens, J. (2008). *Ermittlung der Emissionssituation bei der Verwertung von Bioabfällen: Forschungskennzahl 206 33 326, 3709 44 320 UBA-FB 002084*, Vol. 39/2015, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Cuvilas, C., Kantarelis, E. und Yang, W. (2015). The Impact of a Mild Sub-Critical Hydrothermal Carbonization Pretreatment on Umbila Wood. A Mass and Energy Balance Perspective, *Energies* **8**(3): 2165–2175.
- DeStatis (2019). *Aufkommen an Haushaltsabfällen*, Statistische Ämter des Bundes und der Länder.  
<https://www.statistikportal.de/de/aufkommen-haushaltsabfaellen>, Abruf am: 04.10.2022.
- Doka, G. (2017). *LCI calculation tools for regionalised waste treatment - 5 Excel workbooks*, Doka Life Cycle Assessment.  
<http://www.doka.ch/publications.htm>, Abruf am: 04.10.2022.

- Dörr, T. B. (2018). *Hydrothermale Carbonisierung von Proteinen und Ölen/Fetten*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- Dunne, D. J. und Agnew, J. B. (1992). Thermal Upgrading of Low-Grade, Low-Rank South Australia Coal, *Energy Sources* **14**(2): 169–181.
- DWA (2015). *Arbeitsblatt DWA-A 2016: Energiecheck und Energieanalyse - Instrumente zur Energieoptimierung von Abwasseranlagen*, DWA-Arbeitsblatt, Hennef.
- DWD Climate Data Center (2018). *Historische stündliche Stationsmessungen der Lufttemperatur und Luftfeuchte fuer Deutschland*, Bundesministeriums für Verkehr und digitale Infrastruktur.  
[https://opendata.dwd.de/climate\\_environment/CDC/observations\\_germany/climate/hourly/air\\_temperature/historical/](https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/observations_germany/climate/hourly/air_temperature/historical/), Abruf am: 04.10.2022.
- EnArgus (2022). *Ascheerweichung*, Projektträger Jülich.  
[https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d768-2/\\*/\\*Ascheerweichung.html?op=Wiki.getwiki](https://www.enargus.de/pub/bscw.cgi/d768-2/*/*Ascheerweichung.html?op=Wiki.getwiki), Abruf am: 04.10.2022.
- Epple, B., Leithner, R., Linzer, W. und Walter, H. (2009). *Simulation von Kraftwerken und wärmetechnischen Anlagen*, Springer, Wien.
- Erlach, B., Harder, B. und Tsatsaronis, G. (2012). Combined hydrothermal carbonization and gasification of biomass with carbon capture, *Energy* **45**(1): 329–338.
- Erlach, B., Wirth, B. und Tsatsaronis, G. (2011). Co-production of electricity, heat and biocoal pellets from biomass: a techno-economic comparison with wood pelletizing, in *Bioenergy Technology* (Hrsg.), *WREC 2011*, pp. 508–515.
- Europäische Kommission (2019). Mitteilung der kommission an das europäische Parlament, den europäischen Rat, den Rat, den europäischen Wirtschafts- und Sozialausschuss und den Ausschuss der Regionen: REPowerEU-Plan.

- European Commission (2014). Commission decision of 18 December 2014: Commission Decision of 18 December 2014 amending Decision amending Decision 2000/532/EC on the list of waste pursuant to Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council Text with EEA relevance.
- Falco, C., Baccile, N. und Titirici, M.-M. (2011). Morphological and structural differences between glucose, cellulose and lignocellulosic biomass derived hydrothermal carbons, *Green Chemistry* **13**(11): 3273.
- Ferrentino, R., Merzari, F., Fiori, L. und Andreottola, G. (2020). Coupling Hydrothermal Carbonization with Anaerobic Digestion for Sewage Sludge Treatment: Influence of HTC Liquor and Hydrochar on Biomethane Production, *Energies* **13**(23): 6262.
- Fettig, J., Liebe, H., Austermann-Haun, U. und Meier, J.-F. (2013). Verwertung des Prozesswassers aus der hydrothermalen Carbonisierung von organischen Abfällen: Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt, gefördert unter dem Az: 27760 von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.
- Firk, J., Wüst, D., Benstroem, F., Becker, Gero C., Pinnekamp, J. und Kruse, A. (2017). *Bewertung von Aktivkohlen zur Spurenstoffelimination hergestellt aus Feinsiebgut mittels hydrothormaler Carbonisierung*, Veröffentlichung, RWTH Aachen und Universität Hohenheim, Aachen und Hohenheim.
- Flamme, S., Hanewinkel, J., Quicker, P. und Weber, K. (2018). *Energieerzeugung aus Abfällen: Stand und Potenziale in Deutschland bis 2030*, Vol. 51/2018, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Funke, A. (2012). *Hydrothermale Karbonisierung von Biomasse: Reaktionsmechanismen und Reaktionswärme*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- Funke, A. und Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **4**: 160–177.

- Funke, A. und Ziegler, F. (2011). Heat of reaction measurements for hydrothermal carbonization of biomass, *Bioresource technology* **102**(16): 7595–7598.
- Futterer, E. und Munsch, M. (1990). Flow-Sheeting-Programme für die Prozesssimulation, *Chemie Ingenieur Technik* **62**(1): 9–16.
- Gao, L., Volpe, M., Lucian, M., Fiori, L. und Goldfarb, J. L. (2019). Does hydrothermal carbonization as a biomass pretreatment reduce fuel segregation of coal-biomass blends during oxidation?, *Energy Conversion and Management* **181**: 93–104.
- Garrote, G., Domínguez, H. und Parajó, J. C. (1999). Hydrothermal processing of lignocellulosic materials, *Holz als Roh- und Werkstoff* **57**(3): 191–202.
- Gerner, G., Meyer, L., Wanner, R., Keller, T. und Krebs, R. (2021). Sewage Sludge Treatment by Hydrothermal Carbonization: Feasibility Study for Sustainable Nutrient Recovery and Fuel Production, *Energies* **14**(2697).
- González-Arias, J., Sánchez, M. E., Cara-Jiménez, J., Baena-Moreno, F. M. und Zhang, Z. (2022). Hydrothermal carbonization of biomass and waste: A review, *Environmental Chemistry Letters* **20**(1): 211–221.
- GreenDelta (2020). openLCA 1.10.0.  
<http://openlca.org>, Abruf am: 24.11.2019.
- Greve, T. (21.09.2016). *Hydrothermale Carbonisierung von Landschaftspflegematerial: Parameteranalyse und Methodenentwicklung in Richtung einer Prozessmodellierung*, Dissertation, Universität Oldenburg, Oldenburg.
- Greve, T., Neudeck, D., Rebling, T. und Röhrdanz, M. (2014). Perspektiven zur nachhaltigen Nutzung von organischen Rest- und Abfallstoffen mittels Hydrothormaler Carbonisierung, *Müll und Abfall* **2**.

- Gunarathne, D. S., Mueller, A., Fleck, S., Kolb, T., Chmielewski, J. K., Yang, W. und Blasiak, W. (2014). Gasification Characteristics of Hydrothermal Carbonized Biomass in an Updraft Pilot-Scale Gasifier, *Energy & Fuels* **28**(3): 1992–2002.
- Güttel, R. und Turek, T. (2021). *Chemische Reaktionstechnik*, Lehrbuch, Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg.
- Hansen, T. L., Bhandar, G. S., Christensen, T. H., Bruun, S. und Jensen, L. S. (2006). Life cycle modelling of environmental impacts of application of processed organic municipal solid waste on agricultural land (EASEWASTE), , Abruf am: 15/08/2019. *Waste management & Research* **24**(2): 153–166.
- Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M. und Hedin, N. (2013). Activated carbons prepared from hydrothermally carbonized waste biomass used as adsorbents for CO<sub>2</sub>, *Applied Energy* **112**: 526–532.
- He, C., Giannis, A. und Wang, J.-Y. (2013). Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydrothermal carbonization: Hydrochar fuel characteristics and combustion behavior, *Applied Energy* **111**: 257–266.
- Heidari, M., Dutta, A., Acharya, B. und Mahmud, S. (2019). A review of the current knowledge and challenges of hydrothermal carbonization for biomass conversion, *Journal of the Energy Institute* **92**(6): 1779–1799.
- Heidari, M., Salaudeen, S., Dutta, A. und Acharya, B. (2018). Effects of Process Water Recycling and Particle Sizes on Hydrothermal Carbonization of Biomass, *Energy & Fuels* **32**(11): 11576–11586.
- Heilmann, S. M., Molde, J. S., Timler, J. G., Wood, B. M., Mikula, A. L., Vozhdayev, G. V., Colosky, E. C., Spokas, K. A. und Valentas, K. J. (2014). Phosphorus reclamation through hydrothermal carbonization of animal manures, *Environmental science & technology* **48**(17): 10323–10329.

- Heindl, A. (2016). *Praxisbuch Bandtrocknung: Grundlagen, Anwendung, Berechnung*, 1. Auflage, Springer Vieweg, Berlin und Heidelberg.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B. und Felix, L. (2012). Hydrothermal carbonization (HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks, *Biomass Conversion and Biorefinery* **3**(2): 113–126.
- Hoekman, S. K., Broch, A. und Robbins, C. (2011). Hydrothermal Carbonization (HTC) of Lignocellulosic Biomass, *Energy & Fuels* **25**(4): 1802–1810.
- Huijbregts, M. A. J., Steinmann, Z. J. N., Elshout, P. M. F., Stam, G., Verones, F., Vieira, M., Zijp, M., Hollander, A. und van Zelm, R. (2017). ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level, *The International Journal of Life Cycle Assessment* **22**(2): 138–147.
- Irrek, W., Hermandi, C., Mast, J., Duddek, M., Grundmann, M. und Alscher, S. (2021). Circular Economy Management – Wertschöpfung in Kreisläufen denken, *Factory Innovation* **2021**(1): 20–27.
- Ischia, G. und Fiori, L. (2020). Hydrothermal Carbonization of Organic Waste and Biomass: A Review on Process, Reactor, and Plant Modeling, *Waste and Biomass Valorization* **151**: 630.
- Jian, X., Zhuang, X., Li, B., Xu, X., Wei, Z., Song, Y. und Jiang, E. (2018). Comparison of characterization and adsorption of biochars produced from hydrothermal carbonization and pyrolysis, *Environmental Technology & Innovation* **10**: 27–35.
- Jin, F. (2014). *Application of hydrothermal reactions to biomass conversion*, Green chemistry and sustainable technology, Springer, Heidelberg.
- Jung, D. und Kruse, A. (2017). Evaluation of Arrhenius-type Overall Kinetic Equations for Hydrothermal Carbonization, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **127**: 286–291.

- Kaltschmitt, M., Hartmann, H. und Hofbauer, H. (Hrsg.) (2016). *Energie aus Biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren*, 3. Auflage, Springer Vieweg, Berlin and Heidelberg.
- Kambo, H. S., Minaret, J. und Dutta, A. (2018). Process Water from the Hydrothermal Carbonization of Biomass: A Waste or a Valuable Product?, *Waste and Biomass Valorization* **9**(7): 1181–1189.
- Kambo, H. S. und Dutta, A. (2015). A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **45**: 359–378.
- Kang, S., Li, X., Fan, J. und Chang, J. (2012). Characterization of Hydrochars Produced by Hydrothermal Carbonization of Lignin, Cellulose, d-Xylose, and Wood Meal, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **51**(26): 9023–9031.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. und Sakata, Y. (2005). Catalytic hydrothermal treatment of pine wood biomass: effect of RbOH and CsOH on product distribution, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **80**(10): 1097–1102.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A. und Sakata, Y. (2006). Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution, *Bioresource technology* **97**(1): 90–98.
- Kern, M. und Raussen, T. (Hrsg.) (2014). *Biogas-Atlas 2014/15: Anlagenhandbuch der Vergärung biogener Abfälle in Deutschland und Europa*, Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie, Witzenhausen.
- Khan, T. A., Saud, A. S., Jamari, S. S., Rahim, M. H. A., Park, J.-W. und Kim, H.-J. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review, *Biomass and Bioenergy* **130**: 105384.
- Kim, D., Lee, K. und Park, K. Y. (2016). Upgrading the characteristics of biochar from cellulose, lignin, and xylan for solid biofuel production from biomass

- by hydrothermal carbonization, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **42**: 95–100.
- Krebs, R. (2013). *Weiterentwicklung der hydrothermalen Karbonisierung zur CO<sub>2</sub>-sparenden und kosteneffizienten Trocknung von Klärschlamm im industriellen Massstab sowie der Rückgewinnung von Phosphor: Schlussbericht UTF 387.21.11./IDM 2006.2423.222*, BAFU-Technologieförderung, Bern.
- Kruse, A., Badoux, F., Grandl, R. und Wüst, D. (2012). Hydrothermale Karbonisierung: 2. Kinetik der Biertreber-Umwandlung, *Chemie Ingenieur Technik* **84**(4): 509–512.
- Kruse, A. und Dahmen, N. (2015). Water – A magic solvent for biomass conversion, *The Journal of Supercritical Fluids* **96**: 36–45.
- Kruse, A. und Dinjus, E. (2007). Hot compressed water as reaction medium and reactant, *The Journal of Supercritical Fluids* **39**(3): 362–380.
- Kühni, M., Wanner, R., Baier, U. und Krebs, R. (2015). Behandlung des Prozesswassers aus hydrothermal karbonisiertem Klärschlamm vor der Einleitung in eine Abwasserreinigungsanlage, *gwf-Wasser* **10/2015**: 1–8.
- Kumar, M., Olajire Oyedun, A. und Kumar, A. (2018). A review on the current status of various hydrothermal technologies on biomass feedstock, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **81**: 1742–1770.
- Laszakovits, J. R. und MacKay, A. A. (2022). Data-Based Chemical Class Regions for Van Krevelen Diagrams, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **33**(1): 198–202.
- Li, L., Diederick, R., Flora, J. R. V. und Berge, N. D. (2013). Hydrothermal carbonization of food waste and associated packaging materials for energy source generation, *Waste management* **33**(11): 2478–2492.

- Liang, W., Wang, G., Jiao, K., Ning, X., Zhang, J., Guo, X., Li, J. und Wang, C. (2021). Conversion mechanism and gasification kinetics of biomass char during hydrothermal carbonization, *Renewable Energy* **173**: 318–328.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M.-M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J. und Emmerich, K.-H. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels* **2**(1): 71–106.
- Liebeck, M. (2014). *Untersuchung zur Hydrothermalen Carbonisierung an Modellsubstanzen*, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt.
- Liebeck, M., Pfeifer, C., Drochner, A. und Vogel, G. H. (2013). Hydrothermale Carbonisierung von Kohlenhydraten: Eine kinetische und mechanistische Studie, *Chemie Ingenieur Technik* **85**(4): 516–522.
- Lin, Y., Ma, X., Peng, X., Yu, Z., Fang, S., Lin, Y. und Fan, Y. (2016). Combustion, pyrolysis and char CO<sub>2</sub>-gasification characteristics of hydrothermal carbonization solid fuel from municipal solid wastes, *Fuel* **181**: 905–915.
- Liu, M., Duan, Y., Bikane, K. und Zhao, L. (2018). The Migration and Transformation of Heavy Metals in Sewage Sludge during Hydrothermal Carbonization Combined with Combustion, *BioMed research international* **2018**: 1913848.
- Lu, X., Pellechia, P. J., Flora, J. R. V. und Berge, N. D. (2013). Influence of reaction time and temperature on product formation and characteristics associated with the hydrothermal carbonization of cellulose, *Bioresource technology* **138**: 180–190.
- Lucian, M. und Fiori, L. (2017). Hydrothermal Carbonization of Waste Biomass: Process Design, Modeling, Energy Efficiency and Cost Analysis, *Energies* **10**(2): 211.
- Lucian, M., Volpe, M., Gao, L., Piro, G., Goldfarb, J. L. und Fiori, L. (2018). Impact of hydrothermal carbonization conditions on the formation of hydrochars and

- secondary chars from the organic fraction of municipal solid waste, *Fuel* **233**: 257–268.
- Lynam, J. G., Coronella, C. J., Yan, W., Reza, M. T. und Vasquez, V. R. (2011). Acetic acid and lithium chloride effects on hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass, *Bioresource technology* **102**(10): 6192–6199.
- Mahl, M. J. (2018). *Untersuchung des thermo-mechanischen und kryogenen Kurz- und Langzeitverhaltens von Polyethylen für Hochdrucktanks*, Dissertation, Technische Universität München, München.
- Mäkelä, M., Benavente, V. und Fullana, A. (2015). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties, *Applied Energy* **155**: 576–584.
- Maniscalco, M. P., Volpe, M. und Messineo, A. (2020). Hydrothermal Carbonization as a Valuable Tool for Energy and Environmental Applications: A Review, *Energies* **13**(16): 4098.
- Marshall, H. (2018). *Environmental Nanotechnology*, ED-Tech Press, London.
- Mayer, F. (2021). *Environmental and economic assessment of waste-to-energy treatment paths for organic waste*, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, Gießen.
- Mayer, F., Bhandari, R., Gäth, S. A., Himanshu, H. und Stobernack, N. (2020). Economic and environmental life cycle assessment of organic waste treatment by means of incineration and biogasification. Is source segregation of biowaste justified in Germany?, *Science of The Total Environment* **721**: 137731.
- Medick, J., Teichmann, I. und Kemfert, C. (2018). Hydrothermal carbonization (HTC) of green waste: Mitigation potentials, costs, and policy implications of HTC coal in the metropolitan region of Berlin, Germany, *Energy Policy* **123**: 503–513.

- medistat (2022). *Korrelationskoeffizient*, medistat GmbH - Medizinische Statistik.  
<https://www.medistat.de/>, Abruf am: 04.07.2022.
- Merzari, F., Langone, M., Andreottola, G. und Fiori, L. (2019). Methane production from process water of sewage sludge hydrothermal carbonization. A review. Valorising sludge through hydrothermal carbonization, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* **49**(11): 947–988.
- Michel, R. (1938). *Berechnung der Verbrennungswärmen fester und flüssiger Brennstoffe nach den Wärmewerten ihrer Einzelbestandteile [Calculation of the combustion . . . .*
- Microsoft Corporation (2019). Microsoft Excel.  
<https://office.microsoft.com/excel>
- Minowa, T., Fang, Z., Ogi, T. und Várhegyi, G. (1998). Decomposition of Cellulose and Glucose in Hot-Compressed Water under Catalyst-Free Conditions, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **31**(1): 131–134.
- Mumme, J., Eckervogt, L., Pielert, J., Diakit , M., Rupp, F. und Kern, J. (2011). Hydrothermal carbonization of anaerobically digested maize silage, *Bioresource technology* **102**(19): 9255–9260.
- Murphy, J. D. und McKeogh, E. (2004). Technical, economic and environmental analysis of energy production from municipal solid waste, *Renewable Energy* **29**(7): 1043–1057.
- Muthuraman, M., Namioka, T. und Yoshikawa, K. (2010). Characteristics of co-combustion and kinetic study on hydrothermally treated municipal solid waste with different rank coals: A thermogravimetric analysis, *Applied Energy* **87**(1): 141–148.
- Nakason, K., Panyapinyopol, B., Kanokkantapong, V., Viriya-empikul, N., Kraithong, W. und Pavasant, P. (2018). Characteristics of hydrochar and liquid frac-

- tion from hydrothermal carbonization of cassava rhizome, *Journal of the Energy Institute* **91**(2): 184–193.
- Nizamuddin, S., Baloch, H. A., Griffin, G. J., Mubarak, N. M., Bhutto, A. W., Abro, R., Mazari, S. A. und Ali, B. S. (2017). An overview of effect of process parameters on hydrothermal carbonization of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **73**: 1289–1299.
- Oguz Barin (2019). Asther Thermodynamic Database 7.0.  
<https://asther.de/de/index.html>, Abruf am: 04.10.2022.
- Ohlert, J. (2015). *Hydrothermale Carbonisierung (HTC) von Klär- und Faulschlämmen*, Dissertation, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Oldenburg.
- Owsianiak, M., Ryberg, M. W., Renz, M., Hitzl, M. und Hauschild, M. Z. (2016). Environmental Performance of Hydrothermal Carbonization of Four Wet Biomass Waste Streams at Industry-Relevant Scales, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **4**(12): 6783–6791.
- Parmar, K. R. und Ross, A. B. (2019). Integration of Hydrothermal Carbonisation with Anaerobic Digestion; Opportunities for Valorisation of Digestate, *Energies* **12**(9): 1586.
- Pauline, A. L. und Joseph, K. (2020). Hydrothermal carbonization of organic wastes to carbonaceous solid fuel – A review of mechanisms and process parameters, *Fuel* **279**: 118472.
- Pawlak-Kruczek, H., Niedzwiecki, L., Sieradzka, M., Mlonka-Mędrala, A., Baranowski, M., Serafin-Tkaczuk, M. und Magdziarz, A. (2020). Hydrothermal carbonization of agricultural and municipal solid waste digestates – Structure and energetic properties of the solid products, *Fuel* **275**: 117837.
- Pecchi, M. und Baratieri, M. (2019). Coupling anaerobic digestion with gasification, pyrolysis or hydrothermal carbonization: A review, *Renewable and Sustainable*

*Energy Reviews* **105**: 462–475.

- Peng, C., Zhai, Y., Zhu, Y., Xu, B., Wang, T., Li, C. und Zeng, G. (2016). Production of char from sewage sludge employing hydrothermal carbonization: Char properties, combustion behavior and thermal characteristics, *Fuel* **176**: 110–118.
- Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, J. M. J. und Tester, J. W. (2008). Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies, *Energy & Environmental Science* **1**(1): 32.
- Puccini, M., Stefanells, E., Hiltz, M., Seggiani, M. und Vitolo, S. (2017). Activated Carbon from Hydrochar Produced by Hydrothermal Carbonization of Wastes, *Chemical Engineering Transactions* **2017**(57): 169–174.
- Quicker, P., Neuerburg, F., Noël, Y., Huras, A., Eyssen, R. und Seifert, H. (2017). *Sachstand zu den alternativen Verfahren für die thermische Entsorgung von Abfällen: Projektnummer 29217, UBA-FB 002102, 17/2017*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Quicker, P. und Weber, K. (Hrsg.) (2016). *Biokohle: Herstellung, Eigenschaften und Verwendung von Biomassekarbonisaten*, Springer Vieweg, Wiesbaden.
- Rak, A. (2011). Energy Efficiency in Mechanical Separation, *Poster presented at Water Arabia 2011* .
- Ramke, H.-G. (2002). Probenahme, Probenaufbereitung und Untersuchung mechanisch-biologisch vorbehandelter Abfälle, *in* BEW Bildungszentrum für Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH (Hrsg.), *Fachgespräch Feststoffuntersuchung 2002*.
- Ramke, H.-G., Blöhse, D., Lehmann, H.-J., Antoniette, M. und Fettig, J. (2010). *Machbarkeitsstudie zur Energiegewinnung aus organischen Siedlungsabfällen durch*

- Hydrothermale Carbonisierung: Kurztitel: Hydrothermale Carbonisierung*, Deutsche Bundesstiftung Umwelt, Höxter.
- Rebling, T. (2016). *Kinetik und Thermodynamik der Hydrothermalen Carbonisierung (HTC) von Landschaftspflegematerial*, Dissertation, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Braunschweig.
- Rebling, T., von Frieling, P., Buchholz, J. und Greve, T. (2015). Hydrothermal carbonization: Combination of heat of reaction measurements and theoretical estimations, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **119**(3): 1941–1953.
- Records, A. und Sutherland, K. (2001). *Decanter centrifuge handbook*, 1. Auflage, Elsevier Advanced Technology, Oxford.
- Reinhold, G. (2006). Masse- und Trockensubstanzbilanz in landwirtschaftlichen Biogasanlagen.
- Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G. und Mummé, J. (2014). Hydrothermal Carbonization of Biomass for Energy and Crop Production, *Applied Bioenergy* **1**(1).
- Reza, M. T., Freitas, A., Yang, X. und Coronella, C. J. (2016). Wet Air Oxidation of Hydrothermal Carbonization (HTC) Process Liquid, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **4**(6): 3250–3254.
- Reza, M. T., Lynam, J. G., Vasquez, V. R. und Coronella, C. J. (2012). Pelletization of biochar from hydrothermally carbonized wood, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **31**(2): 225–234.
- Reza, M. T., Rottler, E., Herklotz, L. und Wirth, B. (2015). Hydrothermal carbonization (HTC) of wheat straw: Influence of feedwater pH prepared by acetic acid and potassium hydroxide, *Bioresource technology* **182**: 336–344.

- Reza, M. T., Yan, W., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K., Coronella, C. J. und Vásquez, V. R. (2013). Reaction kinetics of hydrothermal carbonization of loblolly pine, *Bioresource technology* **139**: 161–169.
- Reza , M. T., Coronella, C., Holtman, K. M., Franqui-Villanueva, D. und Poulson, S. R. (2016). Hydrothermal Carbonization of Autoclaved Municipal Solid Waste Pulp and Anaerobically Treated Pulp Digestate, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **4**(7): 3649–3658.
- Reza , M. T., Uddin, M. H., Lynam, J. G., Hoekman, S. K. und Coronella, C. J. (2014). Hydrothermal carbonization of loblolly pine: reaction chemistry and water balance, *Biomass Conversion and Biorefinery* **4**: 311–321.
- Riedel, G., Koehler, R., Poerschmann, J., Kopinke, F.-D. und Weiner, B. (2015). Combination of hydrothermal carbonization and wet oxidation of various biomasses, *Chemical Engineering Journal* **279**: 715–724.
- Román, S., Libra, J., Berge, N., Sabio, E., Ro, K., Li, L., Ledesma, B., Álvarez, A. und Bae, S. (2018). Hydrothermal Carbonization: Modeling, Final Properties Design and Applications: A Review, *Energies* **11**(1): 216.
- Ruiz, J. A., Juárez, M. C., Morales, M. P., Muñoz, P. und Mendivil, M. A. (2013). Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **18**: 174–183.
- Ruyter, H. P. (1982). Coalification model, *Fuel* **61**: 1182–1187.
- Salaudeen, S. A., Acharya, B. und Dutta, A. (2021). Steam gasification of hydrochar derived from hydrothermal carbonization of fruit wastes, *Renewable Energy* **171**: 582–591.
- Schröder, S. (2022). Teilprojekt - Verwertung und optimale Nutzung von Gasen, in Technische Hochschule Köln (Hrsg.), *Abschlussbericht :metabolon IIb*, Gummersbach.

- Schwark, J. (2016). *Vergleichende Analyse der Produkte aus HTC und VTC unter besonderer Berücksichtigung von Gärreststoff als Edukt*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, Duisburg.
- Schwark, J., Spantig, A., Rehm, M. und Staude, S. (2013). Charakterisierung der Produktströme und deren Auswirkung auf die Verfahrenstechnik, in C. Grimm (Hrsg.), *Hydrothermale Carbonisierung von Biomasse*, Initiativen zum Umweltschutz, Schmidt, Berlin.
- Seitz, J. T. und Balazs, C. F. (1968). Application of time-temperature superposition principle to long term engineering properties of plastic materials, *Polymer Engineering and Science* **8**(2): 151–160.
- Sermyagina, E., Saari, J., Kaikko, J. und Vakkilainen, E. (2015). Hydrothermal carbonization of coniferous biomass: Effect of process parameters on mass and energy yields, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **113**: 551–556.
- Sevilla, M. und Fuertes, A. B. (2009). The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon* **47**(9): 2281–2289.
- Sharma, R., Jasrotia, K., Singh, N., Ghosh, P., srivastava, S., Sharma, N. R., Singh, J., Kanwar, R. und Kumar, A. (2020). A Comprehensive Review on Hydrothermal Carbonization of Biomass and its Applications, *Chemistry Africa* **3**(1): 1–19.
- Siskin, M. und Katritzky, A. R. (1991). Reactivity of organic compounds in hot water: geochemical and technological implications, *Science (New York, N.Y.)* **254**(5029): 231–237.
- Siskin, M. und Katritzky, A. R. (2001). Reactivity of organic compounds in superheated water: general background, *Chemical reviews* **101**(4): 825–835.
- Stahl, E. (2020). Prozessoptimierung und Erweiterung der vapothermalen Carbonisierung am Standort :metabolon: VTC metabolon: Schlusssachbericht.

- Stark, A. und Maas, R. (2014). Method and apparatus for the treatment of process water from a hydrothermal organic material conversion process - European Patent Office - EP 2746231 A1: European Patent.
- statista (2021). *Kohle: Rohstoffsituation in Deutschland*, Statista GmbH.  
[https://de.statista.com/themen/732/kohle-in-deutschland/#dossierContents\\_\\_outerWrapper](https://de.statista.com/themen/732/kohle-in-deutschland/#dossierContents__outerWrapper), Abruf am: 14.07.2022.
- Stemann, J. (2013). *Hydrothermale Carbonisierung: Stoffliche und energetische Kreislaufführung*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- Stemann, J., Putschew, A. und Ziegler, F. (2013). Hydrothermal carbonization: process water characterization and effects of water recirculation, *Bioresource technology* **143**: 139–146.
- Stobernack, N. (2022). Teilprojekt - Hydrothermale Carbonisierung (HTC) feuchter Biomasse zur stofflichen und energetischen Verwertung, *in* Technische Hochschule Köln (Hrsg.), *Abschlussbericht :metabolon IIb*, Gummersbach.
- Stobernack, N., Mayer, F., Malek, C., Bhandari, R. und Himanshu, H. (2021). Hydrothermal carbonization of biowaste as an alternative treatment path to current waste management practices in Germany, *Energy Conversion and Management* **244**(114433).
- Stobernack, N., Mayer, F., Malek, C. und Bhandari, R. (2020). Evaluation of the energetic and environmental potential of the hydrothermal carbonization of biowaste: Modeling of the entire process chain, *Bioresource technology* **318**(124038).
- Stobernack, N. und Malek, C. (2023). Hydrothermal carbonization combined with thermochemical treatment of sewage sludge: effects of MgCl<sub>2</sub> on the migration of phosphorus and heavy metal, *Waste Management* **165**: 150–158.
- Stock, H.-D. und Furtmann, K. (1999). *Verbesserung der Einleiterüberwachung durch die Einführung der Meßgrößen TOC, TN<sub>b</sub> und P<sub>g</sub> - ICP*, Vol. 69/99, Um-

weltbundesamt, Berlin.

Stutzenstein, P., Bacher, M., Rosenau, T. und Pfeifer, C. (2018). Optimization of Nutrient and Carbon Recovery from Anaerobic Digestate via Hydrothermal Carbonization and Investigation of the Influence of the Process Parameters, *Waste and Biomass Valorization* **9**(8): 1303–1318.

Suwelack, K., Dostert, N., Wüst, D. und Kruse, A. (2016). Economics of Hydrothermal Carbonization of Biogas Digestate in a Hybrid AD-HTC Plant, in ETA-Florence Renewable Energies (Hrsg.), *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*.

Suwelack, K. U., Wüst, D., Fleischmann, P. und Kruse, A. (2016). Prediction of gaseous, liquid and solid mass yields from hydrothermal carbonization of biogas digestate by severity parameter, *Biomass Conversion and Biorefinery* **6**(2): 151–160.

The MathWorks Inc. (2020). MATLAB R2020b.

<https://de.mathworks.com/products/matlab.html>, Abruf am: 04.10.2022.

Theobald, P. (2022). *Aktivierung und Untersuchung von Biokohle aus der hydrothermalen Karbonisierung*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Köln, Köln.

TNO (2022). *Phyllis2: Database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar*, TNO Biobased and Circular Technologies.

<https://phyllis.nl/>, Abruf am: 02.02.2022.

Tobita, H. (2000). Polymerization Processes, 1. Fundamentals, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, pp. 1–50.

Tremel, A., Stemann, J., Herrmann, M., Erlach, B. und Spliethoff, H. (2012). Entrained flow gasification of biocoal from hydrothermal carbonization, *Fuel* **102**: 396–403.

- UBA (2019). *Bioabfall*, Umweltbundesamt.  
<https://www.umweltbundesamt.de/yearn/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/bioabfaelle#bioabfalle-gute-qualitat-ist-voraussetzung-fur-eine-hochwertige-verwertung>,  
Abruf am: 04.10.2022.
- UBA (2022a). *Erneuerbare Energien in Zahlen*, Umweltbundesamt.  
<https://www.umweltbundesamt.de/themen/klima-energie/erneuerbare-energien/erneuerbare-energien-in-zahlen#emissionsbilanz>, Abruf am: 04.10.2022.
- UBA (Hrsg.) (2017a). *Bioabfallkomposte und -gärreste in der Landwirtschaft*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- UBA (Hrsg.) (2017b). *Daten und Fakten zu Braun- und Steinkohlen*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- UBA (Hrsg.) (2022b). *Erneuerbare Energien in Deutschland. Daten zur Entwicklung im Jahr 2021*, Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Uddin, M. H., Reza, M. T., Lynam, J. G. und Coronella, C. J. (2013). Effects of water recycling in hydrothermal carbonization of loblolly pine, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **33**(4): 1309–1315.
- Urbanowska, A., Kabsch-Korbutowicz, M., Wnukowski, M., Seruga, P., Baranowski, M., Pawlak-Kruczek, H., Serafin-Tkaczuk, M., Krochmalny, K. und Niedzwiecki, L. (2020). Treatment of Liquid By-Products of Hydrothermal Carbonization (HTC) of Agricultural Digestate Using Membrane Separation, *Energies* **13**(1): 262.
- van Krevelen, D. W. und Nijenhuis, K. t. (2009). *Properties of polymers: Their correlation with chemical structure their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 4th, completely rev. ed. Auflage, Elsevier, Amsterdam.

- VDI e.V. (Hrsg.) (2013). *VDI-Wärmeatlas*, VDI-Buch, 11. Auflage, Springer Berlin, Berlin.
- Verardi, A., de Bari, I., Ricca, E. und Calabr, V. (2012). Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass: Current Status of Processes and Technologies and Future Perspectives, *in* P. Lima und M. Aurelio (Hrsg.), *Bioethanol*, InTech, Rijeka.
- Walla, C. und Schneeberger, W. (2008). The optimal size for biogas plants, *Biomass and Bioenergy* **32**(6): 551–557.
- Wang, T., Zhai, Y., Zhu, Y., Li, C. und Zeng, G. (2018). A review of the hydrothermal carbonization of biomass waste for hydrochar formation: Process conditions, fundamentals, and physicochemical properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **90**: 223–247.
- Wang, X., Li, C., Zhang, B., Lin, J., Chi, Q. und Wang, Y. (2016). Migration and risk assessment of heavy metals in sewage sludge during hydrothermal treatment combined with pyrolysis, *Bioresource technology* **221**: 560–567.
- Weiner, B., Breulmann, M., Wedwitschka, H., Fühner, C. und Kopinke, F.-D. (2018). Wet Oxidation of Process Waters from the Hydrothermal Carbonization of Sewage Sludge, *Chemie Ingenieur Technik* **90**(6): 872–880.
- Weiner, B., Poerschmann, J., Wedwitschka, H., Koehler, R. und Kopinke, F.-D. (2014). Influence of Process Water Reuse on the Hydrothermal Carbonization of Paper, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2**(9): 2165–2171.
- Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E. und Weidema, B. (2016). The ecoinvent database version 3 (part I): Overview and methodology, *The International Journal of Life Cycle Assessment* **21**(9): 1218–1230.
- Wilk, M., Magdziarz, A., Jayaraman, K., Szymańska-Chargot, M. und Gökalp, I. (2019). Hydrothermal carbonization characteristics of sewage sludge and lignocellulosic biomass. A comparative study, *Biomass and Bioenergy* **120**: 166–175.

- Wirth, B. (2021). *Anaerobic treatment of liquid by-products from hydrothermal carbonization of biomass*, Dissertation, Technische Universität Berlin, Berlin.
- Wittmann, T. (2013). Verfahren zur Aufbereitung von Prozesswasser aus einer Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung nachwachsender Rohstoffe und organischer Reststoffe: worldwide applications. , Abruf am: 18.12.2020.
- Wolf, C. (2013). *Simulation, optimisation and control of agricultural biogas plants*, Dissertation, National University of Ireland, Maynooth.
- Wu, H., Fu, Q., Giles, R. und Bartle, J. (2008). Production of Mallee Biomass in Western Australia: Energy Balance Analysis, *Energy & Fuels* **22**(1): 190–198.
- Yan, W., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. und Vásquez, V. R. (2009). Thermal pretreatment of lignocellulosic biomass, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **28**(3): 435–440.
- Yan, W., Hastings, J. T., Acharjee, T. C., Coronella, C. J. und Vásquez, V. R. (2010). Mass and Energy Balances of Wet Torrefaction of Lignocellulosic Biomass †, , Abruf am: 05.03.2020. *Energy & Fuels* **24**(9): 4738–4742.
- Yan, W., Hoekman, S. K., Broch, A. und Coronella, C. J. (2014). Effect of hydrothermal carbonization reaction parameters on the properties of hydrochar and pellets, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **33**(3): 676–680.
- Zhang, B., Huang, H.-J. und Ramaswamy, S. (2008). Reaction kinetics of the hydrothermal treatment of lignin, *Applied biochemistry and biotechnology* **147**: 119–131.
- Zhang, J., Li, G. und Borrion, A. (2021). Life cycle assessment of electricity generation from sugarcane bagasse hydrochar produced by microwave assisted hydrothermal carbonization, *Journal of Cleaner Production* **291**: 125980.
- Zhang, L., Liu, S., Wang, B., Wang, Q., Yang, G. und Chen, J. (2015). Effect of Residence Time on Hydrothermal Carbonization of Corn Cob Residual, *Bioresources*

**10(3).**

Zhao, P., Shen, Y., Ge, S. und Yoshikawa, K. (2014). Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization, *Energy Conversion and Management* **78**: 815–821.

Zhao, X., Becker, G. C., Faweya, N., Rodriguez Correa, C., Yang, S., Xie, X. und Kruse, A. (2018). Fertilizer and activated carbon production by hydrothermal carbonization of digestate, *Biomass Conversion and Biorefinery* **8**(2): 423–436.

---

# A Anhang

## A.1 Methodik

### A.1.1 Laborreaktor

Die Laborversuche wurden in einem Reaktor durchgeführt. Der Reaktor aus Edelstahl verfügt über ein Innenvolumen von  $\sim 1$  l, ist für Drücke bis 40 bar ausgelegt und wird mit einer Heizmanschette mit 400 W Anschlussleitung beheizt. Während des Versuches können Temperatur und Druck über den Zeitverlauf aufgezeichnet werden. Für die Versuche im Laborreaktor wurde der Reaktor mit 300 mg Probenmaterial bei einem Trockengehalt von 15 wt – % befüllt.

### A.1.2 Hydrothermale Karbonisierung im Technikumsmaßstab

Neben der Laboranlage wurden weitere HTC-Versuche im Technikumsmaßstab durchgeführt. Die Anlage verfügt über einen gerührten Reaktor mit einem Innenvolumen von  $2,3 \text{ m}^3$ . Der Reaktor wird mit Wasserdampf aus einem Dampfautomaten (Certuss Junior 120) gespeist und aufgeheizt. Der Kessel hat eine Leistung von 79 kW mit einer Dampfleistung von  $120 \text{ kg h}^{-1}$ . Der maximale Betriebsdruck liegt bei 30 bar, wodurch die Prozesstemperaturen während der HTC auf  $\sim 220$  °C limitiert sind. Die Prozesstemperatur kann über ein Steuerventil geregelt werden. Die Prozessparameter, wie Druck, Temperatur und Leistung können während des Versuches aufgezeichnet werden. Durch Entnahmestutzen besteht die Möglichkeit, Probenmaterial während des Versuches zu entnehmen. Der Reaktor wird nach dem Versuch über einen Abgaswäscher entspannt, wobei die Gasphase über einen Gaszähler quantifiziert wurde.

Der Reaktor wird während des Versuches kontinuierlich mit Dampf beschickt. Dadurch stellt sich der Trockengehalt der Suspension im Reaktor automatisch ein. Zusätzlich haben die Prozessparameter Temperatur- und Verweilzeit sowie die Außentemperatur einen Einfluss auf die Dampfmenge.

### **A.1.3 Eingesetzte Materialien**

**OFMSW:** Der häusliche Bioabfall (OFMSW) wurde am Standort :metabolon von der Annahmestelle der örtlich betriebenen Biogasanlage entnommen. Der Einsatzstoff entspricht dem Abfallschlüssel 20 03 01 04 nach European Comission (2014). OFMSW ist ein stark heterogener Abfall und besteht aus verschiedenen Fraktionen. Dazu gehören holzartige Gartenabfälle, Rasenschnitt, Speisereste, aber auch Störstoffe, wie Steine, Metallreste und Kunststoffe. OFMSW wurde über mehrere Monate gesammelt, um eine repräsentative Mischprobe zu erstellen. Aufgrund der großen Inhomogenität von OFMSW wurden in Anlehnung an ISO 14780:2017 Proben von der Halde entnommen und zu einer Gesamtprobe vermischt (>50 kg). Anschließend wurden die Störstoffe entfernt, die Probe in einem Häcksler zerkleinert, homogenisiert und in Teilproben von circa 2 kg unterteilt. Für das Edukt der HTC-Versuche wurden Teilproben aus drei Monaten vermischt und auf eine Partikelgröße von 8 mm zerkleinert.

**OFMSW im Technikumsmaßstab:** Im Gegensatz zu den Laborversuchen wurde der Einsatzstoff nicht direkt von der Halde, sondern nach dem ersten Aufbereitungsschritt in der Biogasanlage entnommen. In der Aufbereitung wird die Biomasse zerkleinert und von Störstoffen, wie Kunststoffen und Metallen sowie Strukturmaterial befreit. Der aufbereitete Bioabfall wurde anschließend mit einem Häcksler weiter zerkleinert, um eine bessere Homogenisierung zu realisieren. Der Versuch fand bei einer Prozesstemperatur von 200 °C und einer Verweilzeit von 5 h statt. Die Zwischenproben wurden über eine Doppelschleuse im Abstand von einer Stunde gezogen.

**Gärsubstrat:** Die anaerobe Vergärung ist in Deutschland neben der Verbrennung eine etablierte Technologie, um Biomasse energetisch nutzen zu können. Bei der

Vergärung werden die eingesetzten Biomassen durch Mikroorganismen abgebaut. Dadurch entsteht ein hochkalorisches Biogas, welches in der Regel energetisch genutzt wird. Ein großer Nachteil der Vergärung ist, dass nur der anaerob abbaubare Anteil der Biomasse energetisch genutzt werden kann. Nach der Vergärung wird der Reststoff, auch Gärsubstrat genannt, in zwei Stufen entwässert. Die erste Stufe separiert das Gärsubstrat mit einer Schneckenpresse in einen festen (fester Gärrest) und einen flüssigen Anteil. Der feste Gärrest wird anschließend in einer Tunnelrotte kompostiert und als Dünger eingesetzt. Der flüssige Anteil wird im nächsten Schritt mit einem Bandfilter in die flüssigen Gärreste und das Prozesswasser separiert. Der flüssige Gärrest findet als Flüssigdünger Verwendung und ein Klärwerk behandelt das Prozesswasser nach einer Aufbereitung.

In der Versuchsreihe in der HTC wurde das Gärsubstrat verwendet, welches direkt aus den Gärbehältern der Biogasanlage am Standort :metabolon über einen Austragsstutzen über mehrere Monate entnommen wurden. Für die Versuchsreihe wurde das Gärsubstrat anschließend analog zu OFMSW homogenisiert, zerkleinert und eine repräsentative Mischprobe erstellt. Zusätzlich wurden Versuche für die einzelnen Monate durchgeführt.

## A.2 Analytik

In diesem Kapitel werden die Methoden für die durchgeführte Analytik vorgestellt. Die Charakterisierung der Edukte und Produkte ist Voraussetzung, um den HTC-Prozess bilanzieren zu können und Verwertungswege für die Produkte abzuleiten.

### A.2.1 Feststoff

**Elementaranalyse:** Die Elementaranalyse bestimmt die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff (C), Wasserstoff (H), Stickstoff (N) und Schwefel (S). Dafür wurde der Elementaranalysator elementar varioMax der Firma Elementar GmbH in Bezug zur

DIN EN IS 16948, 2015 verwendet. Der Sauerstoffgehalt wurde als Differenzrechnung analog zu der Gleichung A.1 berechnet.

$$\xi_{O,org} = 100\% - \xi_{C,org} - \xi_{H,org} - \xi_{N,org} - \xi_{S,org} \quad (\text{A.1})$$

**Trockengehalt:** Der Trockengehalt ist ein bedeutsamer Parameter zur Beurteilung des eingesetzten Substrates. Ein höherer Trockengehalt erhöht den Heizwert und begünstigt damit die energetische Verwertung. Bei der Bestimmung des Trockengehaltes werden die Proben in einem Ofen bei einer Temperatur von 105 °C getrocknet, bis die Massenabnahme über eine Zeit von 60 min höchstens 1 mg beträgt. Der Trockengehalt wird mit der Gleichung A.2 berechnet.

$$TS = \frac{m_{Probe,wf}}{m_{Probe,ar}} \quad (\text{A.2})$$

Abhängig vom Einsatzstoff wurden die Trockengehalte nach unterschiedlichen Normen bestimmt:

- Gärsubstrat: DIN EN 12880:2000
- Bioabfall: DIN EN 15934:2012
- HTC-Kohle: DIN EN 15414:2011

**Aschegehalt, organische Trockensubstanz:** Der Aschegehalt ( $\xi_A$ ) bezeichnet den anorganischen Anteil eines Stoffgemisches. Um den Aschegehalt zu bestimmen wird die Probe für mindestens 60 min auf 550 °C erwärmt. Dabei erfolgt die Erwärmung stufenweise, damit flüchtige Stoffe vor der Verbrennung aus der Probe entweichen können. Der Aschegehalt wird mit der Gleichung A.3 bestimmt. Die organische Trockensubstanz (oTS) ergibt sich als Differenz zum Aschegehalt nach der Gleichung A.4.

$$\xi_A = \frac{m_A}{m_{Probe,tr}} \quad (\text{A.3})$$

$$\xi_{oTs} = 1 - w(A) \quad (\text{A.4})$$

Die Aschegehalte wurden mit folgenden Normen bestimmt:

- Gärsubstrat: DIN EN 12880:2000
- Bioabfall: DIN EN 15935:2021
- HTC-Kohle: DIN EN 15403:2011

**Ascheschmelzverhalten:** Das Ascheschmelzverhalten beschreibt die Neigung von Brennstoffen zur Verschlackung, was zu Ablagerungen von erweichter Asche in der Feuerungsanlage führt. Die Bestimmung des Ascheschmelzverhaltens erfolgte mit einem Erhitzungsmikroskop (Hesse EM301) nach der Norm DIN 51730:1998.

**Flüchtige Bestandteile:** Die flüchtigen Bestandteile (VM) sind organische Zersetzungsprodukte, die bei der Erhitzung entweichen. Der Anteil der flüchtigen Bestandteile hat einen Einfluss auf das Zündverhalten des Brennstoffes. Bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile wird die Probe für 7 min bei 900 °C in einen Muffelofen gegeben. Der Anteil der flüchtigen Bestandteile wird anschließend durch die Gleichung A.5 bestimmt.

$$\xi_{VM} = \frac{m_{VM}}{m_{Probe,tr}} \quad (\text{A.5})$$

Für die Bestimmung der flüchten Bestandteile wurden die folgenden Normen verwendet:

- Bioabfall, Gärsubstrat: DIN EN ISO 18123:2016
- HTC-Kohle: DIN EN 15402:2011

**Brennwert und Heizwert:** Die Brennwerte (*wf*) wurden nach DIN 51900:2000 mit einem Bombenkalorimeter aus einer trockenen Probe bestimmt. Der Heizwert ( $h_u$ , *wf*) wurde aus dem experimentell bestimmten trockenen Brennwert ( $h_o$ , *wf*) und der elementaren Zusammensetzung nach der Gleichung A.6 berechnet. Der Heizwerte bezogen auf die Originalsubstanz kann mit der Gleichung A.7 bestimmt werden.

$$h_u(wf) = h_o(wf) - [212,2 \cdot \xi_H + 0,8 \cdot (\xi_N + \xi_H)] \quad (\text{A.6})$$

$$h_u = h_{u,wf} \cdot \frac{100 - \xi_{H_2O}}{100} - 24,43 \cdot \xi_{H_2O} \quad (\text{A.7})$$

**Anorganische Bestandteile:** Um die anorganische Phase qualitativ bewerten zu können, wurden ausgewählte Proben am Institut für Düngemittel und Saatgut (LU-FA Nord-West) in Auftrag gegeben. Dabei wurden nach einem Königswasseraufschluss die Elemente *P*, *K*, *Ca*, *Mg*, *Al*, *Fe*, *Pb*, *Cd*, *Cr*, *Cu*, *Ni*, *Zn* und *Hg* nach den Normen DIN EN 16170:2017 und DIN EN 16175-1:2016 sowie *Cl* nach der Norm DIN 38405-1:1985 bestimmt.

## A.2.2 Flüssigkeit

**CSB:** Der chemische Sauerstoffbedarf wurde mit Hilfe von Küvettentests nach Hach Lange in einem UV-VIS-Spektrometer DR 6000 nach einem Aufschluss in einem Hochtemperaturthermostat HT 200 S bestimmt.

**pH-Wert, el. Leitfähigkeit:** Für die Bestimmung des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit wurde das PHD 1 der Firma PCE Instruments verwendet.

**TC, TIC, TN<sub>b</sub>:** Der *TC*- und *TIC*-Gehalt wurde nach DIN EN 1484:2019 und der *TN<sub>b</sub>*-Gehalt nach DIN EN 12260:2003 mit einem multi N/C 2100S Analysator

der Firma Analytik Jena bestimmt. Der *TOC*-Gehalt wurde als Differenzrechnung (Gleichung A.8) berechnet.

$$\xi_{TOC} = \xi_{TC} - \xi_{TIC} \quad (\text{A.8})$$

**Anionen, Kationen:** Die Anionen ( $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ) wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 10304:2009 und die Kationen ( $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) in Anlehnung an DIN EN ISO 14911:1999 mit Ionenchromatographen der Firma Metrohm (Anionen: 930 Compact IC Flex, Kationen: 792 basic) bestimmt. Für die Ionenchromatographen wurden die folgenden Parameter aus Tabelle A.1 verwendet.

Tabelle A.1: Verwendete Parameter bei der Bestimmung der Anionen und Kationen mittels Ionenchromatographie.

Parameter	Anionen	Kationen
Säule	Metrosep A Supp 5 - 250/4,0	Metrosep C4
Eluent	3,2 mmol $Na_2CO_3$ 1,0 mmol $NaHCO_3$ 3 % Acetonitril	1,7 mmol $HNO_3$ 0,7 mmol Dipicolinsäure
Inj. Volumen	20 $\mu$ l	20 $\mu$ l
Flussrate	0,7 ml $min^{-1}$	0,9 ml $min^{-1}$
Aufnahmedauer	30 min	40 min
Druck	12,5 MPa $\pm$ 2 MPa	10 MPa

### A.2.3 Gasphase

Die Zusammensetzung der Gasphase wurde mit einem Gaschromatographen (Thermo scientific Trace 1310) analysiert. In der verwendeten Methode wurde ein Volumen von 20  $\mu$ l der Probe mit dem Trägergas Helium in zwei Schleifen (Säule 1: Hayesep

Q, Säule 2: Hayesep S) analysiert (Schröder, 2022) und die Moleküle  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $O_2$  und  $N_2$  bestimmt.

Das Gasvolumen wurde in den Technikumsversuchen und den Laboruntersuchungen mit unterschiedlichen Methoden bestimmt. Im Technikumsversuch wurde der Überdruck nach dem Versuch über einen Balgengaszähler (Ritter BG4) entspannt und das Gasvolumen gemessen. Die Reaktortemperatur wurde dabei soweit abgekühlt, dass der Wasserdampf und flüchtige Komponenten auskondensiert waren.

Für die Laborversuche wurde das Gasvolumen in Anlehnung an eine numerische Methode nach Rebling (2016) bestimmt. Dabei wurden zwei Zustände betrachtet und die Zustandsänderung über das ideale Gasgesetz berechnet. Der erste Zustand beschreibt den Gleichgewichtszustand nach Versuchsende mit geschlossenem Ventil. Die Reaktorinnentemperatur wurde soweit abgekühlt, dass der Wasserdampf und weiter flüchtige Komponenten auskondensiert vorlagen. Während des HTC-Prozesses entstehen Gase, die zu einem Überdruck ( $p_1$ ) im Reaktor führen. Im zweiten Zustand wurde der Reaktor über ein Ventil entspannt, bis der Druck  $p_2$  (Umgebungsdruck) erreicht wurde. Bei der Zustandsänderung wird angenommen, dass die Zusammensetzung der Gasphase und die Temperatur bei der Entspannung konstant bleiben, so dass die Gleichung A.9 gilt.

$$p_1 \cdot V_1 = p_2 \cdot V_2 \tag{A.9}$$

Die für die Berechnung relevanten Volumen sind Abbildung A.1 zu entnehmen. Das Volumen im Zustand 1 bestand aus dem freien Reaktorvolumen  $V_{KR}$  und dem Innenvolumen in der Armatur  $V_{AT}$  (Gleichung A.10). Im Zustand 2 wurde der Überdruck entspannt, wodurch Gas in den Schlauch  $V_{SG}$  und den Gasbeutel  $V_B$  gedrängt strömte. Der Gasbeutel wurde vor jedem Versuch vakuumiert, so dass das Anfangsvolumen im Beutel  $V_{B,start} = 0$  war. Das Gesamtvolumen im Zustand 2 ergibt sich somit nach der Gleichung A.11. Die Volumen  $V_{KR}$ ,  $V_B$  und  $V_{SG}$  wurden geometrisch bestimmt, wodurch das Volumen im Gasbeutel  $V_B$  (unter Berücksichtigung von der Gleichung A.9) durch die Gleichung A.12 berechnet werden kann.

$$V_1 = V_{KR} + V_{AT} \quad (\text{A.10})$$

$$V_2 = V_{KR} + V_{AT} + V_{SG} + V_B \quad (\text{A.11})$$

$$V_B = (V_{KR} + V_{AT}) \cdot \frac{p_1 - p_2}{p_2} - V_{SG} \quad (\text{A.12})$$

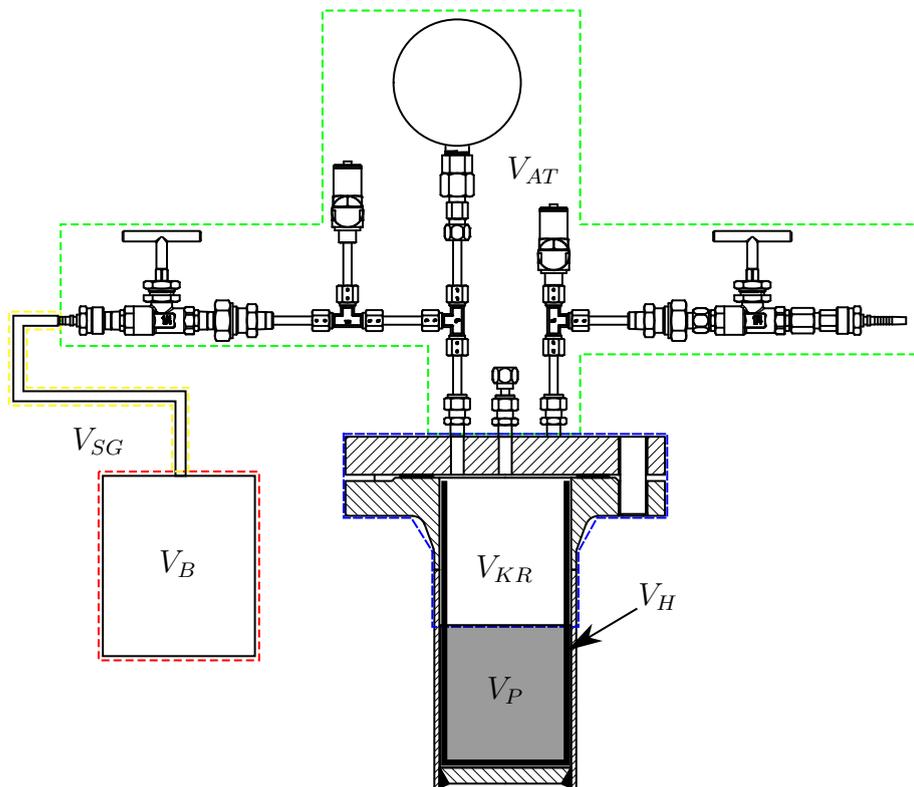


Abbildung A.1: Schematische Darstellung des Laborreaktors. KR: Kopfraum; P: Probe; AT: Armatur; B: Beutel; H: Hülse; SG: Schlauch und Gasfalle.

Nach dem Entspannen des Reaktors wurde angenommen, dass die Volumina  $V_1$  und  $V_2$  im Gleichgewicht sind. Um die unterschiedlichen Reaktortemperaturen beim Entspannen und schwankenden Umgebungstemperaturen zu berücksichtigen, wurden die Volumina  $V_{B+S}$  und  $V_1$  auf Standardbedingungen ( $p_{norm} = 1,013 \text{ bar}$ ) genormt

(Gleichung A.13 bis A.14). Das genormte Gesamtvolumen  $V_{2,norm}$  kann mit der Gleichung A.15 berechnet werden.

$$V_{B+SG,norm} = V_{B+SG} \cdot \frac{T_{norm} \cdot p_2}{p_{norm} \cdot T_u} \quad (\text{A.13})$$

$$V_{1,norm} = V_1 \cdot \frac{T_{norm} \cdot p_2}{p_{norm} \cdot T_1} \quad (\text{A.14})$$

$$V_{2,norm} = V_{B+S,norm} + V_{KR+A,norm} \quad (\text{A.15})$$

In Rebling (2016) wurden die Methode zusätzlich mit experimentellen Werten verglichen. Dabei wurden Fehler  $< 10\%$  erzielt.

### **A.3 Ergebnisse Versuche**

In Tabelle A.2 bis A.4 sind die relevanten Analyseergebnisse der Versuchsreihen dargestellt.

Tabelle A.2: Charakterisierung der Eingangsstoffe OFMSW (BA) und Gärsubstrat (GS) und deren HTC-Kohlen im Labor- und Technikumsmaßstab (t).

Versuch	t	T	T <sub>max</sub>	f <sub>y</sub>	H <sub>a,c</sub>	H <sub>a,m</sub>	C	H	N	S	O	Asche	a <sub>s</sub>	DT
h	°C	°C	°C	-	MJ kg <sup>-1</sup>	MJ kg <sup>-1</sup>	% <sup>1</sup>	% <sup>2</sup>	% <sup>2</sup>	°C				
OFMSW														
<i>B<sub>A<sub>ein,m</sub></sub></i>	-	-	-	-	13,53	13,49	50,23	5,89	2,24	0,23	41,41	30,08	-	-
<i>B<sub>A<sub>m1</sub></sub></i>	1 <sup>1</sup>	180 <sup>1</sup>	180 <sup>1</sup>	0,18	13,82	14,18	56,63	5,51	2,35	0,20	35,31	36,40	70,71	-
<i>B<sub>A<sub>m2</sub></sub></i>	1,42	172,68	174,9	0,09	12,98	14,01	54,58	4,66	2,29	0,22	38,24	34,67	71,41	-
<i>B<sub>A<sub>m3</sub></sub></i>	4,17	176,54	179,0	0,19	14,56	14,81	57,47	5,06	2,33	0,20	34,92	32,57	70,25	1238
<i>B<sub>A<sub>m4</sub></sub></i>	5,33	175,02	176,8	0,25	14,23	14,89	59,12	5,18	2,41	0,22	33,08	36,66	68,16	-
<i>B<sub>A<sub>m5</sub></sub></i>	10,50	177,61	179,0	0,26	14,97	15,25	59,14	5,60	2,27	0,22	32,78	34,69	61,70	-
<i>B<sub>A<sub>m6</sub></sub></i>	3,08	193,62	201,5	0,24	15,19	14,80	58,28	5,80	2,29	0,22	33,40	33,35	66,45	-
<i>B<sub>A<sub>m7</sub></sub></i>	4,25	190,04	199,3	0,30	15,66	15,16	60,21	5,87	2,41	0,21	31,29	34,03	71,74	-
<i>B<sub>A<sub>m8</sub></sub></i>	6,08	199,79	207,9	0,33	15,01	14,78	61,15	5,70	2,43	0,20	30,53	37,31	66,37	1224
<i>B<sub>A<sub>m9</sub></sub></i>	9,00	200,27	206,8	0,40	15,66	15,47	63,14	5,94	2,62	0,21	28,09	37,66	64,42	-
<i>B<sub>A<sub>m10</sub></sub></i>	12,92	202,97	207,5	0,44	15,68	14,62	64,59	5,78	2,73	0,21	26,69	38,72	58,16	-
<i>B<sub>A<sub>m11</sub></sub></i>	3,50	200,74	216,9	0,31	14,98	14,25	60,47	5,76	2,46	0,19	31,11	36,84	64,26	-
<i>B<sub>A<sub>m12</sub></sub></i>	4,25	201,65	216,5	0,34	16,44	15,13	61,33	5,94	2,46	0,20	30,07	32,35	61,05	-
<i>B<sub>A<sub>m13</sub></sub></i>	6,58	204,85	216,9	0,35	15,30	15,27	61,74	5,85	2,50	0,20	29,71	37,25	58,81	1269
<i>B<sub>A<sub>m14</sub></sub></i>	9,08	212,02	223,3	0,58	17,12	17,02	68,45	6,29	2,98	0,22	22,05	38,70	53,58	-
<i>B<sub>A<sub>m15</sub></sub></i>	11,17	212,51	223,1	0,59	17,62	16,72	68,61	6,42	2,98	0,24	21,75	37,40	48,10	-
<i>B<sub>A<sub>m16</sub></sub></i>	13,83	217,21	225,5	0,58	16,36	15,97	68,59	5,94	3,16	0,23	22,08	40,74	47,46	-
Gärsubstrat														
<i>GS<sub>ein,m</sub></i>	-	-	-	-	9,67	9,43	52,72	5,85	3,10	0,48	37,86	53,09	-	-
<i>GS<sub>ein,1</sub></i>	-	-	-	-	11,46	10,47	57,45	6,30	3,22	0,48	32,55	50,65	-	1235
<i>GS<sub>ein,2</sub></i>	-	-	-	-	11,04	10,29	55,19	6,05	2,83	0,42	35,51	49,49	-	-
<i>GS<sub>ein,3</sub></i>	-	-	-	-	10,76	9,74	56,03	6,13	2,96	0,47	34,40	51,87	-	-
<i>GS<sub>m,1</sub></i>	3,58	174,47	176,80	0,09	11,05	10,04	58,68	6,37	2,66	0,39	31,91	53,41	80,79	-
<i>GS<sub>m,2</sub></i>	4,42	177,98	156,50	0,16	10,88	9,98	60,25	6,04	3,09	0,38	30,24	54,84	79,35	-
<i>GS<sub>m,3</sub></i>	9,83	175,08	181,30	0,10	11,16	10,74	59,04	5,92	2,93	0,39	31,72	52,33	69,84	-
<i>GS<sub>m,4</sub></i>	3,25	195,54	177,50	0,16	12,58	11,71	60,68	5,90	2,88	0,30	30,24	47,71	50,86	-
<i>GS<sub>m,5</sub></i>	7,17	208,10	209,00	0,36	11,90	10,48	65,28	6,12	3,43	0,35	24,82	55,00	56,72	1260
<i>GS<sub>m,6</sub></i>	7,00	201,27	221,00	0,20	12,59	11,92	61,89	5,82	2,99	0,30	28,99	48,68	44,92	-
<i>GS<sub>m,7</sub></i>	13,33	216,90	211,30	0,43	11,14	10,21	66,90	5,76	3,88	0,34	23,11	58,47	46,91	-
<i>GS<sub>1,1</sub></i>	6,58	209,96	228,50	0,31	9,97	9,50	61,70	5,84	3,48	0,34	28,64	59,41	74,08	-
<i>GS<sub>2,1</sub></i>	7,42	204,14	221,80	0,22	12,58	11,38	62,73	6,05	3,63	0,38	27,22	50,24	69,4	-
<i>GS<sub>3,1</sub></i>	8,58	208,56	218,40	0,34	11,58	10,59	64,31	6,00	3,25	0,33	26,11	55,18	57,87	-
OFMSW Technikum														
<i>B<sub>A<sub>1,ein</sub></sub></i>	-	-	-	-	14,60	-	53,69	6,69	2,31	0,28	37,04	33,02	-	1223
<i>B<sub>A<sub>1,zp1</sub></sub></i>	1,28	180,28	189,20	0,08	15,29	-	55,87	6,99	2,28	0,26	34,61	33,80	-	-
<i>B<sub>A<sub>1,zp2</sub></sub></i>	2,28	186,13	197,50	0,06	15,52	-	55,44	6,88	2,14	0,25	35,30	31,79	-	-
<i>B<sub>A<sub>1,zp3</sub></sub></i>	3,28	190,55	203,70	0,14	16,22	-	57,35	7,07	2,25	0,23	33,09	31,93	-	-
<i>B<sub>A<sub>1,zp4</sub></sub></i>	4,28	194,31	203,70	0,16	16,13	-	58,19	6,90	2,33	0,23	32,36	32,83	-	-
<i>B<sub>A<sub>1,zp5</sub></sub></i>	5,28	194,31	203,70	0,19	15,82	-	59,27	6,77	2,29	0,23	31,43	34,99	-	-
<i>B<sub>A<sub>1,zp6</sub></sub></i>	6,28	195,25	203,70	0,24	16,50	-	60,50	6,64	2,51	0,25	30,10	33,38	-	-
<i>B<sub>A<sub>1</sub></sub></i>	13,53	189,34	203,70	0,40	16,11	-	65,10	6,54	2,80	0,26	25,31	39,70	61,55	1244

c: berechnet, m: gemessen, DT: Ascheweichungstemperatur, HTC: hydrothermale Karbonisierung, <sup>1</sup>: waf, <sup>2</sup>: wf, <sup>3</sup>: keine Daten aufgezichnet, % = Gew.-%.

Tabelle A.3: Charakterisierung der Prozesswasser (PW) und -gase aus der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) mit häuslichem Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat als Einsatzstoff und deren HTC-Kohlen. OFMSW:  $BA_x$ , Gärsubstrat:  $GS_x$ .

Versuch	pH-Wert	Leitfähigkeit $\text{mS cm}^{-1}$	CSB $\text{g O}_2 \text{l}^{-1}$	TOC $\text{g O}_2 \text{l}^{-1}$	TIC $\text{mg O}_2 \text{l}^{-1}$	TKN $\text{g l}^{-1}$	$a_g$ %	CO <sub>2</sub> %	CO %	H <sub>2</sub> %	CH <sub>4</sub> %	H <sub>2</sub> S %
OFMSW												
$BA_{m1}$	4,7	8,79	37,45	12,44	14,90	0,96	4,63	99,28	0,34	0,37	0,01	0,00
$BA_{m2}$	4,4	9,29	24,31	16,16	19,63	1,28	5,58	99,20	0,47	0,31	0,02	0,00
$BA_{m3}$	4,4	9,65	19,37	14,37	14,90	1,41	5,73	99,00	0,68	0,29	0,03	0,00
$BA_{m4}$	4,4	9,93	29,54	12,07	17,02	1,22	5,16	98,98	0,72	0,27	0,03	0,00
$BA_{m5}$	4,1	11,98	35,29	15,31	16,33	1,54	7,38	99,24	0,55	0,18	0,03	0,01
$BA_{m6}$	-	-	31,58	13,29	17,48	1,31	-	98,50	1,16	0,26	0,05	0,02
$BA_{m7}$	4,5	9,91	30,55	12,35	23,38	1,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$BA_{m8}$	4,7	9,65	31,72	7,27	23,93	0,70	-	97,92	1,63	0,35	0,06	0,04
$BA_{m9}$	4,7	9,56	36,57	11,98	14,30	1,16	8,68	97,74	1,81	0,39	0,07	0,00
$BA_{m10}$	-	-	35,84	9,62	21,82	0,88	-	98,00	1,53	0,37	0,07	0,03
$BA_{m11}$	4,6	9,6	24,68	12,83	16,96	1,29	10,31	98,00	1,63	0,30	0,06	0,00
$BA_{m12}$	4,6	9,81	28,54	11,82	21,48	1,23	11,48	98,00	1,64	0,30	0,07	0,00
$BA_{m13}$	4,7	9,73	37,61	17,85	15,89	1,69	10,68	97,40	2,06	0,46	0,08	0,00
$BA_{m14}$	4,7	10,4	33,23	13,78	22,23	1,19	10,09	96,46	3,41	0,00	0,12	0,00
$BA_{m15}$	4,2	11,21	30,81	17,22	19,00	1,34	11,89	96,83	2,32	0,73	0,10	0,02
$BA_{m16}$	5,0	9,9	31,39	17,22	19,00	1,34	12,47	95,95	3,19	0,67	0,14	0,05
Gärsubstrat												
$GS_{m1}$	7,7	14,24	23,11	8,88	192,10	2,52	4,87	99,37	0,22	0,37	0,04	0,00
$GS_{m2}$	7,6	15,01	23,80	8,96	167,70	2,52	-	-	-	-	-	-
$GS_{m3}$	7,8	12,28	17,85	6,93	188,30	2,15	4,81	99,04	0,47	0,44	0,05	0,00
$GS_{m4}$	7,0	10,63	17,71	6,65	62,57	1,67	5,21	98,33	1,31	0,29	0,07	0,00
$GS_{m5}$	7,8	13,59	20,09	9,23	522,40	2,92	6,65	96,64	2,88	0,39	0,09	0,00
$GS_{m6}$	7,8	11,32	16,52	6,10	223,30	1,63	-	-	-	-	-	-
$GS_{m7}$	7,7	13,05	20,37	7,17	302,70	1,77	8,09	99,04	0,47	0,44	0,05	0,00
$GS_{1,1}$	8,0	13,69	23,87	8,60	315,40	2,13	7,89	96,26	3,07	0,56	0,10	0,00
$GS_{2,1}$	8,0	18,87	22,05	6,99	242,20	1,83	5,05	96,61	3,11	0,11	0,17	0,00
$GS_{3,1}$	7,9	13,70	19,46	7,45	328,80	2,03	8,54	96,34	3,42	0,14	0,11	0,00
OFMSW Technikum genormt <sup>4</sup>												
$BA_1$	5,23	15,33	28,27	11,08	71,58	0,15	-	-	-	-	-	-
$BA_2$	5,14	15,96	33,58	15,33	29,65	0,34	-	-	-	-	-	-
$BA_3$	4,95	14,46	36,34	18,05	43,20	0,47	-	-	-	-	-	-
$BA_4$	4,77	13,13	37,83	16,91	76,27	0,45	-	-	-	-	-	-
$BA_5$	4,56	9,69	33,38	13,18	64,71	1,03	-	-	-	-	-	-
$BA_6$	4,55	11,48	39,51	16,06	51,36	0,59	-	-	-	-	-	-
$BA_7$	4,79	11,55	33,98	13,65	57,94	1,07	4,91	91,56	0,67	0,22	0,06	0,02

c: berechnet, m: gemessen, 1: bezogen auf PW, 2: in Vol.-%.

Tabelle A.4: Charakterisierung der Eingangsstoffe häuslicher Bioabfall (OFMSW) und Gärsubstrat der hydrothermalen Karbonisierung (HTC) und deren Produkte mit Bezug auf die Kationen und Anionen. OFMSW:  $BA_x$ , Gärsubstrat:  $GS_x$ .

Versuch	Biomasse, HTC-Kohle													
	Cl <sup>-</sup> % <sup>1</sup>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> % <sup>1</sup>	MgO % <sup>1</sup>	CaO % <sup>1</sup>	K <sub>2</sub> O % <sup>1</sup>	Fe % <sup>1</sup>	Al mg kg <sup>-1,2</sup>	Pb mg kg <sup>-1,2</sup>	Cd mg kg <sup>-1,2</sup>	Cr mg kg <sup>-1,2</sup>	Ni mg kg <sup>-1,2</sup>	Hg mg kg <sup>-1,2</sup>	Cu mg kg <sup>-1,2</sup>	Zn mg kg <sup>-1,2</sup>
<i>BA<sub>ein,m</sub></i>	-	0,23	0,35	1,68	1,03	0,74	0,45	54,6	0,48	171,7	73,5	0,05	37,3	173,9
<i>BA<sub>m3</sub></i>	0,2 <sup>3</sup>	0,31	0,38	2,11	0,58	0,87	0,60	75,5	0,61	175,3	70,2	0,03	42,5	226,8
<i>BA<sub>m8</sub></i>	0,19 <sup>3</sup>	0,33	0,50	2,34	0,47	0,89	0,60	88,3	0,85	186,4	75,9	0,02	45,3	256,1
<i>BA<sub>m13</sub></i>	0,19 <sup>3</sup>	0,35	0,44	2,27	0,48	1,05	0,69	89,5	0,74	198,9	80,3	0,02	93,7	255,8
<i>GS<sub>ein,m</sub></i>	-	0,34	0,43	2,44	1,54	1,16	0,69	44,9	0,56	212,5	88,2	0,06	35,9	167,0
<i>GS<sub>m,1</sub></i>	0,19 <sup>3</sup>	0,41	0,48	3,28	0,74	1,38	0,90	56,7	0,68	200,5	80,2	-	42,1	195,3
<i>GS<sub>m,5</sub></i>	0,19 <sup>3</sup>	0,54	0,58	3,37	0,65	1,49	1,12	71,4	0,79	207,9	83,4	0,02	51,7	231,0
<i>BA<sub>t,ein</sub></i>	0,34	0,30	0,36	2,52	1,01	0,68	0,48	21,5	0,51	46,1	27,0	0,04	32,9	155,9
<i>BA<sub>t7</sub></i>	0,24	0,41	0,34	2,72	0,80	0,84	0,56	33,3	0,67	48,4	32,3	0,02	55,1	430,9
Prozesswasser														
Cl <sup>-</sup> mg l <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg l <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg l <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg l <sup>-1</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg l <sup>-1</sup>	Na <sup>+</sup> mg l <sup>-1</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg l <sup>-1</sup>	K <sup>+</sup> mg l <sup>-1</sup>	Ca <sup>2+</sup> mg l <sup>-1</sup>	Mg <sup>2+</sup> mg l <sup>-1</sup>					
<i>BA<sub>m3</sub></i>	963,3	77,5	8,2	36,9	429,9	518,0	266,6	2269,3	1495,1	294,6				
<i>BA<sub>m8</sub></i>	875,7	13,4	3,8	2,1	374,0	482,3	341,5	2038,5	1492,7	220,5				
<i>BA<sub>m13</sub></i>	982,8	8,9	2,1	6,5	374,9	565,3	380,5	2289,2	1617,9	261,4				
<i>GS<sub>m,1</sub></i>	1248,8	4,0	0,0	18,8	57,5	553,5	1439,0	2258,6	361,5	247,6				
<i>GS<sub>m,5</sub></i>	1144,9	5,7	0,9	3,6	51,7	554,2	1092,3	2162,6	1626,6	5,1				
<i>BA<sub>t1</sub></i>	1236,1	0,0	1,8	557,5	12,0	614,3	807,8	2590,3	2233,9	419,5				
<i>BA<sub>t2</sub></i>	1188,9	6,5	11,7	615,8	406,2	645,7	870,7	2888,8	2358,5	467,1				
<i>BA<sub>t3</sub></i>	937,9	10,4	8,6	407,5	269,9	551,2	773,3	2322,6	390,4	344,6				
<i>BA<sub>t4</sub></i>	668,2	20,6	6,9	310,1	214,3	428,4	601,4	2026,1	2318,0	344,6				
<i>BA<sub>t5</sub></i>	410,7	18,2	2,9	219,5	165,4	279,8	390,9	1316,6	1646,4	227,8				
<i>BA<sub>t6</sub></i>	549,7	21,3	6,1	247,7	281,0	385,1	488,4	1741,8	2308,0	301,6				
<i>BA<sub>t7</sub></i>	506,3	5,6	2,5	9,5	239,7	347,6	311,8	1626,3	2293,6	286,3				

<sup>1</sup>: wf, <sup>2</sup>: bezogen auf Eingangsmasse (wf), <sup>3</sup>: kleiner Nachweisgrenze.

## A.4 Validierung des statistischen Ansatzes

Für die Anwendung des Regressionsansatzes wird vorausgesetzt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Umsatzrate  $f_g$  und den Ausbeuten  $Y_x$  besteht. Ein Maß, um den linearen Zusammenhang zwischen zwei Einflussgrößen bewerten zu können, ist der Korrelationskoeffizient  $r_x$ , der mit der Gleichung A.16 berechnet wird. Der Korrelationskoeffizient ist für die Komponente  $x$  der Versuche  $i = 1$  bis  $n$  von der Differenz zwischen der spezifischen und der gemittelten Ausbeute  $Y_{x,i} - \widetilde{Y}_i$  sowie der spezifischen und gemittelten Umsatzraten  $f_{b,i} - \widetilde{f}_b$  abhängig.

$$r_x = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{x,i} - \widetilde{Y}_i)(f_{b,i} - \widetilde{f}_b)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (Y_{x,i} - \widetilde{Y}_i)^2 (f_{b,i} - \widetilde{f}_b)^2}} \quad (\text{A.16})$$

Bei  $r_i > 0$  liegt ein positiver, bei  $r_i < 0$  ein negativer und bei  $r_i = 0$  kein linearer Zusammenhang vor. Die Ergebnisse von  $r_i$  können nach dem folgenden Schema bewertet werden (medistat, 2022):

- $0 \leq |r_i| \leq 0,2$ : Kein bis geringer linearer Zusammenhang.
- $0,2 < |r_i| \leq 0,5$ : Schwacher bis mäßiger linearer Zusammenhang.
- $0,5 < |r_i| \leq 0,8$ : Deutlicher linearer Zusammenhang.
- $0,8 < |r_i| \leq 1,0$ : Hoher bis perfekter linearer Zusammenhang.

Die Regressionsansätze werden zusätzlich mit Hilfe des mittleren prozentualen Fehlers (MPE) nach der Gleichung A.17 und des mittleren absoluten prozentualen Fehlers (MAPE) nach der Gleichung A.18 evaluiert. Dabei beschreibt  $Y_{x,i,c}$  den berechneten und  $Y_{x,i}$  den gemessenen Wert.

$$MPE_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{Y_{x,i,c} - Y_{x,i}}{Y_{x,i}} \cdot 100 \% \quad (\text{A.17})$$

$$MAPE_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y_{x,i,c} - Y_{x,i}}{Y_{x,i}} \right| \cdot 100 \% \quad (\text{A.18})$$

Zusätzlich wurde die Annahme getroffen, dass die Umsatzrate linear mit der Reaktionsintensität korreliert und gleichgesetzt werden kann  $f_b = f_g$ . Um diese Annahme zu überprüfen, werden für die beiden Einflussgrößen, analog zu den Ausbeuten die Korrelationskoeffizienten  $r_x$  und die Fehler (MPE und MAPE) nach den Gleichungen A.19 bis A.21 bestimmt.

$$r_x = \frac{\sum_{i=1}^n (f_{g,i} - \tilde{f}_g)(f_{b,i} - \tilde{f}_b)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (f_{g,i} - \tilde{f}_g)^2 (f_{b,i} - \tilde{f}_b)^2}} \quad (\text{A.19})$$

$$MPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{f_{b,i} - f_{g,i}}{f_{g,i}} \cdot 100 \% \quad (\text{A.20})$$

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{f_{b,i} - f_{g,i}}{f_{g,i}} \right| \cdot 100 \% \quad (\text{A.21})$$

## A.5 Ergebnisse empirisches Modell

Die in der Regressionsanalyse ermittelten Koeffizienten  $a_3$ ,  $a_4$  und  $a_5$  werden für die Einsatzstoffe OFMSW und das Gärsubstrat aus den eigenen Versuchsreihen in Tabelle 5.1 in Kapitel 5 dargestellt und detailliert diskutiert. Um das Verhalten des Strukturmaterials für die Prozessketten „AD+HTC (inkl. sm)“ in der HTC darzustellen, wird zusätzlich eine Regressionsanalyse mit Literaturdaten durchgeführt. Dafür wird vereinfacht angenommen, dass das Strukturmaterial durch Holz abgebildet werden kann. Die verwendeten Literaturdaten stammen aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012). In Abbildung A.2 bis A.6 sind die Ergebnisse und die abgeleiteten Korrelationsgeraden für OFMSW, Gärsubstrat und das Strukturmaterial dargestellt.

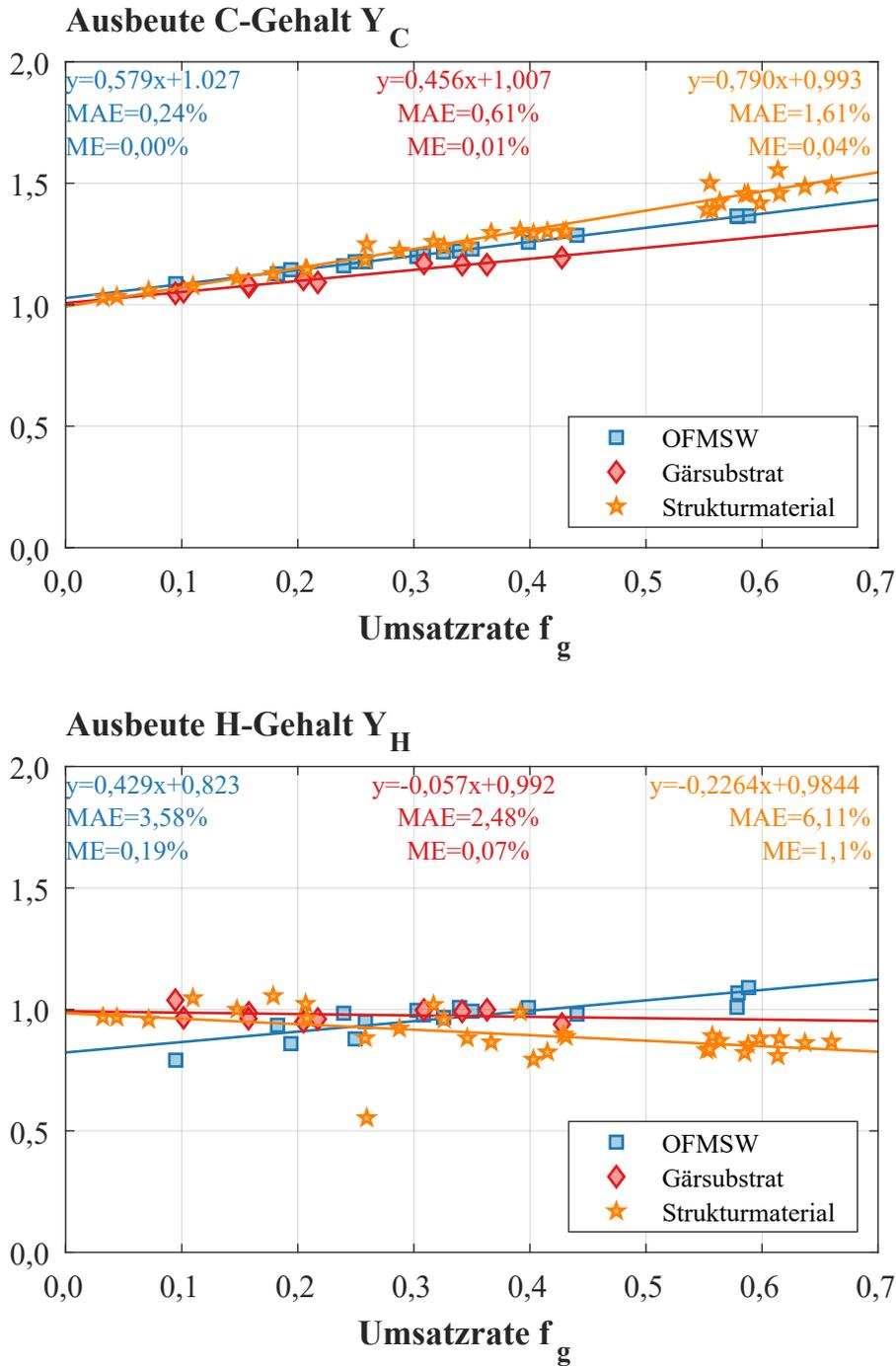


Abbildung A.2: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 1: Ausbeuten vom C-Gehalt und H-Gehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).

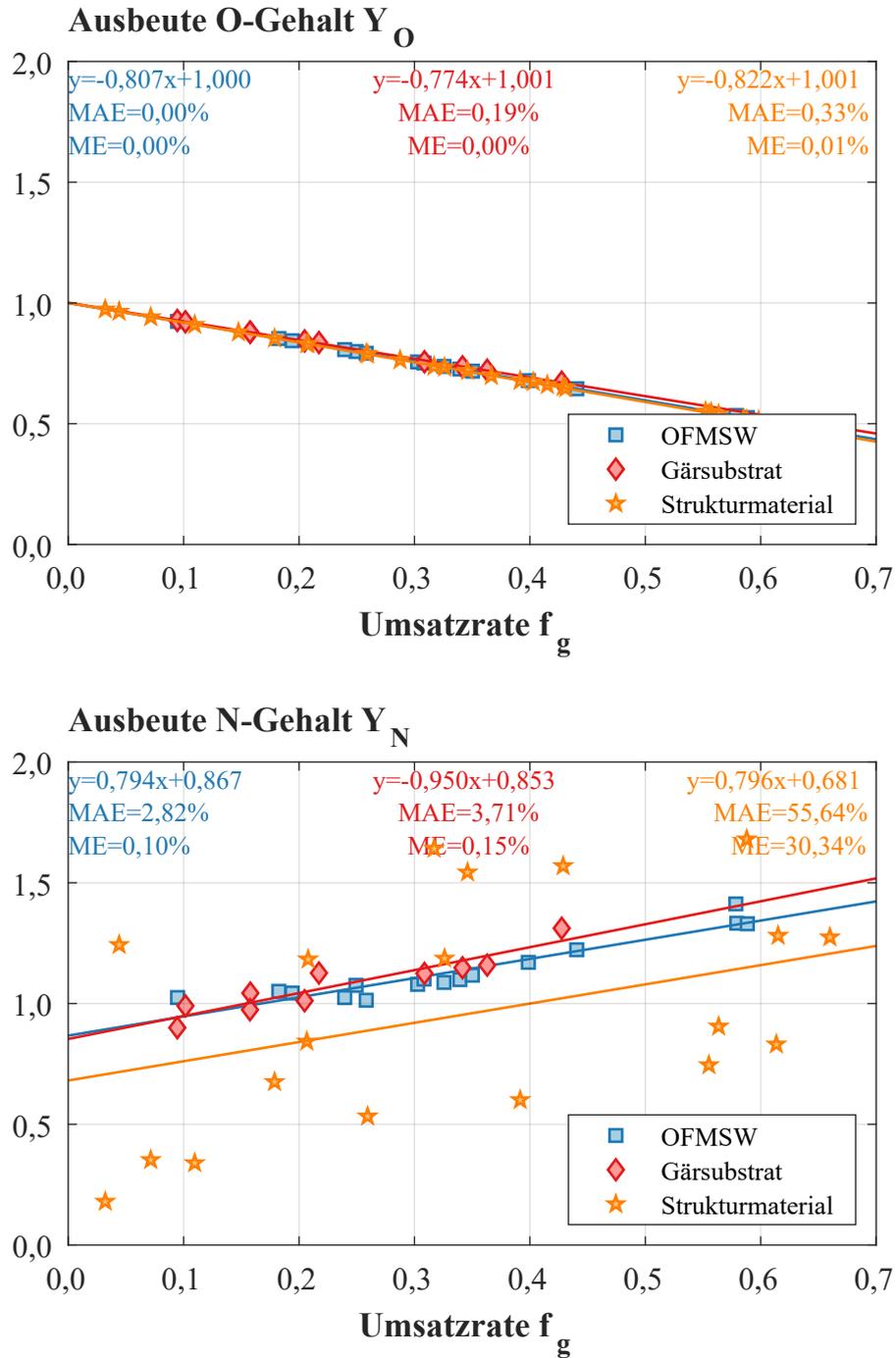


Abbildung A.3: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 2: Ausbeuten vom O-Gehalt und N-Gehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).

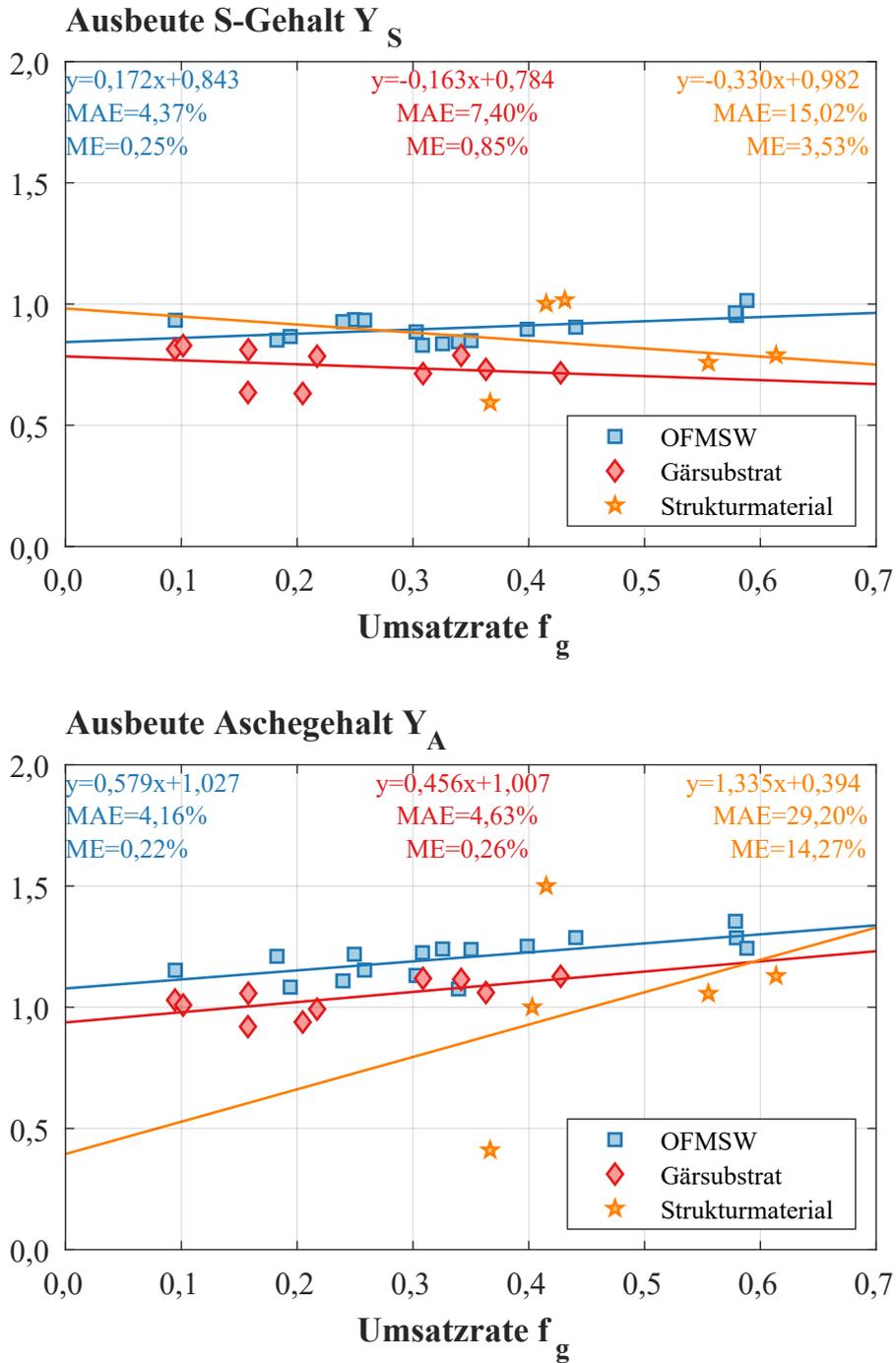


Abbildung A.4: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 3: Ausbeuten vom S-Gehalt und Aschegehalt. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).

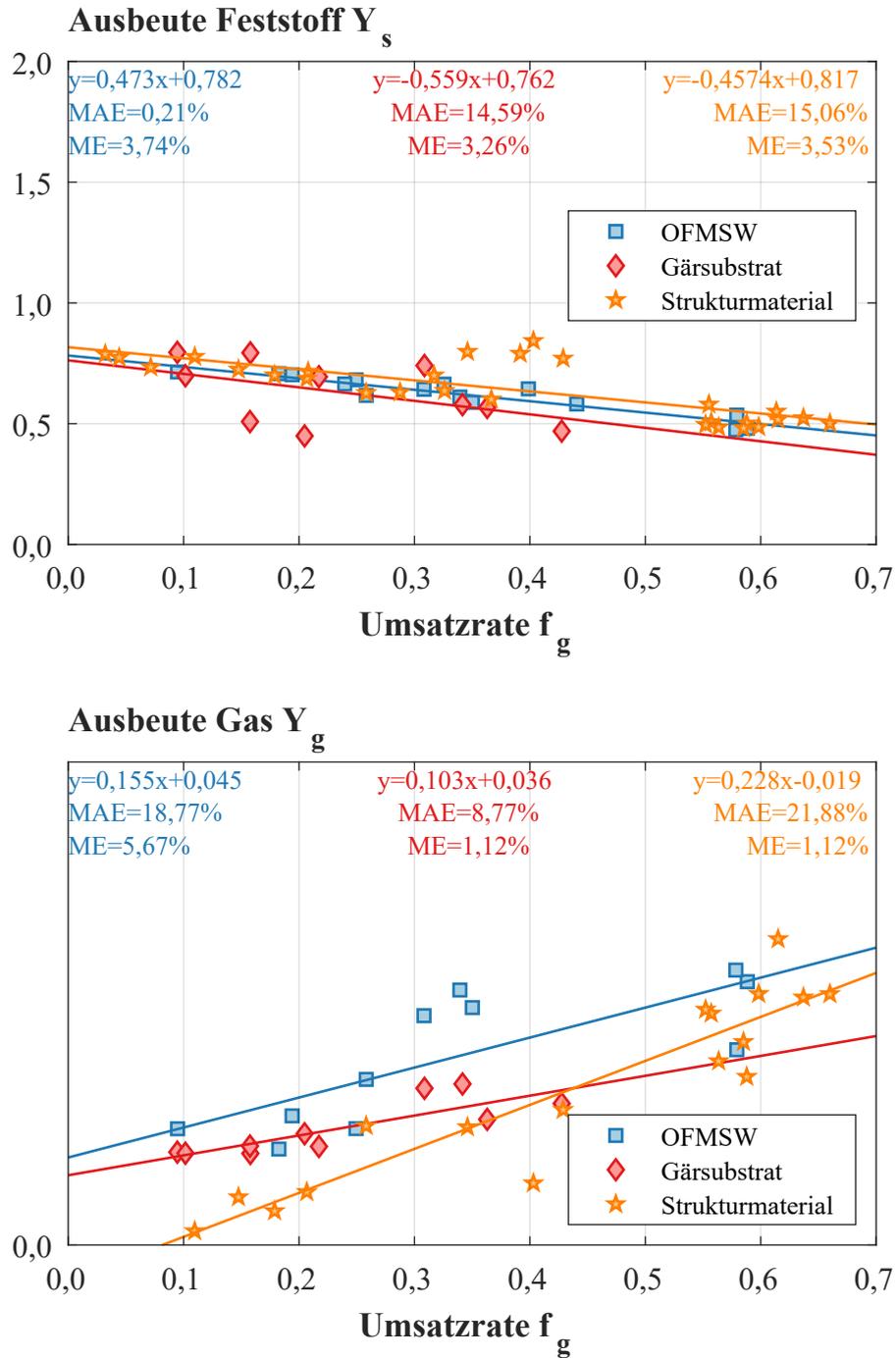


Abbildung A.5: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 4: Ausbeuten vom Feststoff und der Gasphase. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).

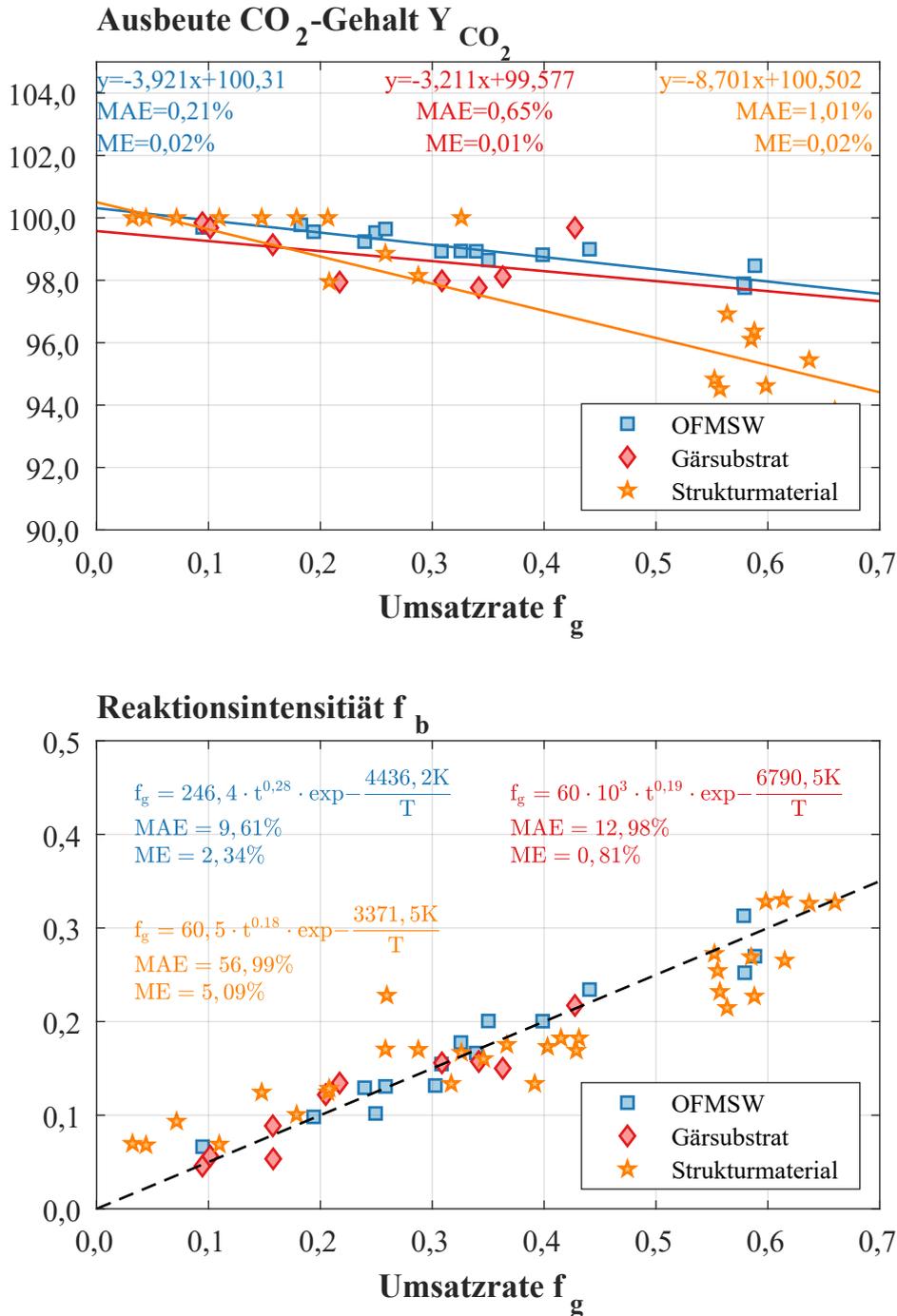


Abbildung A.6: Korrelation zwischen den experimentellen Werten und der Umsatzrate. Teil 5: Ausbeuten vom  $\text{CO}_2$ -Gehalt und Abhängigkeit von der Reaktionsintensität  $f_b$  und der Umsatzrate. Literaturwerte für das Strukturmaterial (Holz) aus (Blöhse, 2017; Wilk et al., 2019; Hoekman et al., 2011, 2012).

Die Ergebnisse der Regressionsanalyse sind in Tabelle A.5 dargestellt.

Tabelle A.5: Ergebnisse der Koeffizienten für die Reaktionsintensität und die Ausbeuten.

Parameter	$a_3$	$a_4$	$a_5$	n	MAPE	MPE	r
	[-]	[-]	[-]	[-]	[%]	[%]	[-]
<b>Strukturmaterial</b>							
$f_b$	246,38	0,28	4436,18	33	56,99	5,09	0,92
$Y_C$		0,79	0,99	33	1,61	0,04	0,98
$Y_H$		-0,23	0,98	33	6,11	1,10	-0,50
$Y_O$		-0,82	1,00	33	0,33	0,01	-1,00
$Y_N$		0,80	0,68	20	55,64	30,34	0,39
$Y_S$		-0,33	0,98	6	15,02	3,53	-0,28
$Y_A$		0,39	1,34	6	29,20	14,27	0,50
$Y_f$		-0,46	0,82	30	15,06	3,53	-0,81
$Y_g$		-0,02	0,23	17	21,88	5,17	0,92
$\xi_{CO_2}$		-8,70	100,50	21	1,01	0,02	-0,85

Insgesamt ergeben sich bei der Auswertung der Regressionsanalyse höhere Streuungen, als bei den eigenen Versuchsreihen. Der Fehler ist für die Reaktionsintensität  $f_b$  vergleichsweise hoch (MAPE = 56,99 %). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei den Versuchen unterschiedliche Reaktoren verwendet wurden. Zudem sind in den Literaturstellen teilweise nur die angestrebten Temperaturen und Verweilzeiten bekannt, wodurch es zu Abweichungen zu den Realdaten kommen kann. Trotzdem liegt der durchschnittliche Fehler mit MPE = 5,09 % in einem akzeptablen Bereich. Für die Ausbeuten der Hauptelemente  $C$ ,  $H$  und  $O$  kann das Verhalten durch den linearen Regressionsansatz gut wiedergespiegelt werden (MPE = 0,0 % bis 1,1 %, MAPE = 0,3 % bis 6,1 %). Bei den Ausbeuten der Elemente  $N$  und  $S$  sowie dem Aschegehalt werden teilweise hohe Fehler erzielt (z.B. MAPE<sub>N</sub> = 55,6 %), was vor allem auf starke Abweichungen in der Zusammensetzung des Eingangssubstrates zurückgeführt werden kann. Da die Elemente und der Ascheanteil in der Biomasse gering sind ( $\xi_N = 0,06$  Gew.- % bis 0,90 Gew.- %,  $\xi_S = 0,01$  Gew.- % bis 0,03 Gew.- %,  $\xi_A = 0,4$  Gew.- % bis 1,78 Gew.- %), ist der Einfluss auf die gesamte Massenbilanz gering. Bei den Massenausbeuten im Feststoff und der Gasphase werden die Tendenzen aus den Versuchsreihen bestätigt und eine gute Korrelation erzielt  $r > 0,81$ . Trotz höheren absoluten Fehlern (MAPE<sub>f</sub> = ~15 %, MAPE<sub>g</sub> = ~22 %) sind die mittleren prozentualen Fehler mit MPE < 5,2 % und damit die gemittelten Abweichungen

vertretbar. Für den  $CO_2$  Gehalt liegen sowohl eine gute lineare Korrelation als auch geringe Fehler vor.

## A.6 Validierung der Ergebnisse

Die HTC-Versuche wurden in einfacher Ausführung durchgeführt. Im Labormaßstab wurde die Prozesstemperatur über die Temperatur der Heizmanschette eingestellt, wodurch die Außentemperatur oder ein abweichender Sitz der Manschette einen Einfluss auf die Prozessbedingungen hatte. Dadurch war es schwierig, die exakten Prozessbedingungen zu duplizieren. Der Technikumsversuch wurde aufgrund des hohen Aufwandes für die beschreibenden Prozessbedingungen einfach durchgeführt. Die begleitende Analytik zur Charakterisierung der Produkte und Edukte wurde in zwei, beziehungsweise dreifacher Ausführung durchgeführt. Die Anzahl der Wiederholungen wurde von dem Aufwand der Analytik abhängig gemacht.

Bei der Auswertung der Versuche und der weiteren Modellierung wurde der Heizwert mit einer Korrelation nach Michel (1938) (Gleichung 3.20) berechnet. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Heizwerte der Eingangsstoffe und HTC-Kohlen experimentell bestimmt. In Abbildung A.7 ist der berechnete Heizwert in Abhängigkeit von den gemessenen Ergebnissen dargestellt. Insgesamt stimmten die Tendenzen der Heizwerte überein. Um die Abweichungen bewerten zu können, wird der mittlere prozentuale Fehler (MAPE) nach der Gleichung A.22 bestimmt.

$$MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{h_{u,i,c} - h_u}{h_u} \cdot 100 \% \quad (\text{A.22})$$

Die Versuchsreihe mit OFMSW weist insgesamt einen Fehler von 1,2% auf, wodurch eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten erzielt wird. Bei dem Gärsubstrat und dessen HTC-Kohlen werden die Heizwerte durch die Korrelation durchschnittlich um 7,6% überschätzt. Die verwendete Korrelation ist eine universelle Verbandsformel für feste und flüssige Brennstoffe. Eine mögliche Ursache für die

Abweichungen kann in den hohen Aschegehalten für Brennstoffe liegen. Insgesamt stimmen die Tendenzen überein und der Fehler wird als vertretbar angesehen.

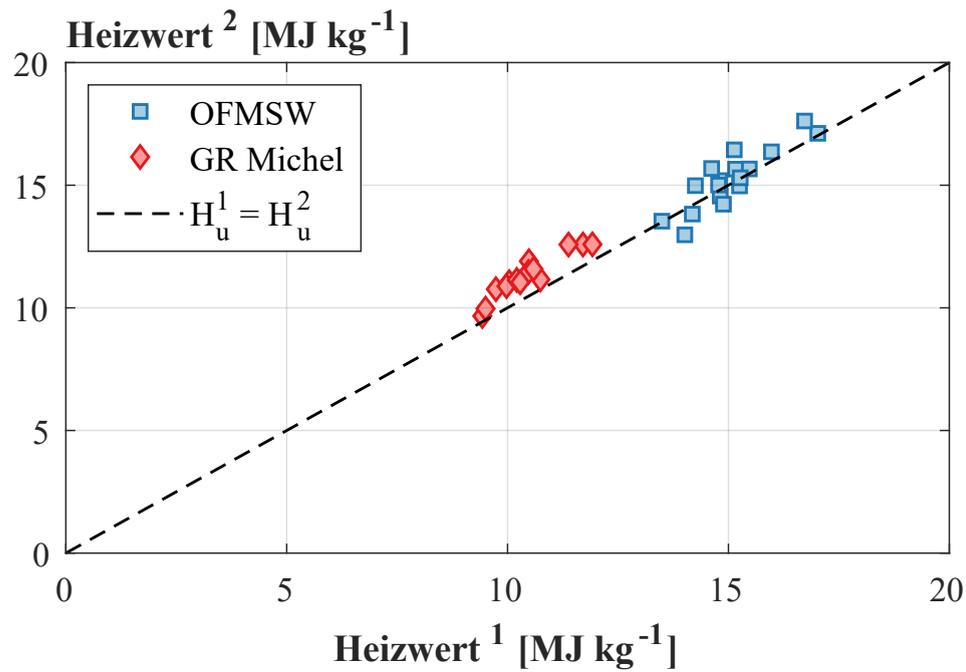


Abbildung A.7: Vergleich zwischen den gemessenen und berechneten Heizwerten der Feststoffe für die hydrothermale Karbonisierung von häuslichem Bioabfall und Gärsubstrat im Labormaßstab. <sup>1</sup>: gemessener Heizwert ( $h_u^1$ ), <sup>2</sup>: berechneter Heizwert ( $h_u^2$ ).

## A.7 Modellierung

In diesem Kapitel werden erweiterte Rahmenbedingungen für das Modell aufgezeigt sowie die einzelnen Prozesse im Detail vorgestellt.

### A.7.1 Dynamisches Verhalten

Um jährliche Fluktuationen sowohl im Einsatzmaterial als auch bei den Umgebungstemperaturen zu berücksichtigen, wurde das Modell diskret dynamisch ausgeführt. Dabei wurden kumulierte Massen- und Energieströme für ein Jahr mit 8760 h (Zustandspunkten) berechnet.

**Eingangsmaterial:** Die Zusammensetzung des Einsatzmaterials OFMSW basiert auf experimentellen Daten. Dafür wurden Proben in regelmäßigem Abständen analog zu Kapitel A.1.3 über ein Jahr gesammelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.6 dargestellt. Da die organische Zusammensetzung nur geringe Abweichungen aufgewiesen hat, wurden diese Anteile im Modell konstant gesetzt. Größere Abweichungen wurden bei den Ascheanteilen erzielt, so dass der Ascheanteil dynamisch berechnet wurde. Dafür wurde eine logarithmische Normalverteilung angewandt, in der sich der Anteil stündlich verändert. Der Erwartungswert beträgt dabei  $\mu = 23,7$  Gew.-%, was dem Mittelwert der Proben entspricht und der Standardabweichung  $\sigma = 1,3$ . Für den Wassergehalt wurde ein konstanter Wert von 62,35 Gew.-% angenommen, was dem Durchschnittswert entspricht.

Tabelle A.6: Zusammensetzung von häuslichem Bioabfall (OFMSW).

Probe	C Gew.- % <sup>1</sup>	H Gew.- % <sup>1</sup>	N Gew.- % <sup>1</sup>	S Gew.- % <sup>1</sup>	O Gew.- % <sup>1</sup>	Asche Gew.- % <sup>2</sup>
1	51,19	6,28	2,01	0,19	40,33	23,00
2	51,76	6,12	2,36	0,28	39,47	40,50
3	50,88	6,08	2,27	0,25	40,52	28,50
4	50,37	5,88	2,55	0,26	40,94	32,80
5	49,38	5,81	2,46	0,21	42,13	26,60
6	49,84	5,77	1,79	0,17	42,43	17,00
7	49,58	6,05	1,94	0,19	42,24	22,27
8	51,40	6,14	1,63	0,17	40,66	17,70
9	52,37	6,21	1,94	0,21	39,27	22,76
10	50,25	6,11	1,79	0,19	41,65	22,69
MW	50,70	6,05	2,07	0,21	40,96	23,7
SA	±0,98	±0,17	±0,32	±0,04	±1,12	±7,1

MW=Mittelwert; SA=Standardabweichung; <sup>1</sup>: waf; <sup>2</sup>: wf.

**Umgebungstemperaturen:** Neben der Zusammensetzung wurde die Umgebungstemperatur dynamisch modelliert. In Abbildung A.8 ist das Temperaturprofil der verwendeten Umgebungstemperaturen dargestellt.

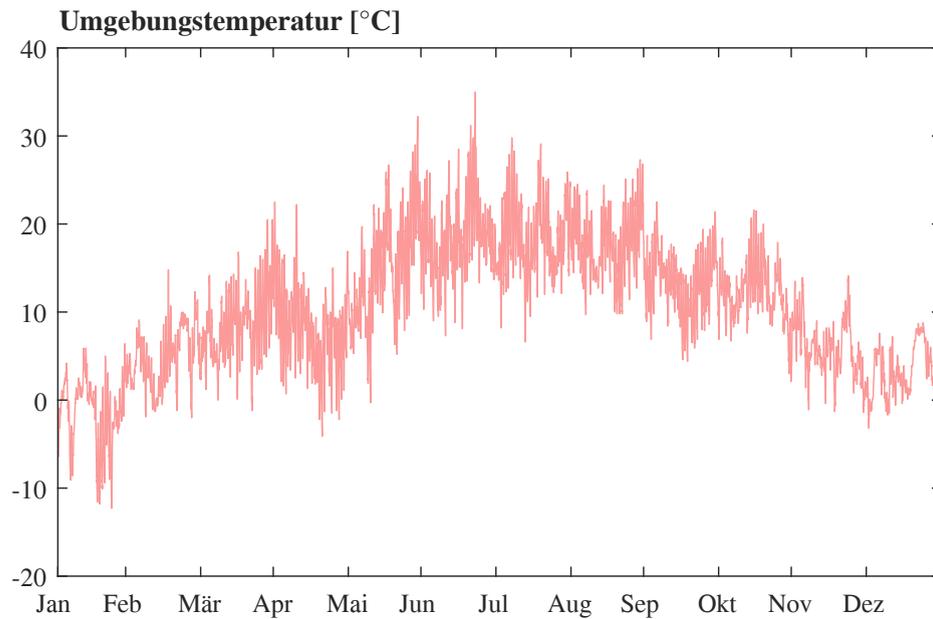


Abbildung A.8: Temperaturprofil der Umgebungstemperatur in Neunkirchen-Seelscheid-Krawinkel für das Jahr 2017 (DWD Climate Data Center, 2018).

### A.7.2 Temperaturen Exergie

Die Exergie  $E_i$  wird aus der Energie  $H_i$  mit Hilfe des Exergiefaktors  $Ex_i$  in der Gleichung 6.5 gebildet (Kapitel 6). Der Exergiefaktor ist von der gemittelten Temperatur  $T_m$  der Wärmeströme abhängig. In Tabelle A.7 sind die Temperaturniveaus für die relevanten Wärmeströme abgebildet.

Tabelle A.7: Gemittelte Temperaturen der relevanten Prozesse zur Berechnung des Exergiefaktors.

Prozess	gemittelte Temperatur $T_m$ [°C]
BHKW Niedertemperatur	500
BHKW Hochtemperatur	90
HTC	180, 200 und 220
Trockner	100
MVA <sup>1</sup>	100
Pasteurisierung	71
Vergärung	37
Fernwärmenetz	70

<sup>1</sup>: Verbrennung des konzentrierten Prozesswassers mit der Annahme, dass die meiste Energie für die Verdampfung des Wassers benötigt wird, MVA: Müllverbrennungsanlage.

### A.7.3 Bewertung der Prozessketten

In Tabelle A.8 sind die Zahlenwerte der Wirkungsgrade  $\eta_i$  und Anteilen der Fremdenergie  $\epsilon_i$  der Prozessketten aufgeführt, welche die Grundlage für die Diagramme in Kapitel 7.3 bilden.

Tabelle A.8: Wirkungsgrade und Anteile der Fremdenergien von den Prozessketten in %.

	I	AD+ comp	HTC+I		HTC +G	AD+HTC+I				AD+HTC+G	
			dez.	z.		dez. exkl. sm	z. exkl. sm	dez. inkl. sm	z. inkl. sm	exkl. sm	inkl. sm
180 °C											
$\eta_{1,br}$	52,90	29,76	23,50	20,80	36,62	34,93	33,99	39,48	38,48	39,01	48,69
$\epsilon_{1,br}$	8,30	3,92	23,21	17,07	22,48	15,41	11,98	19,58	15,17	15,26	19,48
$\eta_{1,net}$	24,97	18,26	18,96	18,93	11,25	17,83	23,80	22,72	29,03	14,45	18,34
$\epsilon_{1,net}$	0,00	0,00	18,74	0,00	9,56	3,85	0,33	7,77	0,36	0,64	1,79
$\eta_{2,br}$	25,71	19,57	26,61	22,42	26,49	27,84	25,72	34,04	31,29	27,26	34,77
$\epsilon_{2,br}$	5,13	2,12	12,79	10,33	12,45	7,81	6,50	10,40	8,67	7,68	10,35
$\eta_{2,net}$	13,68	12,13	21,70	18,93	12,08	18,31	17,74	23,98	22,98	14,51	18,57
$\epsilon_{2,net}$	0,00	0,00	6,99	0,00	2,87	1,26	0,08	2,65	0,09	0,18	0,56
200 °C											
$\eta_{1,br}$	52,90	29,76	23,34	20,42	36,35	34,32	33,21	38,82	37,58	38,17	46,30
$\epsilon_{1,br}$	8,30	3,92	23,57	17,91	22,91	15,67	12,50	19,93	15,84	15,53	19,77
$\eta_{1,net}$	24,97	18,26	18,63	18,51	11,14	17,27	23,21	22,10	28,37	14,13	17,14
$\epsilon_{1,net}$	0,00	0,00	19,29	0,00	10,37	4,28	0,39	8,31	0,41	1,06	3,29
$\eta_{2,br}$	25,71	19,57	26,15	21,81	26,16	27,21	25,01	33,34	30,47	26,68	33,07
$\epsilon_{2,br}$	5,13	2,12	13,25	10,94	12,94	8,08	6,85	10,80	9,16	7,95	10,66
$\eta_{2,net}$	13,68	12,13	21,31	18,51	12,00	17,77	17,16	23,37	22,33	14,24	17,52
$\epsilon_{2,net}$	0,00	0,00	7,69	0,00	3,40	1,50	0,09	3,02	0,10	0,33	1,13
220 °C											
$\eta_{1,br}$	52,90	29,76	22,16	18,98	34,83	33,36	32,05	37,79	36,27	36,77	44,83
$\epsilon_{1,br}$	8,30	3,92	23,79	18,71	23,20	15,69	12,94	20,08	16,46	15,56	19,94
$\eta_{1,net}$	24,97	18,26	17,83	17,51	10,67	16,30	22,20	21,07	27,25	13,53	16,46
$\epsilon_{1,net}$	0,00	0,00	19,67	0,00	11,18	4,43	0,38	8,64	0,48	1,52	4,15
$\eta_{2,br}$	25,71	19,57	25,00	20,55	25,14	26,12	23,87	32,16	29,21	25,66	31,98
$\epsilon_{2,br}$	5,13	2,12	13,68	11,57	13,41	8,26	7,17	11,08	9,61	8,15	10,97
$\eta_{2,net}$	13,68	12,13	20,34	17,51	11,53	16,78	16,14	22,29	21,23	13,67	16,90
$\epsilon_{2,net}$	0,00	0,00	8,35	0,00	4,02	1,66	0,09	3,35	0,12	0,52	1,53

AD: Vergärung, comp: Kompostierung, HTC: hydrothermale Karbonisierung, I: Verbrennung, G: Vergasung, dez.: dezentral, z.: zentral, exkl.: exklusive, inkl.: inklusive, sm: Strukturmaterial.

#### A.7.4 Müllverbrennungsanlage

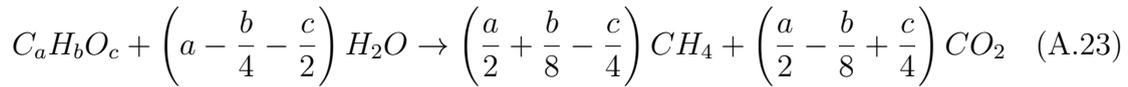
Für die Verbrennung der Biomasse in einer Müllverbrennungsanlage wird ein elektrischer Bruttowirkungsgrad von  $\eta_{el,br} = 15,2\%$  und ein thermischer Nettowirkungs-

grad von  $\eta_{th,br} = 37,7\%$  angenommen. Der Eigenbedarf an Strom entspricht 4,4% der produzierten Strommenge und der Eigenbedarf an Wärme 3,9% der produzierten Wärmemenge (Flamme et al., 2018). Die Werte entsprechen Durchschnittswerten der Müllverbrennungsanlagen in Deutschland.

### A.7.5 Vergärung

Das Energiemodell des Vergärungsmoduls wurde in Mayer et al. (2020) ausgelegt. Die Anlage richtet sich nach einer industriellen Anlage, welches im Valorga-Verfahren ausgeführt ist. Das Valorga Verfahren ist ein einstufiges, trockenes Vergärungsverfahren, welches in einem zylindrischen Gärbehälter umgesetzt wird. Dies ermöglicht eine einfache Funktionsweise und eine zuverlässige Betriebsweise (Ramke, 2002).

Die Zusammensetzung des Biogases wird stöchiometrisch mit der Gleichung A.23 nach Buswell und Mueller (1952) berechnet.



Die Zusammensetzungen  $a, b, c$  ergeben sich aus dem Anteil der vergärbaren Biomasse und werden mit der Gleichung A.24 mit dem molaren Anteil vom Methan  $X_{CH_4}$  berechnet.

$$\frac{\frac{a}{2} + \frac{b}{8} - \frac{c}{4}}{a} = X_{CH_4} \quad (A.24)$$

In der Gleichung A.25 werden die einzelnen Stoffströme der Biogasanlage zusammengefasst. Bevor der eigentliche Fermenter mit der Biomasse  $\dot{m}_{bm}$  beschickt wird, werden Fremdstoffe  $\dot{m}_{fs}$  (Steine, Glas etc.) und schlecht vergärbare Strukturmaterial  $\dot{m}_{sm}$  abgeführt. Anschließend wird die Biomasse mit Wasser  $\dot{m}_{H_2O}$  vermischt, um

den gewünschten TS-Gehalt  $TS_{bga}$  im Fermenter einzustellen. Als Produkte entstehen bei der Vergärung Biogas  $\dot{m}_{bg}$ , Gärrest  $\dot{m}_{gr}$  und Prozesswasser  $\dot{m}_{pw}$ . Der Gärrest wird in einen festen  $\dot{m}_{gr,f}$  und einen flüssigen Anteil  $\dot{m}_{gr,fl}$  unterteilt. Der feste Gärrest wird konventionell in einer Tunnelrotte unter Beigabe des Strukturmaterials zu Kompost verarbeitet. Der flüssige Gärrest wird pasteurisiert und dient anschließend als Dünger.

$$\dot{m}_{bm} + \dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{bg} + \dot{m}_{sm} + \dot{m}_{fs} + \dot{m}_{gr,f} + \dot{m}_{gr,fl} + \dot{m}_{pw} \quad (\text{A.25})$$

Die für die Berechnung notwendigen Parameter sind in Tabelle A.9 aufgelistet.  $\xi_{H_2O}$  beschreibt den Anteil des Biogases, welches aus der Zufuhr von Wasser entsteht. Das Biogaspotential  $v_{biogas}$  bezieht sich auf die eingesetzte Biomasse (OS). Die Dimensionen der Anlage richten sich nach dem Massendurchsatz der Biomasse und haben einen Einfluss auf die Wärmeverluste.

Tabelle A.9: Parameter zur Berechnung der Massen- und Elementbilanzen in der Biogasanlage am Beispiel von häuslichem Bioabfall.

		Parameter	Wert	Einheit	Quelle
Durchsatz Bioabfall		$\dot{m}_{bm}(ar)$	40.000	$[\text{t a}^{-1}]$	[3]
mol. Anteil Methan		$X_{CH_4}$	57	$[\%]$	[1]
Biogaspotential		$v_{bg}$	119	$[\text{Nm}^3/\text{t}]$	[1]
Anteil	Wasser (gasförmig)	$\xi_{H_2O}$	0,17	$[\frac{\text{kg}_{H_2O,g}}{\text{kg}_g}]$	[2]
	Fremdstoffe	$\xi_{fs}$	0,03	$[\frac{\text{kg}_{fs}}{\text{kg}_{bm}}]$	[1]
	Strukturmaterial	$\xi_{sm}$	0,18	$[\frac{\text{kg}_{sm}}{\text{kg}_{bm}}]$	[1]
Trockengehalt	Zulauf Fermenter	$TS_{bga}$	28	$[\%]$	[1]
	fester Gärrest	$TS_{gr,f}$	32	$[\%]$	[1]
	flüssiger Gärrest	$TS_{gr,fl}$	10	$[\%]$	[1]
	Prozesswasser	$TS_{pw}$	2	$[\%]$	[1]

[1]: (Mayer et al., 2020), [2]: (Reinhold, 2006), [3]: (Stobernack et al., 2021).

In Abbildung A.9 sind die Verteilungen der Massen und Elemente während der Vergärung mit Bezug auf die dynamische Modellierung dargestellt.

		Ø	t=1 h	t=2 h			Ø	t=1 h	t=2 h
Einkauf	OFMSW (OS), ohne Strukturmaterial	C	134 g	128 g ..	Buswell-Müller Gleichung	Produkte	C	70 g	67 g ..
		H	16 g	15 g ..			H	6 g	6 g ..
		O	107 g	102 g ..			O	56 g	53 g ..
		N	7 g	7 g ..			N	7 g	7 g ..
		S	1 g	1 g ..			S	1 g	1 g ..
		Anorganik	112 g	124 g ..			Anorganik	112 g	124 g ..
		H2O	624 g	624 g ..			water	940 g	941 g ..
		Sum	1 kg	1 kg ..			Sum	1192 g	1199 g ..
		zugeführtes Wasser	346 g	346 g ..			Biogas (trocken)	119 L	114 L ..
								CH4 Anteil	57%
				CO2 Anteil	43%	43% ..			
				Wasserdampf im Biogas	5 g	5 g ..			

Abbildung A.9: Massen und Elementverteilungen in der Biogasanlage.

### A.7.6 Hydrothermale Karbonisierung

Das HTC-Modul ist in Abbildung A.10 dargestellt und besteht aus den Bausteinen (1) „Aufbereitung“, (2) „Pumpe“, (4) „Reaktor“, (3,5) „Wärmetauschern“, (6) „Fest-Flüssig Trennung“, (7) „Trockner“, (8) „Pelletiereinheit“ und (9) „Prozesswasseraufbereitung“.

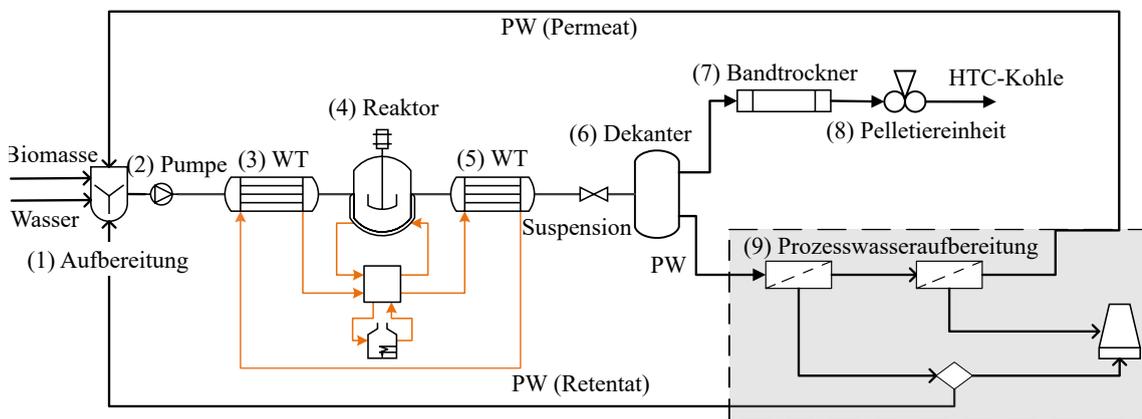


Abbildung A.10: Darstellung des HTC-Moduls. Die Gasphase wird zur Vereinfachung vernachlässigt. HTC: hydrothermale Karbonisierung, WT: Wärmetauscher, PW: Prozesswasser

### A.7.6.1 Aufbereitung

Bei der Aufbereitung wird die Biomasse zerkleinert und mit Wasser vermischt. Für die gesamte Aufbereitung wird eine Leistung von  $22,68 \text{ kW t}^{-1}$  bezogen auf die trockene Biomasse angenommen (Lucian und Fiori, 2017).

### A.7.6.2 Pumpe

In der Pumpe wird die Suspension aus Biomasse und Wasser auf das Druckniveau des HTC-Prozesses gepumpt. Als Pumpe wird eine Exzentrerschneckenpumpe eingesetzt. Für die Leistung der Pumpe wird die reversible Arbeit mit der Annahme einer quasi-statischen Zustandsänderung für einen stationären Fließprozess berechnet (Gleichung A.26). Die Pumpleistung  $P_{el,p}$  ist Abhängigkeit von dem Massenstrom  $\dot{m}$ , dem spezifischen Volumen  $v$ , der Druckdifferenz  $\Delta p$  und dem elektrischen Pumpenwirkungsgrad  $\eta_{el,p}$  (Tabelle A.10). Weitere Pumpleistungen, wie für den Thermoölkreislauf werden vernachlässigt.

$$P_{el,p} = \frac{\dot{m}_i \cdot v_i \cdot \Delta p}{\eta_{el,p}} \quad (\text{A.26})$$

Tabelle A.10: Parameter zur Berechnung der Pumpleistung im Reaktor.

	Parameter	Wert	Einheit	Quelle
spezifisches Volumen	$v_{H_2O}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$[\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}]$	
Wirkungsgrad	$\eta_{el,p}$	0,65	[-]	(DWA, 2015)

### A.7.6.3 Reaktor

**Massenbilanzen:** In Tabelle A.11 sind die relevanten Größen aufgeführt, die für eine vollständige Bilanzierung der Massen in der HTC-Einheit notwendig sind. Im

Anschluss wird das Gleichungssystem abgebildet, mit dem die einzelnen Massen- und Elementströmen im Modell berechnet werden (Gleichung A.27 bis Gleichung A.55).

Tabelle A.11: Relevante Parameter zur Lösung der Massen- und Stoffbilanzen.

Parameter	Einheit	Bezeichnung
<b>Massenströme</b>		
$\dot{m}_{bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Biomasse gesamt (bekannt)
$\dot{m}_{bm,tr}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Biomasse trocken
$\dot{m}_{bm,H_2O}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Biomasse gebundenes Wasser
$\dot{m}_{H_2O,zu}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Wasser zu
$\dot{m}_k$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom HTC-Kohle
$\dot{m}_{k,tr}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom HTC-Kohle trocken
$\dot{m}_{k,H_2O}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom HTC-Kohle gebundenes Wasser
$\dot{m}_{pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Prozesswasser
$\dot{m}_{pw,DM}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Prozesswasser gelöste Substanzen
$\dot{m}_{pw,H_2O}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Prozesswasser Wasser
$\Delta\dot{m}_{H_2O,HTC}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	zu- oder abgeführtes Wasser durch Reaktion
$\dot{m}_g$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Gasphase
$\dot{m}_{g,CO_2}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom $CO_2$
$\dot{m}_{g,CO}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom CO
<b>Kohlenstoff</b>		
$\dot{m}_{C,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Kohlenstoff Biomasse
$\dot{m}_{C,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Kohlenstoff HTC-Kohle
$\dot{m}_{C,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Kohlenstoff Prozesswasser
$\dot{m}_{C,g}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Kohlenstoff Gasphase
<b>Wasserstoff</b>		
$\dot{m}_{H,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Wasserstoff Biomasse

Fortsetzung folgt

Parameter	Einheit	Bezeichnung
$\dot{m}_{H,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Wasserstoff HTC-Kohle
$\dot{m}_{H,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Wasserstoff Prozesswasser
Sauerstoff		
$\dot{m}_{O,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Sauerstoff Biomasse
$\dot{m}_{O,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Sauerstoff HTC-Kohle
$\dot{m}_{O,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Sauerstoff Prozesswasser
$\dot{m}_{O,g}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Sauerstoff Gasphase
Stickstoff		
$\dot{m}_{N,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Stickstoff Biomasse
$\dot{m}_{N,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Stickstoff HTC-Kohle
$\dot{m}_{N,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Stickstoff Prozesswasser
Schwefel		
$\dot{m}_{S,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Schwefel Biomasse
$\dot{m}_{S,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Schwefel HTC-Kohle
$\dot{m}_{S,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Schwefel Prozesswasser
Anorganik		
$\dot{m}_{A,bm}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Anorganik Biomasse
$\dot{m}_{A,k}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Anorganik HTC-Kohle
$\dot{m}_{A,pw}$	$[\text{kg s}^{-1}]$	Massenstrom Anorganik Prozesswasser
<b>Ausbeuten</b>		
$Y_C$	[-]	Massenausbeute von C in der HTC-Kohle
$Y_H$	[-]	Massenausbeute von H in der HTC-Kohle
$Y_O$	[-]	Massenausbeute von O in der HTC-Kohle
$Y_N$	[-]	Massenausbeute von N in der HTC-Kohle
$Y_S$	[-]	Massenausbeute von S in der HTC-Kohle
$Y_A$	[-]	Massenausbeute von A in der HTC-Kohle
$Y_s$	[-]	Massenausbeute vom Feststoff in der HTC-Kohle

Fortsetzung folgt

Parameter	Einheit	Bezeichnung
$Y_g$	[-]	Massenausbeute von der Gasphase
$\xi_{CO_2}$	[-]	Anteil $CO_2$ in Gasphase
<b>Weitere</b>		
$\xi_{bm,tr}$	[-]	Trockengehalt Biomasse
$\xi_{HTC}$	[-]	Trockengehalt in HTC-Reaktor
$\xi_{k,tr}$	[-]	Trockengehalt Kohle
$\xi_{H_2O,HTC}$	[-]	Massenverhältnis Wasser durch Reaktion
$M_C$	[12 g mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse Kohlenstoff
$M_H$	[1 g mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse Wasserstoff
$M_O$	[16 g mol <sup>-1</sup> ]	molare Masse Sauerstoff

## Massenbilanzen

Feststoff:

$$\dot{m}_{bm,tr} = \dot{m}_{bm} \cdot \xi_{bm,tr} \quad (A.27)$$

$$\dot{m}_{bm,H_2O} = \dot{m}_{bm} - \dot{m}_{bm,tr} \quad (A.28)$$

$$\dot{m}_k = \dot{m}_{k,tr} + \dot{m}_{k,H_2O} \quad (A.29)$$

$$\dot{m}_{k,tr} = \dot{m}_{b,tr} \cdot Y_s \quad (A.30)$$

$$\dot{m}_{k,H_2O} = \dot{m}_k \cdot (1 - \xi_{k,tr}) \quad (A.31)$$

Gasphase:

$$\dot{m}_g = \dot{m}_{bw,tr} + Y_{bm,tr} \quad (A.32)$$

$$\dot{m}_{g,CO_2} = \dot{m}_g + Y_g \quad (A.33)$$

$$\dot{m}_{g,CO} = \dot{m}_g - \dot{m}_{g,CO_2} \quad (A.34)$$

Wasser/Prozesswasser:

$$\dot{m}_{H_2O,zu} = \frac{\dot{m}_{bm,tr}}{\xi_{HTC}} - \dot{m}_{bm} \quad (A.35)$$

$$\dot{m}_{pw} = \dot{m}_{pw,DM} + \dot{m}_{pw,H_2O} \quad (\text{A.36})$$

$$\Delta\dot{m}_{H_2O,HTC} = (\dot{m}_{bm,H_2O} + \dot{m}_{H_2O,zu}) \quad (\text{A.37})$$

$$\dot{m}_{pw,DM} = \dot{m}_{pw,C} + \dot{m}_{pw,H} + \dot{m}_{pw,O} + \dot{m}_{pw,N} + \dot{m}_{pw,S} + \dot{m}_{pw,A} \quad (\text{A.38})$$

$$\dot{m}_{pw,H_2O} = \dot{m}_{bm} + \dot{m}_{H_2O,zu} - \dot{m}_k - \dot{m}_g - \Delta\dot{m}_{H_2O,HTC} \quad (\text{A.39})$$

## Elementbilanzen

Kohlenstoff:

$$\dot{m}_{k,C} = \dot{m}_{bm,C} \cdot Y_C \quad (\text{A.40})$$

$$\dot{m}_{g,C} = \dot{m}_{g,CO_2} \cdot \frac{M_C}{M_C + 2M_O} + \dot{m}_{g,CO} \cdot \frac{M_C}{M_C + M_O} \quad (\text{A.41})$$

$$\dot{m}_{pw,C} = \dot{m}_{bm,C} - \dot{m}_{k,C} - \dot{m}_{g,C} \quad (\text{A.42})$$

Wasserstoff:

$$\dot{m}_{k,H} = \dot{m}_{bm,H} \cdot Y_H \quad (\text{A.43})$$

$$\Delta\dot{m}_{H_2O,H} = \Delta\dot{m}_{H_2O,HTC} \cdot \frac{2M_H}{2M_H + M_O} \quad (\text{A.44})$$

$$\dot{m}_{pw,H} = \dot{m}_{bm,H} - \dot{m}_{k,H} - \Delta\dot{m}_{H_2O,H} \quad (\text{A.45})$$

Sauerstoff:

$$\dot{m}_{k,O} = \dot{m}_{bm,O} \cdot Y_O \quad (\text{A.46})$$

$$\Delta\dot{m}_{H_2O,O} = \Delta\dot{m}_{H_2O,HTC} \cdot \frac{2M_O}{2M_H + M_O} \quad (\text{A.47})$$

$$\dot{m}_{g,O} = \dot{m}_{g,CO_2} \cdot \frac{2M_O}{M_C + 2M_O} + \dot{m}_{g,CO} \cdot \frac{M_O}{M_C + M_O} \quad (\text{A.48})$$

$$\dot{m}_{pw,O} = \dot{m}_{bm,O} - \dot{m}_{k,O} - \Delta\dot{m}_{H_2O,O} - \dot{m}_{g,O} \quad (\text{A.49})$$

Stickstoff:

$$\dot{m}_{k,N} = \dot{m}_{bm,N} \cdot Y_N \quad (\text{A.50})$$

$$\dot{m}_{pw,N} = \dot{m}_{bm,N} - \dot{m}_{k,N} \quad (\text{A.51})$$

Schwefel:

$$\dot{m}_{k,S} = \dot{m}_{bm,S} \cdot Y_S \quad (\text{A.52})$$

$$\dot{m}_{pw,S} = \dot{m}_{bm,S} - \dot{m}_{k,S} \quad (\text{A.53})$$

Anorganik:

$$\dot{m}_{k,A} = \dot{m}_{bm,A} \cdot Y_A \quad (\text{A.54})$$

$$\dot{m}_{pw,A} = \dot{m}_{bm,A} - \dot{m}_{k,A} \quad (\text{A.55})$$

In Abbildung A.11 ist die Verteilung der Massen- und Elemente mit Bezug auf das dynamische Verhalten im Modell für die drei Eingangsstoffe in der HTC dargestellt.

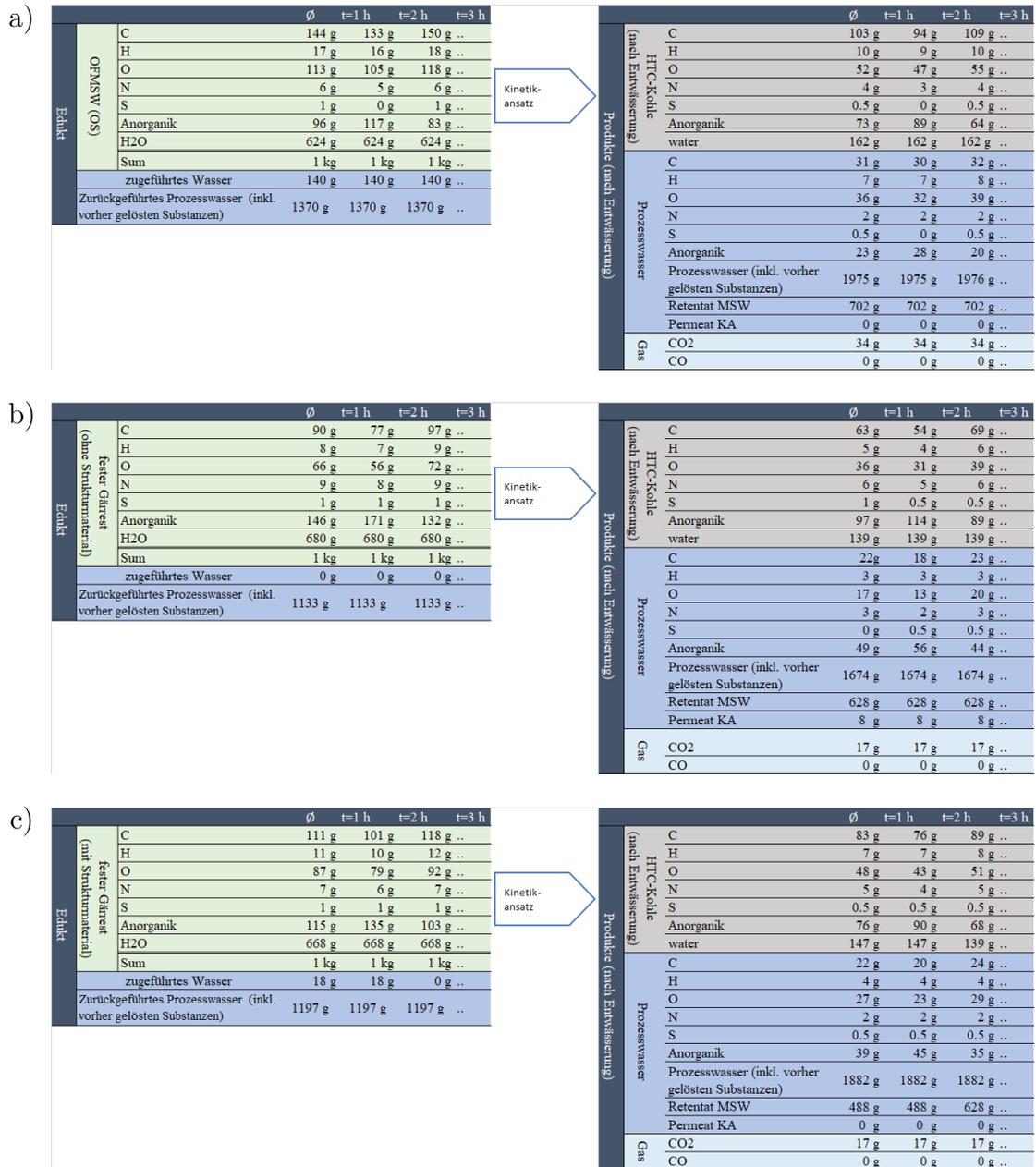


Abbildung A.11: Massen- und Elementverteilungen während der hydrothermalen Karbonisierung (HTC). a): häuslicher Bioabfall (OFMSW), b): fester Gärrest (exkl. sm), c): fester Gärrest (inkl. sm).

**Energiebilanzen:** Die Wärmeverluste über die Reaktoroberfläche werden mit dem Wärmeverluststrom  $\dot{Q}_{loss}$  über die Kopf- ( $KF$ ) und Mantelfläche ( $MF$ ) berechnet.

Dieser hängt von der Wärmeleitung, der Strahlung und der Konvektion ab (Gleichung A.56). Für die Geometrie des Reaktors wird ein Zylinder angenommen. Die Temperaturdifferenz  $T_{in} - T_a$  bezieht sich auf die Reaktorinnentemperatur und die Umgebungstemperatur. Die Konvektion an der äußeren Oberfläche wird als „natürlich“ angenommen und mit den Gleichungen A.58 bis A.62 berechnet (VDI e.V., 2013). Innerhalb des Reaktors wird eine homogene Temperatur angenommen und die Konvektion wird vernachlässigt.

$$\dot{Q}_{loss,KF} = \frac{A_{KF} \cdot (T_{in} - T_a)}{\sum_i^n \frac{s_i}{\lambda_i} + \frac{1}{(\alpha_K + \alpha_S)}} \quad (\text{A.56})$$

$$\dot{Q}_{loss,MF} = \frac{2\pi L \cdot (T_{in} - T_a)}{\sum_i^n \frac{1}{\lambda_i} \ln \frac{r_{i+1}}{r_i} + \frac{1}{(\alpha_K + \alpha_S) \cdot r_{i+1}}} \quad (\text{A.57})$$

$$\alpha_K = \frac{Nu\lambda}{L} \quad (\text{A.58})$$

$$Nu_{k,Kopf} = \{0,825 + 0,87[Ra \cdot f_1(Pr)]^{1/6}\}^2 \quad (\text{A.59})$$

$$Nu_{k,Mantel} = \{0,752 + 0,387[Ra \cdot f_3(Pr)]^{1/6}\}^2 \quad (\text{A.60})$$

$$f_1(Pr) = \left[ 1 + \left( \frac{0,492}{Pr} \right)^{9/10} \right]^{-16/9} \quad (\text{A.61})$$

$$f_3(Pr) = \left[ 1 + \left( \frac{0,59}{Pr} \right)^{9/10} \right]^{-16/9} \quad (\text{A.62})$$

Tabelle A.12: Parameter zur Berechnung des Wärmedurchgangs ( $\dot{Q}$ ) im HTC Reaktor.

	Parameter	Wert	Einheit
Reaktor	$L_{Reaktor}/d_{Reaktor}$	3	[-]
Wanddicke	$s_{st}$	0,02	[m]
	$s_{iso}$	2	[m]
	$s_{wb}$	0,001	[m]
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda_{st}$	15	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
	$\lambda_{iso}$	0,3	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
	$\lambda_{wb}$	15	[W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> ]
Emissionskoeffizient	$\epsilon_S$	0,07	[-]

$$\alpha_S = \frac{\epsilon_S \sigma_S (T_w^4 - T_a^4)}{T_w - T_a} \quad (\text{A.63})$$

In Tabelle A.12 sind die Parameter zusammengefasst, mit denen der Wärmestrom  $\dot{Q}$  für den HTC Reaktor berechnet werden.

#### A.7.6.4 Wärmerückgewinnung

Um den Energieverbrauch der HTC zu reduzieren, wird ein Ansatz zur Wärmerückgewinnung verwendet. Die Wärmerückgewinnung erfolgt dabei indirekt über einen Thermoölkreislauf. Der maximale Wärmestrom  $\dot{Q}_{max}$ , der durch das Fluid  $i$  für die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  übertragen werden kann, wird mit der Gleichung A.64 in Abhängigkeit von dem Massenstrom  $\dot{m}_i$  und der Wärmekapazität  $c_{p,i}$  beziehungsweise dem Wärmekapazitätsstrom  $\dot{W}_i = \dot{m}_i c_{p,i}$  berechnet.

$$\dot{Q}_{max} = \dot{m}_i c_{p,i} \cdot \Delta T_i = \dot{W}_i \cdot \Delta T_i \quad (\text{A.64})$$

Der Wärmestrom  $\dot{Q}_{max}$  entspricht dem Wärmeübergang, der zwischen dem Arbeitsmedium und dem Ölkreislauf übertragen wird. Der Wärmestrom zwischen zwei Fluiden kann allgemein durch die Gleichung A.65 beschrieben werden. Hierbei ist

$k$  der Wärmedurchgangskoeffizient und  $\Delta T_{fl}$  die Temperaturdifferenz der Fluide. Der Wärmedurchgangskoeffizient setzt sich aus dem Gesamtwärmewiderstand, bestehend aus Konvektion, Strahlung und Wärmeleitung zusammen. Für die Wärmeübertragung zwischen dem Arbeitsmedium und dem Ölkreislauf wird eine symmetrische Stromführung in Form eines Gegenstromes angenommen. Dadurch wird die Temperaturdifferenz  $\Delta T_{fl}$  als mittlere Temperaturdifferenz  $\vartheta_m$  angenommen.

$$\dot{Q}_{max} = kA \cdot \Delta T_{fl} = kA \cdot \Delta \vartheta_m \quad (\text{A.65})$$

Die mittlere Temperaturdifferenz kann beim Gegenstrom als logarithmischer Mittelwert von der örtlichen Temperaturdifferenz am Eingang  $\vartheta_1$  und Ausgang  $\vartheta_2$  des Wärmeübertrages ausgedrückt werden. In dem Modell wird vereinfacht angenommen, dass der Wärmekapazitätsstrom in der Suspension vor und nach dem Reaktor konstant ist  $\dot{W}_{ein} = \dot{W}_{aus}$ . Dies kann damit begründet werden, dass die Suspensionen vor und nach dem Reaktor hauptsächlich aus Wasser bestehen und der abgeführten Massenstrom durch die Gasphase vernachlässigbar klein ist. Des Weiteren wird vorausgesetzt, dass der Wärmekapazitätsstrom vom Ölkreislauf, dem von der Suspension entspricht ( $\dot{W}_{\text{Öl}} = \dot{W}_{ein}$ ). Mit diesem Grenzfall ( $\vartheta_1 \rightarrow \vartheta_2$ ) kann  $\vartheta_m$  durch den arithmetisch Mittelwert berechnet werden (VDI e.V., 2013). Für den Wärmeverlust wird ein thermischer Wirkungsgrad für den Wärmeübergang zwischen zwei Fluiden nach der Gleichung A.66 angenommen. Hierbei wird berücksichtigt, dass für eine einfachere Umsetzung eine Zwischenübertragung der Wärme auf den Thermoölkreislauf stattfindet.

$$\eta_{th} = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} = 0,95 \quad (\text{A.66})$$

$$\vartheta_m = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\ln \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}} = \frac{1}{2}(\vartheta_1 + \vartheta_2) \quad (\text{A.67})$$

Die Wärmetauscher werden mit bestehenden Temperaturwerten einer industriellen Anlage (Buttmann, 2011) für einen Referenzfall  $T_{Prozess} = 200\text{ °C}$  ausgelegt. Hierbei kann die Kohlesuspension auf eine Austragstemperatur von  $90\text{ °C}$  abgekühlt werden. Der  $kA$ -Wert wird für abweichende Prozesstemperaturen konstant gehalten und mit den Gleichungen A.64 und A.65 die Austragstemperaturen angepasst. Die Eingangstemperatur der Biomasse-Wasser Suspension wird mit der Gleichung A.67 berechnet.

### A.7.6.5 Rührer

Die elektrische Leistung des Rührers  $P_{Rührer,el}$  wird mit der Gleichung A.68 unter Berücksichtigung der Rührerleistung  $P_{Rührer}$  und des Motorwirkungsgrades  $\eta_{Motor}$  berechnet. In der Gleichung A.69 wird  $P_{Rührer}$  in Abhängigkeit von der Newton-Zahl  $Ne$ , der Drehzahl  $rpm$ , dem Durchmesser des Rührers  $d$  und der Dichte  $\rho$  bestimmt. Die Newton-Zahl wird mit der Gleichung A.70 und der Gleichung A.71 in Abhängigkeit von der Reynolds-Zahl  $Re$  berechnet (VDI e.V., 2013). Für die Parameter werden die Werte in A.13 verwendet.

Tabelle A.13: Parameter zur Berechnung der Rührerleistung im Reaktor.

	Parameter	Wert	Einheit
Durchmesser	$d$	$0.98 \cdot d_{Reaktor}$	[m]
Dichte	$\rho$	997	[kg m <sup>-3</sup> ]
Drehzahl	$rpm$	20	[U/min]
el. Wirkungsgrad	$\eta_{Motor}$	0.85	[-]

$$P_{Rührer,el} = \frac{P_{Rührer}}{\eta_{Motor}} \quad (\text{A.68})$$

$$P_{Rührer} = Ne \cdot rpm^3 \cdot d_i^5 \cdot \rho \quad (\text{A.69})$$

$$Ne = \frac{180}{Re}, 1 < Re < 167 \quad (\text{A.70})$$

$$Ne = \frac{3}{Re^{0,2}}, 167 \leq Re < 5 \cdot 10^5 \quad (\text{A.71})$$

### A.7.6.6 Fest-flüssig-Trennung

Die Fest-Flüssig-Trennung erfolgt in dem Modell über einen Dekanter. Für den ausgehenden Feststoff wird ein Trockengehalt von 60 % angenommen. Die elektrische Leistung  $P_{Dekanter,el}$  wird mit der Gleichung A.72 bis A.73 über die Leistung für die Förderung des Feststoffes  $P_s$  und der Flüssigkeit  $P_{fl}$  sowie der Leerlaufleistung  $P_{Leerlauf}$  nach (Rak, 2011) berechnet. Für  $P_s$  und  $P_{fl}$  wird die Gleichung A.75 mit der Drehzahl  $rpm_i$  und dem Durchmesser  $d_i$  und für  $P_{Leerlauf}$  die Gleichung A.76 verwendet. Die Parameter für den Dekanter stammen aus Records und Sutherland (2001) und sind in Tabelle A.14 aufgeführt.

Tabelle A.14: Parameter zur Berechnung der Dekanterleistung im Reaktor.

	Parameter	Wert	Einheit
Durchmesser	$d$	0.425	[m]
Durchmesser Feststoff	$d_s$	$0.5 \cdot d$	[m]
Durchmesser Flüssigkeit	$d_{fl}$	$0.6 \cdot d$	[m]
Drehzahl	$rpm$	5000	[U/min]
el. Wirkungsgrad	$\eta_{Motor}$	0.85	[-]

$$P_{Dekanter,el} = \frac{P_{Dekanter}}{\eta_{Motor}} \quad (\text{A.72})$$

$$P_{Dekanter} = P_s + P_{fl} + P_{Leerlauf} \quad (\text{A.73})$$

$$P_i = \dot{m}_i \cdot w_i^2 \quad (\text{A.74})$$

$$w_i = 2 \cdot \pi \cdot rpm_i \cdot \frac{d_i}{2} \quad (\text{A.75})$$

$$P_{Leerlauf} = 0.5 \cdot (P_s + P_{fl}) \quad (\text{A.76})$$

### A.7.6.7 Prozesswasseraufbereitung

Für die Prozesswasseraufbereitung wird ein mehrstufiges Verfahren nach Abbildung A.12 basierend auf einer Nanofiltration und einer Umkehrosmose entwickelt. Das grundlegende Konzept richtet sich nach einem Patent von Stark und Maas (2014).

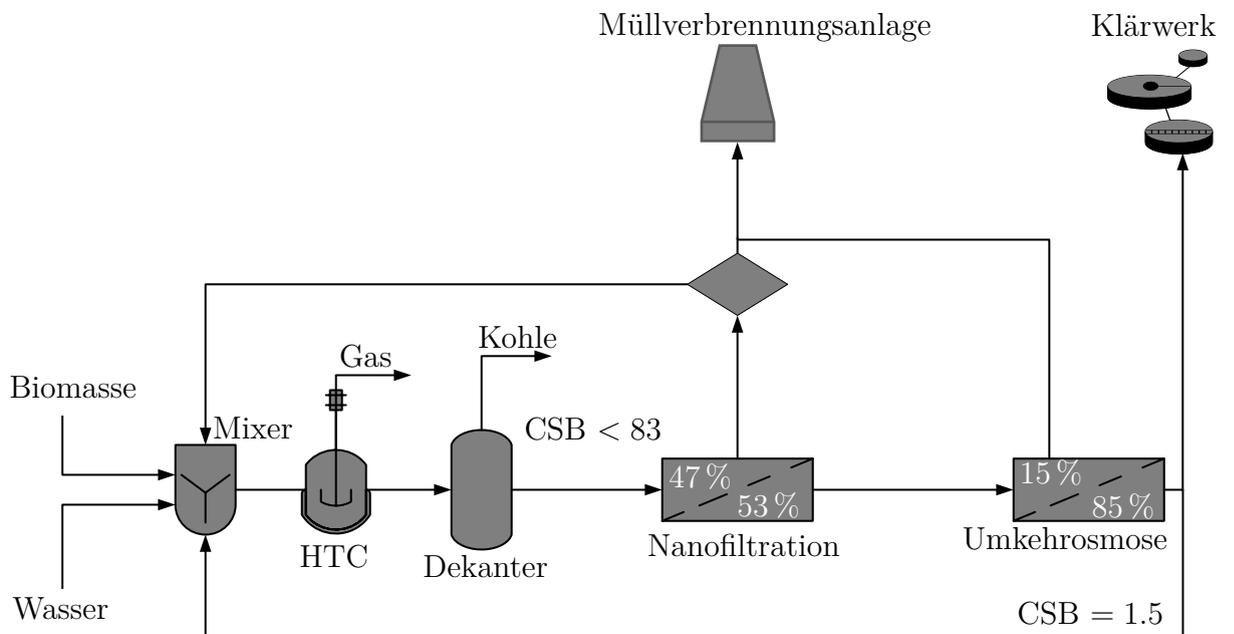


Abbildung A.12: Schematische Darstellung der Prozesswasseraufbereitung.

In den Filtrationseinheiten werden jeweils zwei Fraktionen erzeugt. Das Retentat ist der Stoffstrom, der bei dem Trennprozess in der Membran zurückgehalten wird. Dadurch konzentrieren sich organische Moleküle auf, was in höheren CSB-Gehalten resultiert. Das Permeat ist das durch die Filtration von Fremdstoffen befreite Fluid. Ein Teilstrom des Retentats wird in dem Konzept in die HTC zurückgeführt. Der Reststrom wird in eine Müllverbrennungsanlage überführt.

In der HTC wird das Prozesswasser durch die Rückführung aufkonzentriert. Der Einfluss der Prozesswasserrückführung auf das Reaktionsnetzwerk wird in Kapitel 2.5.2 erläutert und in der Berechnung vernachlässigt. Das Permeat der Nanofiltration wird in die Umkehrosmose geleitet und weiter aufbereitet. Das Permeat der Umkehrosmose wird bevorzugt in die HTC zurückgeführt. Liegt der Anteil des Permeats über dem Frischwasserbedarf der HTC wird dieses in ein Klärwerk eingeleitet. Der CSB-Gehalt im Permeat ist  $CSB < 1,5 \text{ g kg}^{-1}$ . Dabei wird davon ausgegangen, dass durch die gute biologische Abbaubarkeit des Permeats Abwasser mit CSB-Gehalten über den gesetzlich limitierten  $200 \text{ mg kg}^{-1}$  dem Klärwerk zugeführt werden können (Stark und Maas, 2014).

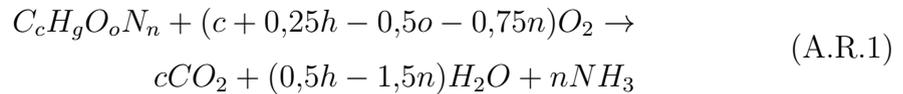
In Tabelle A.15 sind die relevanten Parameter zusammengefasst. Damit können für verschiedene Prozesswasser alle relevanten Massenströme berechnet werden.

Tabelle A.15: Parameter zur Berechnung der Prozesswasseraufbereitung.

	Parameter	Wert	Einheit	Literatur
Leistung	$P_{el,NF}$	2,1	$[\text{kW h m}^{-3}]$	[1]
	$P_{el,UO}$	7,1	$[\text{kW h m}^{-3}]$	[2]
chemischer Sauerstoffbedarf	$CSB_{NF,in}$	$< 83$	$[\text{g kg}^{-1}]$	[3]
	$CSB_{UO,p}$	1.5	$[\text{g kg}^{-1}]$	[3]
Verhältnis Massenstrom	$\frac{\dot{m}_{NF,kt}}{\dot{m}_{NF,pt}}$	$\frac{47}{53}$	[-]	[3]
	$\frac{\dot{m}_{UO,k}}{\dot{m}_{UO,p}}$	$\frac{15}{85}$	[-]	[3]
Anteil gelöste Substanzen	$\frac{m_{DM}}{m_{pw}}$	0.15	[-]	[3]

kt: Konzentrat, pt: Permeat, NF: Nanofiltration; UO: Umkehrosmose, [1]: (Bolle und Pinnekamp, 2011), [2]: (Marshall, 2018), [3]: (Stark und Maas, 2014).

Für die Berechnung des CSB-Gehaltes wird der theoretische Sauerstoffbedarf ( $ThOD$ ) verwendet. Der  $ThOD$  basiert auf der Reaktionsgleichung aus der Gleichung A.R.1 und wird aus der Zusammensetzung des Prozesswassers mit den Massenanteilen der Elemente  $C$ ,  $H$ ,  $N$  und  $O$  nach der Gleichung A.77 berechnet.



$$ThOD = \left( \frac{\xi_{C,PW}}{12} + \frac{\xi_{H,PW}}{4} - \frac{\xi_{O,PW}}{8} - 0,75 \cdot \frac{\xi_{N,PW}}{14} \right) \cdot 32 \quad (A.77)$$

#### A.7.6.8 Trockner

Die Trocknungseinheit wird als Bandtrockner ausgeführt. Für die Berechnung des Wärme- und Strombedarfs werden die spezifischen Werte  $q_{Trockner}$  und  $p_{el,Trockner}$  aus Tabelle A.16 verwendet. Der Massenstrom an Wasserdampf  $\dot{m}_{H_2O,g}$  wird mit der Gleichung A.78 berechnet und ergibt sich über den gewünschten Trockengehalt der HTC-Kohle  $\xi_{k,tr,aus}$  sowie dem eingehenden Trockengehalt  $\xi_{k,tr,ein}$  und dem Massenstrom der trockenen Kohle  $\dot{m}_{k,tr}$ .

$$\dot{m}_{H_2O,g} = \left( \frac{\xi_{k,tr,aus} - \xi_{k,tr,ein}}{\xi_{k,tr,ein} \cdot \xi_{k,tr,aus}} \right) \cdot \dot{m}_{k,tr} \quad (A.78)$$

Tabelle A.16: Parameter zur Berechnung des Wärme- und Strombedarfs des Trockners.

	Parameter	Wert	Einheit	Literatur
sp. Wärmestrom	$\dot{q}$	920	$[\text{kW h t}^{-1} H_2O]$	[1]
sp. Leistung	$\dot{w}_{el}$	60	$[\text{kW h t}^{-1} H_2O]$	[2]
TS Kohle ein <sup>1</sup>	$\xi_{k,tr,ein}$	60	[%]	-
TS Kohle aus <sup>2</sup>	$\xi_{k,tr,aus}$	90	[%]	-
TS Kohle aus <sup>3</sup>	$\xi_{k,tr,aus}$	85	[%]	-

1: s. Dekanter, 2: bei Verbrennung, 3: bei Vergasung, [1]: (Bennamoun et al., 2013), [2]: (Heindl, 2016).

### A.7.6.9 Pelletieranlage

Die Pelletierung verbessert die Lagerbarkeit und die Transportfähigkeiten der Brennstoffe. Für die Pelletierung wird ein Stromverbrauch von  $96 \text{ kW h t}^{-1}$  bezogen auf die HTC-Kohle angenommen (Wernet et al., 2016).

### A.7.7 Braunkohlekraftwerk

Die Mitfeuerung der HTC-Kohle findet in einem Braunkohlekraftwerk statt. Der produzierte elektrische Strom  $P_{el}$  wird mit der Gleichung A.79 aus dem zugeführten Wärmestrom  $\dot{Q}_{zu}$  und dem elektrischen Wirkungsgrad des Braunkohlekraftwerkes  $\eta_{el}$  bestimmt.  $\dot{Q}_{zu}$  kann mit dem Massenstrom und dem Heizwert der Kohle  $\dot{m}_k \cdot h_{u,k}$  berechnet werden.

$$P_{el} = \dot{Q}_{zu} \cdot \eta_{el} = \dot{m}_k \cdot h_{u,k} \cdot \eta_{el} \quad (\text{A.79})$$

In Abbildung A.13 ist das Wärmeschaltbild des verwendeten Braunkohlekraftwerk dargestellt. Das Braunkohlekraftwerk wurde mit einer Zwischenüberhitzung und

Speisewasservorwärmung ausgelegt. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle A.17 aufgeführt.

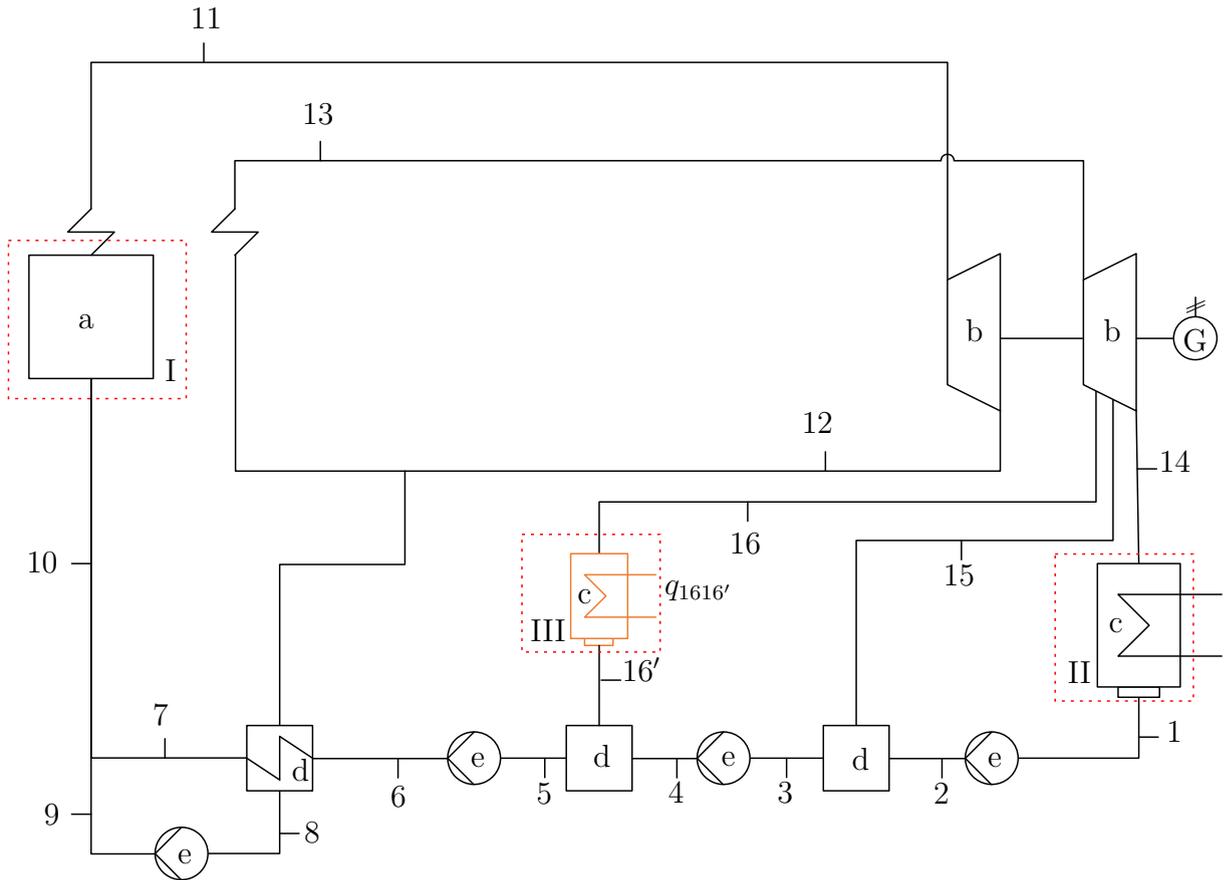


Abbildung A.13: Wärmeschaltbild eines Braunkohlekraftwerkes. a: Kessel, b: Turbinen (Hochdruck und Niederdruck), c: Kondensator, d: Wärmetauscher, e: Pumpe.

Das Braunkohlekraftwerk wird für zwei Szenarien ausgelegt. Im Referenzfall wird nur Strom produziert ( $q_{1616'} = 0$ ) und ein elektrischer Wirkungsgrad von  $\eta_{el} = 38\%$  angenommen. Dies entspricht dem durchschnittlichen Wirkungsgrad für ein deutsches Braunkohlekraftwerk (UBA, 2017b). In diesem Fall kann die erzeugte elektrische Leistung direkt über die Gleichung A.79 berechnet werden. Der alternative Fall untersucht den Einfluss einer zentralen HTC-Anlage, die nahe dem Braunkohlekraftwerk betrieben wird. Hierfür wird davon ausgegangen, dass die notwendige Wärme für den HTC-Prozess durch eine Zwischenstufe in der Turbine des Kraftwerkes (1616') bereitgestellt werden kann. In diesem Fall ( $q_{1616'} \neq 0$ ) wird  $\eta_{el}$  über

Tabelle A.17: Parameter des Braunkohlekraftwerkes.

		Parameter	Wert	Einheit
Druck		$p_1$	5	[bar]
		$p_2$	150	[bar]
		$p_6$	40	[bar]
		$p_{10}$	0,15	[bar]
Temperatur		$t_{16}$	220	[°C]
		$t_{11}$	560	[°C]
		$t_{13}$	550	[°C]
Wirkungsgrad	Pumpe	$\eta_{i,p}$	0,9	[-]
	Turbine	$\eta_{i,t}$	0,9	[-]
	Verbrennung	$\eta_v$	0,89	[-]
	Wärmetauscher	$\eta_{wt}$	0,9	[-]
	Generator	$\eta_{el,g}$	0,98	[-]
	Eigenbedarf	$\eta_{el,e}$	0,97	[-]

die Gleichung A.80 in Abhängigkeit von der zugeführten  $q_{zu}$  und abgeführten  $q_{ab}$  spezifischen Wärme und dem Wirkungsgraden für den Generator  $\eta_{el,g}$  sowie dem Eigenstrombedarf  $\eta_{el,eb}$  berechnet. Die spezifischen Wärmen  $q_{zu}$  und  $q_{ab}$  werden über die Enthalpiedifferenzen  $\Delta h_i$  der Energiebilanzen  $I - III$  aus Abbildung A.13 mit den Gleichungen A.82 und A.81 unter Berücksichtigung der Massenanteile  $\xi_i$  (Gleichung A.83) berechnet.

$$\eta_{el} = \left(1 - \frac{|q_{ab}|}{q_{zu}}\right) \cdot \eta_{el,g} \cdot \eta_{el,eb} \quad (\text{A.80})$$

$$q_{zu} = (h_{11} - h_{10}) + (1 - \xi_8) \cdot (h_{13} - h_{12}) \quad (\text{A.81})$$

$$q_{ab} = \xi_{14} (h_{14} - h_1) + \xi_{16} \cdot (h_{16} - h_{16'}) \quad (\text{A.82})$$

$$\xi_i = \frac{\dot{m}_i}{\dot{m}_{gesamt}} \quad (\text{A.83})$$

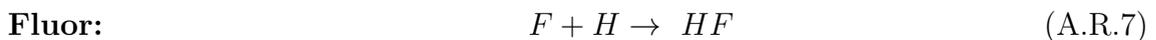
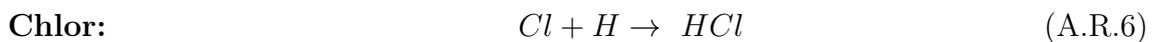
Um die für den HTC-Prozess benötigte Prozesswärme mit dem Kraftwerksmodell zu verknüpfen, wird der dimensionslose Parameter  $X$  (Gleichung A.84) eingeführt, der das Verhältnis des zugeführten Wärmestrom  $\dot{Q}_{zu}$  und des benötigten Wärmestrom für die HTC-Anlage  $\dot{Q}_{HTC}$  ausdrückt. Die Wärmeströme können wiederum durch die Energiebilanzen  $I$  und  $III$  im Wasser-Dampf-Kreislauf des Kraftwerkes mit den Gleichungen A.85 und A.86 verknüpft werden.

$$X = \frac{\dot{Q}_{HTC}}{\dot{Q}_{zu}} \quad (\text{A.84})$$

$$\eta_{wt} \cdot \dot{Q}_{HTC} = \dot{m}_{16} \cdot (h_{16} - h_{16'}) \quad (\text{A.85})$$

$$\eta_v \cdot \dot{Q}_{zu} = [\dot{m}_{gesamt} \cdot (h_{11} - h_{10}) + (h_{13} - h_{12})] \quad (\text{A.86})$$

Für die Massen- und Elementbilanzen der Verbrennung wird eine vollständige Verbrennung mit  $\lambda_v = 1.35$  angenommen. Die stöchiometrische Abgaszusammensetzung wird mit den folgenden Reaktionsgleichungen berechnet.



### A.7.8 Vergasungseinheit

Die Alternative zu der Verbrennung bietet eine dezentrale Vergasung. Dafür wird ein Festbettvergaser im Gleichstrom nach Abbildung A.14 im Modell eingesetzt. Die verwendeten Temperaturen und Parameter sind in Tabelle A.18 zusammengefasst. Die durchschnittliche Zusammensetzung vom Teer im Abgas wird mit  $CH_{0,85}O_{0,17}$  angenommen (Buragohain et al., 2013). Für den Teer und die Asche werden vereinfacht die Wärmekapazitäten von  $C_5H_8$  und Siliziumoxid  $SiO_2$  verwendet. Mit Hilfe der Energiebilanz um den Vergasungsreaktor wird iterativ das Brennstoff-Luft-Verhältnis  $\lambda_v$  berechnet.

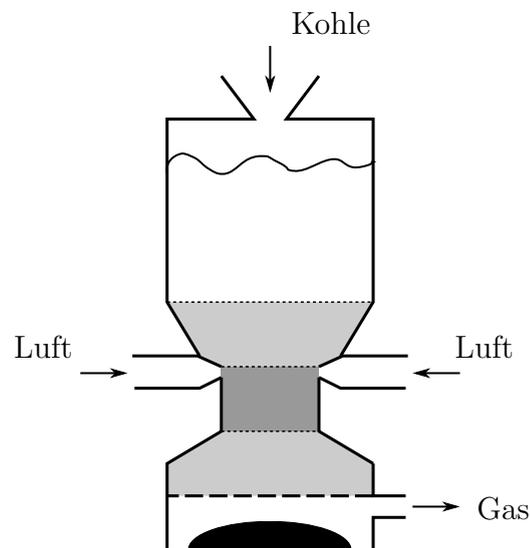


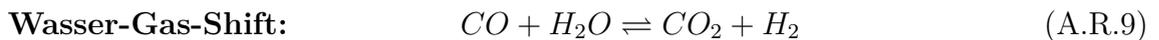
Abbildung A.14: Schema eines Gleichstromvergasers.

Tabelle A.18: Parameter zur Berechnung der Vergasungseinheit.

		Parameter	Wert	Einheit	Literatur
Temperatur	Reaktionsraum	$T_R$	950	[°C]	
	Gasaustritt	$T_{Gas}$	700	[°C]	[1]
	Luft	$T_{Luft}$	200	[°C]	[2]
Verluste	Reaktor	$\eta_v$	10	[%] <sup>1</sup>	[3]
Eigenbedarf	Strom	$\eta_{el,e}$	15	[%] <sup>2</sup>	[4,5]
Anteil Teer		$m_{Teer}$	0,5	[g m <sup>-3</sup> ] <sup>2</sup>	[2]

<sup>1</sup>: Wärmeverluste, unvollständige Verbrennung etc., <sup>2</sup>: bezogen auf den produzierten Strom, [1]: (Ruiz et al., 2013), [2]: (Kaltschmitt et al., 2016), [3]: (Adams und McManus, 2014), [4]: (Murphy und McKeogh, 2004), [5]: (UBA, 2017b).

Für die Reaktionskinetik der Vergasung werden zusätzlich zu den in Kapitel A.7.7 aufgeführten stöchiometrischen Reaktionsgleichungen die folgenden heterogenen und homogenen Gleichgewichte berücksichtigt.



Der Zusammenhang der Aktivitäten der Edukte und Produkte kann für die Gleichgewichte durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden A.87. Die resultierende Konstante ist die Reaktionskonstante  $K$  und wird für Flüssigkeiten häufig konzentrationsabhängig und für Gase druck- beziehungsweise stoffstromabhängig angegeben.

$$K = \prod a_i^{\nu_i} \quad (\text{A.87})$$

Flüssig:

$$K = \frac{c_C^{\nu_C} \cdot c_D^{\nu_D}}{c_A^{\nu_A} \cdot c_B^{\nu_B}} \quad (\text{A.88})$$

Gasförmig:

$$K = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} = \frac{n_C^{\nu_C} \cdot n_D^{\nu_D}}{n_A^{\nu_A} \cdot n_B^{\nu_B}} \quad (\text{A.89})$$

Die Gleichgewichtskonstante kann über die Gleichung A.90 in Abhängigkeit von der Änderung der Gibbs-Energie bei Standardbedingungen  $G^{f,\circ}$ , der Temperatur  $T$  und der universelle Gaskonstante  $R$  berechnet werden.

$$K = \exp^{-\frac{\Delta G^{f,\circ}}{RT}} \quad (\text{A.90})$$

Für die Gleichgewichtskonstanten ergeben sich mit der Gleichung A.90 die in Tabelle A.19 aufgeführten Werte.

Tabelle A.19: Gleichgewichtskonstanten  $K$  zur Berechnung der Stoffverteilung während der Vergasung.

	Parameter	Temperatur	Wert	Einheit
Boudouard	$K_1$	950 °C	0,67	[-]
Wasser-Gas-Shift	$K_2$	950 °C	0,012	[-]
Ethen	$K_3$	950 °C	$1,34 \cdot 10^{55}$	[-]
Ethan	$K_4$	950 °C	$4,51 \cdot 10^{48}$	[-]

### A.7.9 Blockheizkraftwerk

Das Prozessgas aus der Vergasung und das Biogas aus der Vergärung werden in einem Blockheizkraftwerk (BHKW) energetisch genutzt. In dem Modell wird eine konstante Gaszufuhr berechnet. Fluktuationen in der Produktion werden durch Gasspeicher ausgeglichen.

Die Parameter für das BHKW sind in Tabelle A.20 aufgeführt. Die Wärme kann in einem BHKW auf verschiedenen Temperaturniveaus zurückgewonnen werden. Die Hochtemperaturwärme ( $T_{Abgas}$ ) stammt aus dem Abgasstrom und die Niedertemperaturwärme ( $T_{Motor}$ ) aus der Abwärme vom Motor und Ölkreislauf. Bei der Wärmeübertragung des Abgases aus dem BHKW wird ein Wirkungsgrad von 90 % verwendet.

Tabelle A.20: Verwendete Parameter im Blockheizkraftwerk.

		Parameter	Wert	Einheit	Literatur
Wirkungsgrade	el. Wirkungsgrad	$\eta_{el}$	37	[%]	[1]
	th. Wirkungsgrad aus Abgas	$\eta_{th,Abgas}$	22	[%]	[1]
	th. Wirkungsgrad aus Motor	$\eta_{th,Motor}$	31	[%]	[1]
Temp.-niveau	Abgas	$T_{Abgas}$	500	[°C]	[2]
Temp.-niveau	Motor	$T_{Motor}$	90	[°C]	[2]

[1]: (Walla und Schneeberger, 2008), [2]: (ASUE, 2014).