(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2012 (02.08.2012)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/100954 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C10L 9/08 (2006.01) *C02F 9/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/000375

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2012 (27.01.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 009 775.9
28. Januar 2011 (28.01.2011) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **SUNCOAL INDUSTRIES GMBH** [DE/DE]; Rudolf-Diesel-Straße 15, 14974 Ludwigsfelde (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **WITTMANN, Tobias** [DE/DE]; Alte Brauerei 13, 10965 Berlin (DE).

(74) Anwalt: **HENRION, Oliver**; Zellentin & Partner, Rubensstraße 30, 67061 Ludwigshafen/Rhein (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

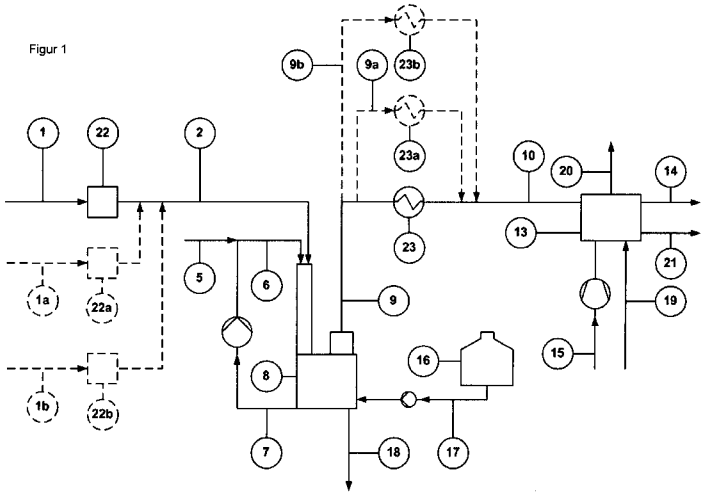
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: METHOD FOR TREATING PROCESS WATER FROM A PLANT FOR THE HYDROTHERMAL CARBONISATION OF RENEWABLE RAW MATERIALS AND ORGANIC RESIDUES

(54) **Bezeichnung** : VERFAHREN ZUR AUFBEREITUNG VON PROZESSWASSER AUS EINER ANLAGE ZUR HYDROTHERMALEN KARBONISIERUNG NACHWACHSENDER ROHSTOFFE UND ORGANISCHER RESTSTOFFE



(57) **Abstract**: The invention relates to a method for treating process water that accumulates in a plant for the hydrothermal carbonisation of renewable raw materials and organic residues by evaporating the process water, condensing the scrubbed process steam and by biologically treating the process steam condensate as a partial quantity or optionally as the total quantity of the waste water discharged from an HTC plant.

(57) **Zusammenfassung**: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Prozesswasser, welches in einer Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung nachwachsender Rohstoffe und organischer Reststoffe anfällt

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/100954 A1

durch eine Verdampfung von Prozesswasser, eine Kondensation des gewaschenen Prozessdampfes, sowie eine biologische Aufbereitung des Prozessdampfkondensats als Teilmenge oder ggf. als Gesamtmenge der aus einer HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Abwasser

Verfahren zur Aufbereitung von Prozesswasser aus einer Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung nachwachsender Rohstoffe und organischer Reststoffe

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbereitung von Prozesswasser, welches in einer Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung (HTC) nachwachsender Rohstoffe und organischer Reststoffe anfällt.

Das Anwendungsgebiet der Erfindung ist die Aufbereitung einer Teilmenge oder der gesamten als Abwasser aus einer HTC-Anlage auszutragenden Menge an Prozesswasser, das bei der Erzeugung von festen Energieträgern oder von Bodenverbesserern aus nachwachsenden Rohstoffen, Reststoffen aus der land-, forst- und nahrungswirtschaftlichen Produktion und organischen Wertstoffen aus der Abfallaufbereitung in einer HTC-Anlage anfällt.

Unter nachwachsender Rohstoffe und organischer Reststoffe oder Biomasse soll vorliegend pflanzliche Biomasse sowie tierische Stoffwechselprodukte verstanden werden, insbesondere nachwachsende Rohstoffe, wie Holz, Holzhackschnitzel, Grünschnitt aus zum Beispiel der Garten-, Park-, und Landschaftspflege, Gras- und Weidenschnitt, Pflanzen, Stroh, Silage, und organische Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft sowie der Nahrungsmittelindustrie und Entsorgungswirtschaft, sowie auch Torf, Rohbraunkohle, Papier- und Klärschlämme, Trester und dergleichen, die im weiteren auch als Einsatzstoffe bezeichnet werden.

Unter hydrothermaler Karbonisierung (HTC) wird im Weiteren eine Behandlung der Einsatzstoffe in Anwesenheit von flüssigem Wasser bei Temperaturen zwischen etwa 150°C und etwa 300°C verstanden, wobei die Einsatzstoffe im Wesentlichen unter Abspaltung von Wasser und Kohlenstoffdioxid zu einem kohlenstoffreicheren und sauerstoffärmeren Feststoff veredelt werden. Während einer hydrothermalen Karbonisierung sind die Einsatzstoffe vollständig oder teilweise von flüssigem Wasser umhüllt. Der Druck während einer hydrothermalen Karbonisierung entspricht mindestens dem Sattdampfdruck von Wasser bei der gewählten Behandlungstemperatur oder liegt darüber. Die Behandlungstemperatur muss in Abhängigkeit von der Art des Einsatzstoffes eine Mindesthöhe erreichen, wobei diese für zuckerreiche Einsatzstoffe bei mindestens etwa 150°C und bei cellulose- und ligninreichen Einsatzstoffen bei mindestens etwa 180°C liegt. Eine Temperatur

BESTÄTIGUNGSKOPIE

von etwa 300°C wird bei einer hydrothermalen Karbonisierung nicht überschritten. Die Dauer einer hydrothermalen Karbonisierung ist abhängig von den gewünschten Eigenschaften der karbonisierten Einsatzstoffe, wie zum Beispiel Kohlenstoffgehalt, Korngröße, Sauerstoffgehalt und kann zwischen etwa 30 Minuten und über 24 Stunden andauern.

Unter HTC-Anlage wird im weiteren eine Anlage zur hydrothermalen Karbonisierung der Einsatzstoffe verstanden, welche aus mehreren Prozessschritten besteht, die in einem räumlichen Zusammenhang miteinander stehen, wobei mindestens eine hydrothermale Karbonisierung, eine Einbringung der Einsatzstoffe in die hydrothermale Karbonisierung und ein Austrag der karbonisierten Einsatzstoffe aus der hydrothermalen Karbonisierung, ggf. eine mechanische Entwässerung der karbonisierten Einsatzstoffe und eine thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe erforderlich sind.

Als Prozesswasser ist im Weiteren das Wasser gemeint, welches während die Einsatzstoffe einer hydrothermalen Karbonisierung unterworfen sind, direkt mit diesen in Kontakt kommt, dadurch mit organischen und anorganischen Stoffen verunreinigt wird und aus der hydrothermalen Karbonisierung entweder zusammen mit den karbonisierten Einsatzstoffen oder separat ausgetragen wird.

Mit Prozessdampf soll im Folgenden verdampftes Prozesswasser bezeichnet werden. Prozessdampf kann zum Beispiel bei einer thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe, einer Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers und/oder der karbonisierten Einsatzstoffe, in einer Eindampfanlage für Prozesswasser oder während einer hydrothermalen Karbonisierung durch die Exothermie des Karbonisierungsprozesses erzeugt werden.

Als Prozessdampfkondensat wird im Folgenden kondensierter Prozessdampf bezeichnet.

Unter Abwasser, soll im Folgenden die Menge an Prozesswasser und Prozessdampfkondensat verstanden werden, die flüssig aus einer HTC-Anlage ausgetragen wird. Die Menge an Abwasser ergibt sich im Wesentlichen aus der Differenz zwischen der Summe der in die hydrothermale Karbonisierung eingetragenen Menge an Frischwasser und der während der hydrothermalen Karbonisierung von den Einsatzstoffen abgespaltenen Menge an Wasser und der

Summe der mit den karbonisierten Einsatzstoffen aus der HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Prozesswasser und der als Prozessdampf direkt aus der HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Prozesswasser.

Nach dem Stand der Technik ist es vorteilhaft, einen Teil des aus einer hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers als Kreislaufwasser innerhalb einer HTC-Anlage zu führen und wieder in die hydrothermale Karbonisierung einzubringen. Die Schließung von Prozesswasserkreisläufen innerhalb der HTC-Anlage verändert die aus einer HTC-Anlage in Summe ausgetragene Menge an Abwasser entsprechend der oberen Definition also nicht.

Mit Frischwasser wird im Folgenden Wasser bezeichnet, welches nicht als Kreislaufwasser innerhalb der HTC-Anlage geführt wird, sondern entweder separat oder zusammen mit den Einsatzstoffen in eine hydrothermale Karbonisierung eingebracht wird. Mit Frischwasser wird insbesondere das an den Einsatzstoffen anhaftende Wasser bezeichnet, welches zwangsläufig zusammen mit diesen in die HTC-Anlage eingebracht wird.

Es ist bekannt, dass – auch nach Schließung der internen Prozesswasserkreisläufe – aus einer HTC-Anlage in der Regel Prozesswasser als Abwasser ausgetragen werden muss, da die Summe der mit den Einsatzstoffen in die HTC-Anlage eingetragene Menge an Frischwasser und der während der hydrothermalen Karbonisierung von den Einsatzstoffen abgespaltenen Menge an Wasser größer ist als die Summe des mit den karbonisierten Einsatzstoffen aus der HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Prozesswasser und der direkt als Prozessdampf aus der HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Prozesswasser.

Bekannt ist, dass das Prozesswasser während einer hydrothermalen Karbonisierung mit wasserlöslichen organischen Stoffen, die z.B. über eine Messung des gesamten organischen Kohlenstoffes (TOC) nachgewiesen werden können, und mit wasserlöslichen anorganischen Bestandteilen der Einsatzstoffe z.B. Salzen, die z.B. über eine Messung der Leitfähigkeit nachgewiesen werden können, verunreinigt wird. Weiterhin ist bekannt, dass Prozessdampf insbesondere mit wasserdampfflüchtigen, organischen Bestandteilen des Prozesswassers verunreinigt ist.

Vorhanden sind wissenschaftliche Grundlagen zur Aufbereitung des als Abwassers aus einer HTC-Anlage ausgetragenen Prozesswassers durch eine anaerobe oder

aerobe biologische Behandlung. Weiterhin wurde die Aufbereitung durch Aktivkohlefilter sowie einer Kombination dieser Verfahren untersucht. Darüberhinaus beschreibt EP 2 206 688 eine Vorbehandlung des Abwassers durch Nassoxidation.

Das Ziel der Erfindung ist die sichere Einhaltung der durch gesetzliche Rahmenbedingungen vorgegeben Grenzwerte für die direkte oder indirekte Einleitung des Abwassers aus einer HTC-Anlage durch Verbesserung des Standes der Technik bei der Aufbereitung zumindest einer Teilmenge des als Abwasser aus einer HTC-Anlage auszutragenden Menge an Prozesswasser aus einer hydrothermalen Karbonisierung der Einsatzstoffe, insbesondere bei schwankender Zusammensetzung der Einsatzstoffe und wechselnden Prozessbedingungen der hydrothermalen Karbonisierung.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein vereinfachtes Verfahren zur Aufbereitung des als Abwasser aus einer HTC-Anlage abzuführenden Menge an Prozesswasser zur Verfügung zu stellen, welches sich durch geringe Betriebs- und Investitionskosten auszeichnet und geeignet ist, die Belastung des Abwassers mit organischer und anorganischer Fracht soweit zu reduzieren, dass die gesetzlichen Grenzwerte sicher unterschritten werden, wie sie z.B. in Deutschland durch die Abwasserzweckverbände sowie das Wasserhaushaltsgesetzt vorgegeben werden.

Erfindungsgemäß werden dazu insbesondere

- eine Verdampfung von Prozesswasser,
- eine Kondensation des Prozessdampfes, sowie
- eine übliche biologische Aufbereitung des Prozessdampfkondensats als Teilmenge oder ggf. als Gesamtmenge der aus einer HTC-Anlage ausgetragenen Menge an Abwasser

vorgeschlagen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Aufbereitung von Prozesswasser aus einer HTC-Anlage, wobei

- das Prozesswasser zumindest teilweise, z.B. 60% und darüber, verdampft wird,
- der so erhaltene Prozessdampf kondensiert wird, ggf. nach einer Druckerhöhung durch Verdichtung oder einer Druckabsenkung durch Entspannung,

- das Prozessdampfkondensat aus der vorherigen Stufe zumindest als Teilmenge des Abwassers aus der HTC-Anlage ausgetragen wird und
- das Abwasser auf an sich bekannte Art und Weise biologisch aufbereitet wird, z.B. durch aerobe oder anaerobe Abwasserreinigung, biochemische Oxidation, Belebungsverfahren, Tropf- oder Tauchkörperverfahren, Biofiltrationsverfahren, z.B. mittels Pflanzkläranlagen, unbelüfteten oder belüfteten Abwasserteichanlagen.

Das wesentliche Wirkprinzip der vorliegenden Erfindung liegt in einer intensiven und kostengünstigen Reduktion der organischen Fracht zumindest eines Teils des Abwassers durch die Überführung der überwiegend biologisch gut abbaubaren Bestandteile der organischen Fracht des Prozesswassers in die Dampfphase, der anschließenden Kondensation, vorzugsweise einer im Wesentlichen vollständigen Kondensation, des Prozessdampfes und des so ermöglichten weiteren biologischen Abbaus der organischen Fracht des Prozessdampfkondensats.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt ausgestaltet werden indem

- der gewonnene Prozessdampf isotherm gewaschen wird, d.h. unter weitestgehender Vermeidung einer Kondensation des Prozessdampfes, und
- der pH-Wert des Prozessdampfes in der isothermen Wäsche durch die Zugabe einer Base, vorzugsweise einer anorganischen Base, wie Alkali- und Erdalkalihydroxide, z.B. Natronlauge, Kalilauge, Kalk(milch), etc. auf mindestens 6 erhöht wird.

Durch die erfindungsgemäße isotherme Wäsche des Prozessdampfes bei gleichzeitiger Erhöhung des pH-Wertes, wird die organische Fracht des Prozessdampfes und damit auch des Prozessdampfkondensats weiter reduziert.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiter bevorzugt vorteilhaft ausgestaltet werden indem

- als Base Calciumhydroxid, z.B. als Kalkmilch, zur Erhöhung des pH-Werts des Prozessdampfes in die isotherme Wäsche eingebracht wird und
- die Abschlämmung aus der isothermen Wäsche ggf. nach einer Eindickung durch Verdampfung entweder der hydrothermalen Karbonisierung zugeführt

oder den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung zugeschlagen oder der thermischen Trocknung zugeführt wird.

Das Calciumhydroxid kann in fester, suspendierter oder gelöster Form, z.B in Form wässriger Lösungen oder Suspensionen, bevorzugt in Form von Kalkmilch eingesetzt werden.

Durch den erfindungsgemäßen Einsatz von Calciumhydroxid, insbesondere in Form von Kalkmilch zur Erhöhung des pH-Werts des Prozessdampfes in der isothermen Wäsche und der Abführung der in der Abschlämmung des isothermen Wäschers enthaltenen organischen Salze des Kalziums zumindest teilweise zusammen mit den karbonisierten, getrockneten Einsatzstoffen aus der HTC-Anlage, was durch die Einbringung der Abschlämmung in die thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe (entweder direkt oder indirekt zumindest teilweise über die Einbringung der Abschlämmung in die hydrothermale Karbonisierung oder der Zuschlagung zu den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung) erreicht wird, wird zum einen die Ausbeute an karbonisierten Einsatzstoffen erhöht, zum anderen werden die karbonisierten Einsatzstoffe durch die Zugabe von Kalzium mit einem Zuschlagsstoff versehen, der bei deren Verbrennung SOx-Emissionen reduziert und das Ascheschmelzverhalten positiv beeinflusst. Somit kann durch die erfindungsgemäße Nutzung von Kalkmilch zur Anhebung des pH-Wertes des Prozessdampfes in der isothermen Wäsche gleichzeitig die zur Rauchgasentschwefelung bei der Verbrennung der karbonisierten und getrockneten Einsatzstoffe eingesetzte Menge an Kalk reduziert bzw. ggf. vollständig ersetzt und damit zu einer Verbesserung des Ascheschmelzverhaltens beigetragen werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt ausgestaltet werden, indem

- das Prozesswasser zumindest teilweisewährend einer thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre verdampft wird und
- der so gewonnene Prozessdampf wie oben beschrieben weiter aufbereitet wird.

Unter zumindest teilweise wird in diesem Zusammenhang bevorzugt die Menge an Prozesswasser verstanden, die im Wesentlichen dem Anteil entspricht, der nach der mechanischen Entwässerung noch an den karbonisierten Einsatzstoffen anhaftet

abzüglich des Anteils, der nach der thermischen Trocknung noch an den karbonisierten Einsatzstoffen anhaftet.

Das wesentliche Wirkprinzip dieser bevorzugten Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung liegt in der Ausführung der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in der Art, dass das dort verdampfte Prozesswasser, im Wesentlichen als reiner Prozessdampf, der lediglich durch im Wesentlichen wasserdampfflüchtige organische Verbindungen und geringfügige Ausgasungen der trocknenden karbonisierten Einsatzstoffe verunreinigt ist, gewonnen wird. Die Verbesserung ergibt sich durch die Möglichkeit, die thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe zur Erzeugung von Prozessdampf zu nutzen, der so der erfindungsgemäßen Aufbereitung zugänglich gemacht wird, verbunden mit dem Wegfall einer separaten Aufbereitung des in der thermischen Trocknung ggf. im Gemisch mit Luft anfallenden Prozessdampfes, hinsichtlich dessen die Grenzwerte für die Abgabe von Abgas an die Atmosphäre gelten (z.B. in Deutschland vorgegeben durch die technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA-Luft)).

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiter bevorzugt ausgestaltet werden, indem

- die Verdampfung des Prozesswassers zumindest teilweise bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers und/oder der karbonisierten Einsatzstoffe erfolgt und
- der so gewonnene Prozessdampf wie oben beschrieben weiter aufbereitet wird.

Durch die erfindungsgemäße Verdampfung von Prozesswasser bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers und/oder der karbonisierten Einsatzstoffe wird Abwärme der hydrothermalen Karbonisierung zur Verdampfung des Prozesswassers genutzt und damit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahren erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiter bevorzugt ausgestaltet werden, indem

- die Verdampfung des Prozesswassers zumindest teilweise durch die bei der hydrothermalen Karbonisierung frei werdende Reaktionswärme erfolgt und

- der so gewonnene Prozessdampf wie oben beschrieben weiter aufbereitet wird.

Durch die erfindungsgemäße Verdampfung von Prozesswasser durch die bei der hydrothermalen Karbonisierung freiwerdenden Reaktionswärme wird Abwärme der hydrothermalen Karbonisierung zur Verdampfung des Prozesswassers genutzt und damit eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemäßen Verfahren erreicht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann darüberhinaus weiter bevorzugt ausgestaltet werden, indem

- der Wassergehalt der Einsatzstoffe soweit begrenzt wird (z.B. durch eine Vorentwässerung oder ein Aussortieren von Einsatzstoffen) und/oder der Wassergehalt der karbonisierten Einsatzstoffe in einer mechanischen Entwässerung so eingestellt wird,
  - dass die Menge an Abwasser, die als Kondensat des in der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre gewonnen wird, soweit erhöht wird,
    - dass nur noch soviel Prozesswasser ohne vorherige Verdampfung als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie erforderlich ist, um das Ascheschmelzverhalten der trockenen karbonisierten Einsatzstoffe auf die Anforderungen der Verbrennungs- bzw. Vergasungstechnologie einzustellen, in denen sie eingesetzt werden sollen, und
- der Prozessdampf der bei der der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe sowie optional bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe entsteht, wie oben beschrieben behandelt wird.

Das Abwasser wird dabei zusätzlich optional bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe und ggf. aus durch die Reaktionswärme der hydrothermalen Karbonisierung verdampftem Prozesswasser gewonnen.

Durch die erfindungsgemäße Begrenzung des Wassergehalts der Einsatzstoffe oder der Nutzung der thermischen Trocknung in Dampfatmosphäre zur Verdampfung von

zusätzlichem Prozesswasser kann der Anteil des Prozessdampfkondensats am Abwasser der HTC-Anlage weiter erhöht werden und dadurch die Abwasserqualität weiter gesteigert werden, wobei durch die direkte Abfuhr einer Mindestmenge von Prozesswasser als Abwasser aus der HTC-Anlage sichergestellt wird, dass die Anforderungen, die die Verbrennungs- bzw. Vergasungstechnologie, in der die karbonisierten Einsatzstoffe eingesetzte werden, hinsichtlich des Ascheschmelzverhaltens an diese stellt, eingehalten werden und diese störungsfrei verbrannt bzw. vergast werden können.

Mit dem Ascheschmelzverhalten sind die nach DIN 51730 ermittelten Kennzahlen, insbesondere die für den Betrieb von Trockenfeuerungen und Vergasern mit Trockenascheabzug relevante Sintertemperatur und Erweichungstemperatur gemeint. Im Rahmen der dieser Erfindung zugrundeliegenden Experimente wurde festgestellt dass die das Ascheschmelzverhalten kennzeichnenden Temperaturen der karbonisierten Einsatzstoffe mitunter deutlich höher liegen als die der nicht karbonisierten Einsatzstoffe. Weiterhin wurde im Rahmen der dieser Erfindung zugrundeliegenden Experimente festgestellt dass diese Erhöhung nur dann erreicht werden kann, wenn eine Mindestmenge an Prozesswasser als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird. Werden die getrockneten karbonisierten Einsatzstoffe in Trockenfeuerungen und Vergasern mit Trockenascheabzug, die in der Regel bei etwa 700 °C – etwa 1.100°C betrieben werden, eingesetzt, so ist es erforderlich, dass die Sintertemperatur der Asche so hoch ist, dass keine Anbackungen in der Brennkammer entstehen und die Ascheerweichungstemperatur im Regelfall nicht erreicht wird. Liegen für die jeweilige Feuerung, bzw. den jeweiligen Vergaser keine Erfahrungswerte vor, so kann angesetzt werden, dass die Sintertemperatur mindestens etwa 900 °C und die Erweichungstemperatur mindestens etwa 1.100 °C betragen sollte. Diese Werte können in Abhängigkeit der genutzten Technologie darüber oder darunter liegen. Erfindungsgemäß bevorzugt ist, wenn

(i) im Wesentlichen die Mindestmenge an Prozesswasser als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, die erforderlich ist, um das Ascheschmelzverhalten der karbonisierten Einsatzstoffe auf die angestrebten Werte anzuheben, vorzugsweise ist dabei eine Erhöhung der Ascheerweichungstemperatur auf mindestens 1.000°C, bevorzugt mindestens 1.100 °C angestrebt, und

(ii) entweder der Wassergehalt der Einsatzstoffe soweit begrenzt wird oder die Verdampfungsleistung der thermischen Trocknung in Dampfatmosphäre soweit erhöht wird, dass das restliche als Abwasser aus der HTC-Anlage auszutragende Prozesswasser in der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in die Dampfatmosphäre verdampft wird, welches optional zusätzlich bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe gewonnen wird, und wobei optional die Verdampfung durch die Reaktionswärme der hydrothermalen Karbonisierung erfolgt.

Eine weitere bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann erreicht werden, indem

- im Wesentlichen soviel zusätzliches Prozessdampfkondensat durch die Verdampfung von Prozesswasser in einer Eindampfanlage und dessen anschließender Kondensation (ggf. nach einer Kompression) gewonnen wird und als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie sich aus der Differenz zwischen der Menge an Abwasser und der Menge an Prozessdampfkondensat aus der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre, und optional aus der Verdampfungskühlung des aus aus der Prozeßstufe der (eigentlichen) hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe und ergibt, und
- von dem Konzentrat (Rückstand) des in der Eindampfanlage verdampften Prozesswassers soviel als Abwasser oder als Abfall aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie erforderlich ist, um das Ascheschmelzverhalten der trockenen karbonisierten Einsatzstoffe auf die Anforderungen der Verbrennungs- bzw. Vergasungstechnologie einzustellen, in denen sie eingesetzt werden sollen und
- ggf. darüber hinaus vorhandenes Konzentrat (Rückstand) wieder in die Prozeßstufe der hydrothermalen Karbonisierung eingebracht oder den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung zugeschlagen oder der thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe zugeführt wird.

Die genannte Einstellung erfolgt vorteilhaft durch regelmäßige Kontrollmessungen des Ascheerweichungsverhaltens der karbonisierten Einsatzstoffe, wobei bei Unterschreitung der geforderten bzw. angestrebten Mindesttemperaturen die Menge an Konzentrat die als Abwasser oder Abfall aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, erhöht wird bzw. bei deutlicher Überschreitung derselben die Menge ggf. auch reduziert werden kann.

Die erfindungsgemäße im Wesentlichen komplette Verdampfung sowie anschließende Kondensation der Menge an Prozesswasser, die als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen werden muss, ermöglicht es, die Abwasserqualität weiter zu erhöhen, ohne das Vorgaben an den Wassergehalt der Einsatzstoffe gemacht werden müssen und/oder die Verdampfungsleistung in der thermischen Trocknung in Dampfatmosphäre gesteigert werden muss, sondern die zusätzliche Verdampfung von Prozesswasser in einer speziell für diese Aufgabenstellung ausgelegten Eindampfanlage erfolgen kann. Die Eindampfanlage kann zum Beispiel als Zwangsumlaufverdampfer ausgeführt sein. Hierdurch kann gleichzeitig gewährleistet werden, dass das Ascheschmelzverhalten der karbonisierten Einsatzstoffe nicht nachteilig beeinflusst wird, da das Konzentrat aus der Eindampfanlage ganz oder teilweise entweder als Abfall oder in flüssiger Form als Teilmenge des Abwassers aus der HTC-Anlage ausgetragen werden kann und durch die Einbringung des verbleibenden Restes des Konzentrats in die thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe (entweder direkt oder indirekt zumindest teilweise über die Wiedereinbringung des Konzentrats in die Prozeßstufe der (eigentlichen) hydrothermalen Karbonisierung oder der Zuschlagung zu den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung) die Ausbeute an trockenen karbonisierten Einsatzstoffen gesteigert werden kann. Wird ein Teil oder das gesamte Konzentrat aus der Eindampfanlage als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen, so reduziert sich die Menge an Prozessdampfkondensat, welche gewonnen und als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird entsprechend.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann darüber hinaus weiter bevorzugt ausgestaltet werden, indem

- die Eindampfanlage im Unterdruck betrieben wird, und

- die Beheizung der Eindampfanlage zumindest teilweise durch die Kondensation von Prozessdampf, der bei der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre gewonnen wird, erfolgt.

Durch diese erfindungsgemäße Ausgestaltung kann die Abwärme der Trocknung direkt zur Aufbereitung des Prozesswassers nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden und dadurch die Energieeffizienz erhöht werden.

Die Erfindung bezieht sich auch auf sämtliche Kombinationen von bevorzugten Ausgestaltungen, soweit diese sich nicht gegenseitig ausschließen. Die Angaben "etwa" oder "ca." in Verbindung mit einer Zahlenangabe bedeuten, dass zumindest um 10 % höhere oder niedrigere Werte oder um 5 % höhere oder niedrigere Werte und in jedem Fall um 1 % höhere oder niedrigere Werte eingeschlossen sind.

Unter "im Wesentlichen" soll verstanden werden, daß keine Einschränkung auf die ideale bzw. exakte Bedeutung des jeweiligen Merkmals erfolgt, sondern dass neben der genannten Bedeutung des Merkmals auch solche Abweichungen mitumfasst sind, die nach wie vor die Verwirklichung der hauptsächlichen oder überwiegenden (technischen) Bedeutung des Merkmals gewährleisten. D.h. die Abweichungen dürfen sich nicht substantiell oder wesentlich auf die technische Wirkung des Merkmals auswirken, wie beispielsweise geringe Beimengungen zu Hauptbestandteilen einer Mischung, Mess- oder Fehlertoleranzen oder geringe Abweichungen von Zahlenwerten.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden, ohne jedoch auf die speziell beschriebenen Ausführungsformen beschränkt zu sein. Soweit nichts anderes angegeben ist oder sich aus dem Zusammenhang zwingend anders ergibt, beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, im Zweifel auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird mithilfe von **Figur 1** an einem Ausführungsbeispiel wie folgt beschrieben:

Aus einer hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenes Prozesswasser wird über Leitung (1) einem Verdampfungsaggregat (22) zugeführt, in welchem das

Prozesswasser verdampft wird und als Prozessdampf wieder abgeführt wird. Aus dem Verdampfungsaggregat können auch weitere Stoffe, die zusammen mit dem Prozesswasser über (1) dem Verdampfungsaggregat zugeführt werden und nicht mit dem Prozessdampf abgeführt werden, separat abgeführt werden (nicht dargestellt). Das Verdampfungsaggregat wird durch ein Heizmedium (z.B. Dampf) beheizt, welches sich im Verdampfungsaggregat abkühlt und/oder kondensiert und aus diesem wieder abgeführt wird (nicht dargestellt). Der so gewonnene Prozessdampf verlässt das Verdampfungsaggregat und wird über Leitung (2) dem isothermen Wäscher (8) zugeführt, welcher im Wesentlichen bei einer Temperatur betrieben wird, die der Sattdampftemperatur entspricht, welche mit dem Druck, der auf der Verdampfungsseite des Verdampfungsaggregats herrscht, korrespondiert. Isotherm bedeutet vorliegend, dass der Prozessdampf im Wäscher im Wesentlichen nicht kondensiert, sondern diesen in Form von Sattdampf wieder verlässt. Weiteres Prozesswasser (1a, 1b, ...) kann über zusätzliche Verdampfungsaggregate (22a, 22b, ...) verdampft werden und zusammen mit dem in (22) gewonnenen Prozessdampf über Leitung (2) dem isothermen Wäscher (8) zugeführt werden. Dem Wäscher wird über Leitung (17) eine Base (z.B. Kalkmilch) zugeführt, welche einem Vorlagebehälter (16) entnommen wird. Durch die geregelte Zugabe der Base wird der pH-Wert des Prozessdampfes auf einen Wert größer 6 eingestellt. Über Leitung (7) wird dem Wäscher ein Teil des Waschwassers entnommen und über Leitung (6) wieder zurückgeführt. Die im Wäscher vom Prozessdampf abgetrennte organische Fracht des Prozessdampfes sammelt sich am Boden des Wäschers und wird als Abschlämmung über Leitung (18) aus dem Wäscher ausgetragen. Über Leitung (5) wird dem Wäscher frisches Waschwasser zugeführt. Der über Leitung (9) aus dem Wäscher abgeführte Prozessdampf wird in einem Kondensator (23) kondensiert und als Prozessdampfkondensat über Leitung (10) einer aeroben biologischen Aufbereitung (13) zugeführt. Im Kondensator wird ein zugeführtes Kühlmedium (z.B. Kühlwasser oder zu verdampfendes Prozesswasser) erwärmt und/oder verdampft und aus diesem wieder abgeführt (nicht dargestellt). Der Prozessdampf (9) kann auch in Teilströme (9a, 9b, ...) aufgeteilt werden, die dann in weiteren Kondensatoren (23a, 23b, ...) kondensiert werden und mit dem in Kondensator (23) kondensierten Teilstrom zusammen über Leitung (10) der biologischen Aufbereitung zugeführt werden. In die biologische Aufbereitung wird über Leitung (15) Luft eingebracht, welche zusammen mit den gasförmigen Abbauprodukten (im

Wesentlichen CO2) der organischen Fracht des Prozessdampfkondensats über Leitung (20) die biologische Aufbereitung wieder verlässt. Über Leitung (19) werden der biologischen Aufbereitung Nährstoffe, insbesondere Phosphor und Nitrat, zugeführt. Das biologisch aufbereitete Prozessdampfkondensat verlässt über Leitung (14) die biologische Aufbereitung und kann indirekt oder direkt in die öffentliche Kanalisationeingeleitet werden. Weiterhin wird der biologischen Aufbereitung Klärschlamm über Leitung (21) entnommen.

Die Erfindung wird mithilfe von **Figur 2** an einem Ausführungsbeispiel wie folgt beschrieben:

2,2 t/h Holzhackschnitzel mit 55% Wassergehalt (das heißt eine 1,00 t/h trockene Holzhackschnitzel sowie eine 1,20 t/h Frischwasser) werden als Einsatzstoff über (S30) in die HTC-Anlage eingetragen, mit 7,80 t/h Prozesswasser (S25) vermischt, über (S26) einer Pumpe (15) zugeführt, die den Strom mit 25 bar Druck beaufschlagt und fördert. Von diesem Strom werden in einer Wasserabtrennung (16) 6,7 t/h im Wesentlichen Prozesswasser über (S27) abgetrennt, in einer Drossel (19) entspannt mit 1,1 t/h Prozesswasser (S24) vermischt und über (S25) den Einsatzstoffen wieder zugeführt.

Die Einsatzstoffe werden zusammen mit dem nicht in (16) abgetrennten Wasser (1 t/h trockene Holzhackschnitzel und 2,3 t/h Frisch- und Prozesswasser) über (S42) in die hydrothermale Karbonisierung eingebracht, die im Wesentlichen aus einem Reaktor (1) besteht. In dem Reaktor befindet sich ein Wasserbad (21), in das die Einsatzstoffe eingebracht werden und unter Abspaltung von 0,1 t/h Wasser und 0,1 t/h Permanentgas, im Wesentlichen Kohlendioxid, zu 0,8 t/h karbonisierten Einsatzstoffen veredelt werden.

Der Füllstand des Wasserbades (21) wird durch die Entnahmen von 0,5 t/h Prozesswasser über (S28) kontrolliert, welches einer Einrichtung zur Verdampfungskühlung (14) zugeführt wird. Entstehende Permanentgase (0,1 t/h) werden geregelt mit Ventil (20) über (S29) aus der HTC-Anlage ausgetragen. Das über (S28) entnommene Prozesswasser wird durch die Erzeugung von 0,1 t/h Prozessdampf (S33) auf etwa 100°C rückgekühlt und auf Umgebungsdruck entspannt. Der karbonisierte Einsatzstoff bildet ein Sediment mit einem Trockenstoffgehalt von etwa 30% (0,8 t/h Feststoff und 1,9 t/h Wasser) am Boden des Reaktors und wird über (S1) aus diesem ausgetragen und über eine

Verdampfungskühlung (2) unter Abgabe von 0,44 t/h Prozessdampf (S2) auf etwa 100°C rückgekühlt und auf Umgebungsdruck entspannt. Die rückgekühlten karbonisierten Einsatzstoffe (S21) (0,8 t/h karbonisierte Einsatzstoffe und 1,46 t/h Prozesswasser) werden vermischt mit 0,16 t/h Abschlämmung (S7) aus der isothermen Wäsche (3) über (S43) einer mechanischen Entwässerung (13) zugeführt. Durch die Vermischung der Abschlämmung aus dem isothermen Wäscher mit den karbonisierten Einsatzstoffen werden die organischen Salze des Kalziums zumindest teilweise über (S19) der thermischen Trocknung (12) zugeführt und mit den karbonisierten, getrockneten Einsatzstoffen über (S20) aus der HTC-Anlage ausgetragen.

In der mechanischen Entwässerung (13) werden die karbonisierten Einsatzstoffe auf einen Trockenstoffgehalt von 50% entwässert, wobei 0,82 t/h im Wesentlichen Prozesswasser über (S22) abgetrennt, mit 0,4 t/h rückgekühltem Prozesswasser (S32) vermischt und teilweise über (S23) (0,12 t/h) der aeroben biologischen Aufbereitung (9) zugeführt und teilweise über (S24) (1,1 t/h) als Kreislaufwasser innerhalb der HTC-Anlage genutzt werden. Der mechanisch entwässerte karbonisierte Einsatzstoff von 1,6 t/h wird über (S19) einer Trocknung in Dampfatmosphäre (12) zugeführt. Die Trocknung in Dampfatmosphäre wird indirekt mit einem Wärmetauscher (17) beheizt in dem 0,8 t/h Prozessdampf (S35) kondensieren und als Prozessdampfkondensat über (S36) wieder ausgetragen werden. Während der Trocknung werden 0,73 t/h Prozesswasser verdampft und als Prozessdampf über (S18) aus dem Trockner in Dampfatmosphäre ausgetragen und zusammen mit 0,54 t/h Prozessdampf (S40), der einmal bei der Verdampfungskühlung der karbonisierten Einsatzstoffe sowie des mit diesen aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers (S2) und bei der Verdampfungskühlung des separat aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers (S33) entsteht, über (S41) (1,27 t/h) einem isothermen Wäscher (3) zugeführt. Die getrockneten karbonisierten Einsatzstoffe (0,87 t/h mit 8% Wassergehalt) werden über (S20) aus der HTC-Anlage abgeführt.

Der pH-Wert des Prozessdampfes (S41) wird im isothermen Wäscher unter Zugabe von 0,03 t/h Kalkmilch (S6), die aus einer Kalkmilchvorlage (5) über eine Pumpe (6) entnommen wird, auf 6 angehoben. Von dem so vorgereinigten 1,27 t/h Prozessdampf (S8) wird ein Teilstrom (S10) mit 0,68 t/h in einem Verdichter (11) auf

5 bar verdichtet, unter Zugabe von 0,12 t/h Prozessdampfkondensat über (S11) auf Sattdampfbedingungen zurückgekühlt und über (S35) zur Beheizung des Trockners in Dampfatmosphäre (12) im Wärmetauscher (17) kondensiert. Die so gewonnenen 0,8 t/h Prozessdampfkondensat (S36) werden nach Abzug der 0,12 t/h zur Rückkühlung des verdichteten Prozessdampfes über (S11) und nach Abzug der erforderlichen 0,13 t/h Waschwassers, das über (S4) in den isothermen Wäscher (3) eingebracht wird, über (S38) (0,55 t/h) nach einer Entspannung in (18) und ggf. Kondensation der bei der Entspannung entstehenden Flashdämpfe und einer Rückkühlung auf unter 30°C in (208) über (S12) der biologischen Aufbereitung (9) zugeführt. Der nicht über (S10) dem Verdichter zugeführte Teilstrom (S9) des vorgereinigten Prozessdampfes (S8) in Höhe von 0,59 t/h wird in einem Wärmetauscher (7) kondensiert und ggf. nach Rückkühlung in (8) zusammen mit (S38) über (S12) der biologischen Aufbereitung (9) zugeführt.

In der biologischen Aufbereitung wird die organische Fracht des Prozessdampfkondensats (S12) und des Prozesswassers (S23) durch die Zugabe von Luft (S16) die über den Kompressor (10) gefördert wird zu im Wesentlichen CO_2 abgebaut, welches zusammen mit der Luft die biologische Aufbereitung über (S17) verlässt. Über (S15) Nährstoffe wie Phosphor und Stickstoff in die biologische Aufbereitung eingebracht. Das Abwasser verlässt über (S13) die biologische Aufbereitung und wird direkt eingeleitet. Über (S14) wird Klärschlamm aus der biologischen Aufbereitung abgeführt.

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensführung in diesem Beispiel wird erreicht, dass von den insgesamt 1,26 t/h Abwasser 1,14 t/h (ca. 90%) durch das erfindungsgemäße Verfahren aufbereitet werden und lediglich 0,12 t/h (ca. 10%) direkt als Prozesswasser ausgetragen werden. Durch die erfindungsgemäße Aufbereitung eines Teils des Prozesswasser sowie dessen Abfuhr als Abwasser aus der HTC-Anlage wird die organische Belastung des so aufbereiteten Prozesswassers in Höhe von 20.000 mg/l TOC (total organic carbon) durch die Verdampfung um ca. 70% auf 6.000 mg/l, durch die Erhöhung des pH-Werts in der isothermen Wäsche um 70% auf 1,800 mg/l und in der biologischen Aufbereitung um 90% auf 180 mg/l reduziert. Die erfindungsgemäße Aufbereitung des Prozesswassers, insbesondere die Verdampfung, erfolgt in diesem Beispiel vorteilhaft ohne zusätzlichen

Energieeinsatz, da der Prozessdampf bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe und in einer thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre gewonnen wird. Weiterhin vorteilhaft wird den trockenen, karbonisierten Einsatzstoffen ein Teil der Abschlämmung aus dem isothermen Wäscher zugeschlagen, wodurch deren Ascheschmelzverhalten verbessert wird. Weiterhin vorteilhaft werden 10% des Prozesswassers als Abwasser aus der HTC-Anlage abgeführt und damit wasserlösliche Bestandteile der Asche der Einsatzstoffe aus dem Prozess abgeführt und dadurch das Ascheschmelzverhalten ebenfalls positiv beeinflusst.

Alle Werte in den vorangegangenen Ausführungsbeispiele sind gerundet und als ca. Werte zu betrachten.

	Stoffstrom	**Feststoff**	**Wasser**	**Gas / Dampf**	**Gesamt**
S1	karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser	0,8	1,9	0	2,7
S2	Prozessdampf	0	0	0,44	0,44
S4	Waschwasser	0	0,13	0	0,13
S6	Kalkmilch	0	0,03	0	0,03
S7	Abschlämmung	0	0,16	0	0,16
S8	Prozessdampf	0	0	1,27	1,27
S9	Prozessdampfkondensat	0	0	0,59	0,59
S10	Prozessdampf	0	0	0,68	0,68
S11	Prozessdampfkondensat	0	0,12	0	0,12
S12	Prozessdampfkondensat	0	1,14	0	1,14
S18	Prozessdampf	0	0	0,73	0,73
S19	karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser	0,8	0,8	0	1,6
S20	karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser	0,8	0,07	0	0,87
S21	karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser	0,8	1,46	0	2,26
S22	Prozesswasser	0	0,82	0	0,82
S23	Prozesswasser	0	0,12	0	0,12
S24	Prozesswasser	0	1,1	0	1,1
S25	Prozesswasser	0	7,8	0	7,8
S26	Einsatzstoff; Frischwasser; Prozesswasser	1	9	0	10
S27	Prozesswasser	0	6,7	0	6,7

	Stoffstrom	Feststoff	Wasser	Gas / Dampf	Gesamt
S28	Prozesswasser	0	0,5	0	0,5
S29	Permanentgas	0	0	0,1	0,1
S30	Einsatzstoff; Frischwasser	1	1,2	0	2,2
S32	Prozesswasser	0	0,4	0	0,4
S33	Prozessdampf	0	0	0,1	0,1
S34	Prozesswasser	0	1,22	0	1,22
S35	Prozessdampf	0	0	0,8	0,8
S36	Prozessdampfkondensat	0	0,8	0	0,8
S37	Prozessdampfkondensat	0	0,68	0	0,68
S38	Prozessdampfkondensat / Prozesswasser	0	0,55	0	0,55
S40	Prozessdampf	0	0	0,54	0,54
S41	Prozessdampf	0	0	1,27	1,27
S42	Einsatzstoff; Frischwasser; Prozesswasser	1	2,3	0	3,3
S43	karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser	0,8	1,62	0	2,42

Bezugszeichenliste

Fig.1

1 Leitung (Prozesswasser)

1a Weiteres Prozesswasser

1b Weiteres Prozesswasser

2 Leitung (Prozessdampf)

5 Leitung (Waschwasser)

6 Leitung (Waschwasser)

7 Leitung (Waschwasser)

8 (isothermer) Wäscher

9 Leitung (Prozessdampf)

9a Teilströme (Prozessdampf)

9b Teilströme (Prozessdampf)

10 Leitung (Prozessdampfkondensat)

13 (aerobe) biologische Aufbereitung

14 Leitung (Prozessdampfkondensat, aufbereitet)

15 Leitung (Luft)

16 Vorlagebehälter

17 Leitung (Base)

18 Leitung (Abschlämmung)

19 Leitung (Nährstoffe)

20 Leitung (Luft, Abbauprodukte)

21 Leitung (Klärschlamm)

22 Verdampfungsaggregat

22a zusätzliche Verdampfungsaggregate

22b zusätzliche Verdampfungsaggregate

23 Kondensator

23a weitere Kondensatoren

23b weitere Kondensatoren

Fig.2

S1 karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser

S2 Prozessdampf

S4 Waschwasser

S6 Kalkmilch

S7 Abschlämmung

S8 Prozessdampf

S9 Prozessdampfkondensat

S10 Prozessdampf

S11 Prozessdampfkondensat

S12 Prozessdampfkondensat

S18 Prozessdampf

S19 karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser

S20 karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser

S21 karbonisierter Einsatzstoff; Prozesswasser

S22 Prozesswasser

S23 Prozesswasser

S24 Prozesswasser

S25 Prozesswasser

S26 Einsatzstoff, Frischwasser, Prozesswasser

S27 Prozesswasser

S28 Prozesswasser

S29 Permanentgas (hauptsächlich CO_2, Spuren CO, H_2)

S30 Einsatzstoff, Prozesswasser

S32 Prozesswasser

S33 Prozessdampf

S34 Prozesswasser

S35 Prozessdampf

S36 Prozessdampfkondensat

S37 Prozessdampfkondensat

S38 Prozessdampfkondensat, Prozesswasser

S40 Prozessdampf

S41 Prozessdampf

S42 Einsatzstoff, Frischwasser, Prozesswasser

S43 Einsatzstoff, Frischwasser, Prozesswasser

1 Reaktor

2 Verdampfungskühler

3 isotherme Wäsche

5 Kalkmilchvorlage

6 Pumpe

8 Rückkühlung

9 (aerobe) biologische Aufbereitung

10 Gebläse

11 Verdichter

12 thermische Trocknung / Trockner in Dampfatmosphäre

13 (mechanische) Entwässerung

14 Wärmetauscher /Verdampfungskühlung

15 Pumpe

16 Wärmetauscher/Wasserabtrennung

17 Wärmetauscher

18 Entspannung

19 Drossel

20 Ventil

21 Wasserbad

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung von Abwasser einer HTC-Anlage **dadurch gekennzeichnet, dass**
   - das Prozesswasser teilweise verdampft wird,
   - der so erhaltene Prozessdampf kondensiert wird,
   - das so erhaltene Prozessdampfkondensat zumindest als Teilmenge des Abwassers aus der HTC-Anlage ausgetragen wird und
   - das Abwasser biologisch aufbereitet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Kondensation des Prozessdampfes nach einer optionalen Druckerhöhung durch Verdichtung oder einer optionalen Druckabsenkung durch Entspannung erfolgt, wobei der Prozessdampf vorzugsweise im Wesentlichen vollständig kondensiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass**
   - der Prozessdampf isotherm gewaschen wird, und
   - der pH-Wert des Prozessdampfes in der isothermen Wäsche durch die Zugabe einer Base auf mindestens 6 erhöht wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass**
   - als Base Kalkmilch zur Erhöhung des pH-Werts des Prozessdampfes in die isotherme Wäsche eingebracht wird und
   - die Abschlämmung des isothermen Wäschers entweder der hydrothermalen Karbonisierung zugeführt oder den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung zugeschlagen oder der thermischen Trocknung zugeführt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das Prozesswassers zumindest teilweise während einer thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre verdampft wird.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verdampfung des Prozesswassers zumindest teilweise bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verdampfung des Prozesswassers zumindest teilweise durch die bei der hydrothermalen Karbonisierung freiwerdende Reaktionswärme erfolgt.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass**

   - der Wassergehalt der Einsatzstoffe soweit begrenzt wird und/oder der Wassergehalt der karbonisierten Einsatzstoffe in der mechanischen Entwässerung so eingestellt wird, dass die Menge an Abwasser, die als Kondensat des in der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre gewonnen wird, soweit erhöht wird, dass
   - nur noch soviel Prozesswasser ohne vorherige Verdampfung als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie erforderlich ist, um das Ascheschmelzverhalten der trockenen karbonisierten Einsatzstoffe auf die Anforderungen der Verbrennungs- bzw. Vergasungstechnologie einzustellen, in denen sie eingesetzt werden sollen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abwasser zusätzlich optional bei der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen

Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers und der karbonisierten Einsatzstoffe und ggf. aus durch die Reaktionswärme der hydrothermalen Karbonisierung verdampftem Prozesswasser gewonnen wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass**

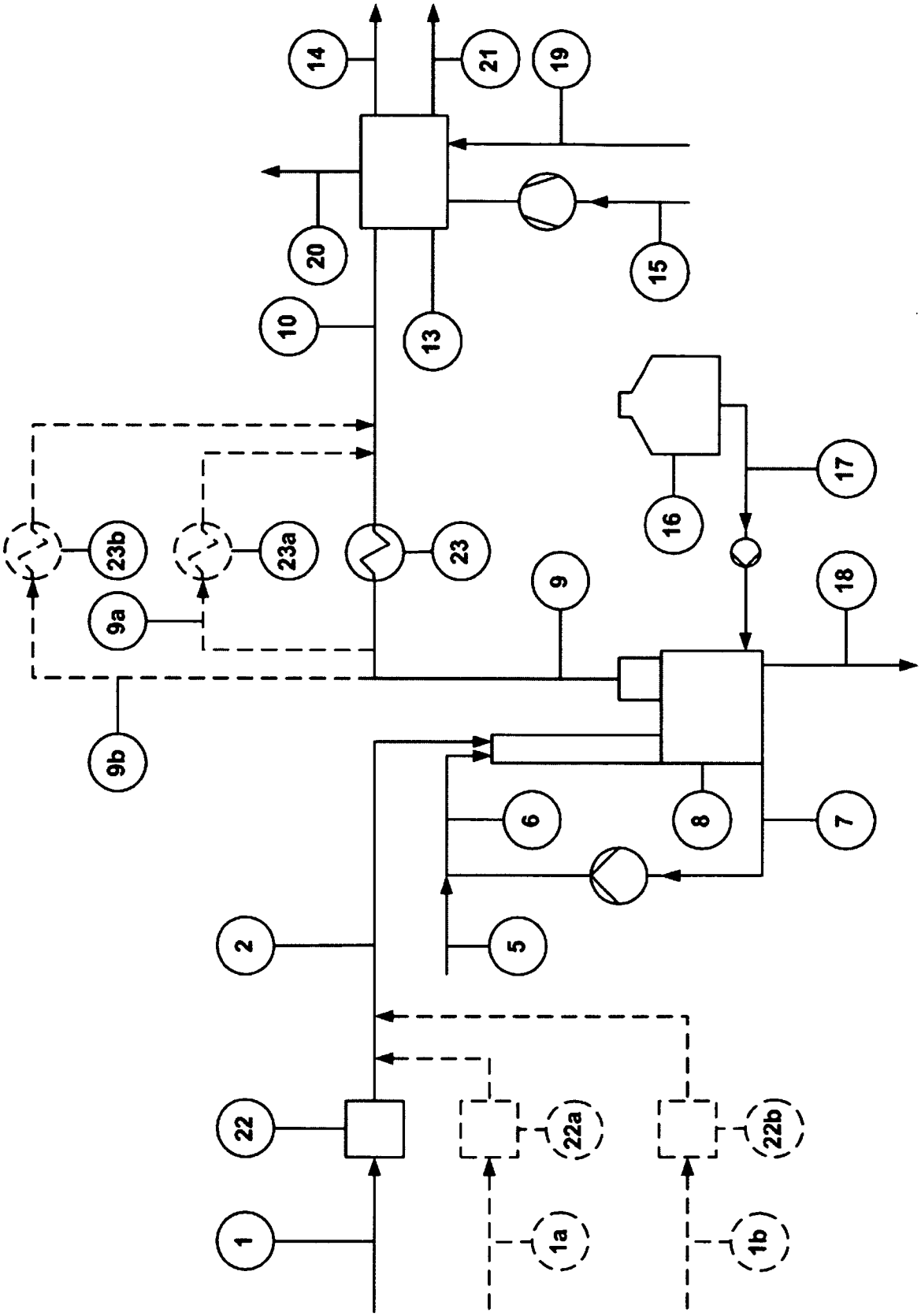
- im Wesentlichen soviel zusätzliches Prozessdampfkondensat durch die Verdampfung von Prozesswasser in einer Eindampfanlage und dessen anschließender Kondensation, ggf. nach einer Kompression, gewonnen wird und als Abwasser aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie sich aus der Differenz zwischen der Menge an Abwasser und der Menge an Prozessdampfkondensat aus der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre, und optional aus der Verdampfungskühlung des aus der hydrothermalen Karbonisierung ausgetragenen Prozesswassers sowie der karbonisierten Einsatzstoffe und ggf. aus der hydrothermalen Karbonisierung ergibt, und
- von dem Konzentrat des in der Eindampfanlage verdampften Prozesswassers soviel als Abwasser oder als Abfall aus der HTC-Anlage ausgetragen wird, wie erforderlich ist, um das Ascheschmelzverhalten der trockenen karbonisierten Einsatzstoffe auf die Anforderungen der Verbrennungs- bzw. Vergasungstechnologie einzustellen, in denen sie eingesetzt werden sollen, und
- ggf. darüber hinaus vorhandenes Konzentrat in die hydrothermale Karbonisierung eingebracht oder den karbonisierten Einsatzstoffen vor deren mechanischer Entwässerung zugeschlagen oder der thermische Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe zugeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass**

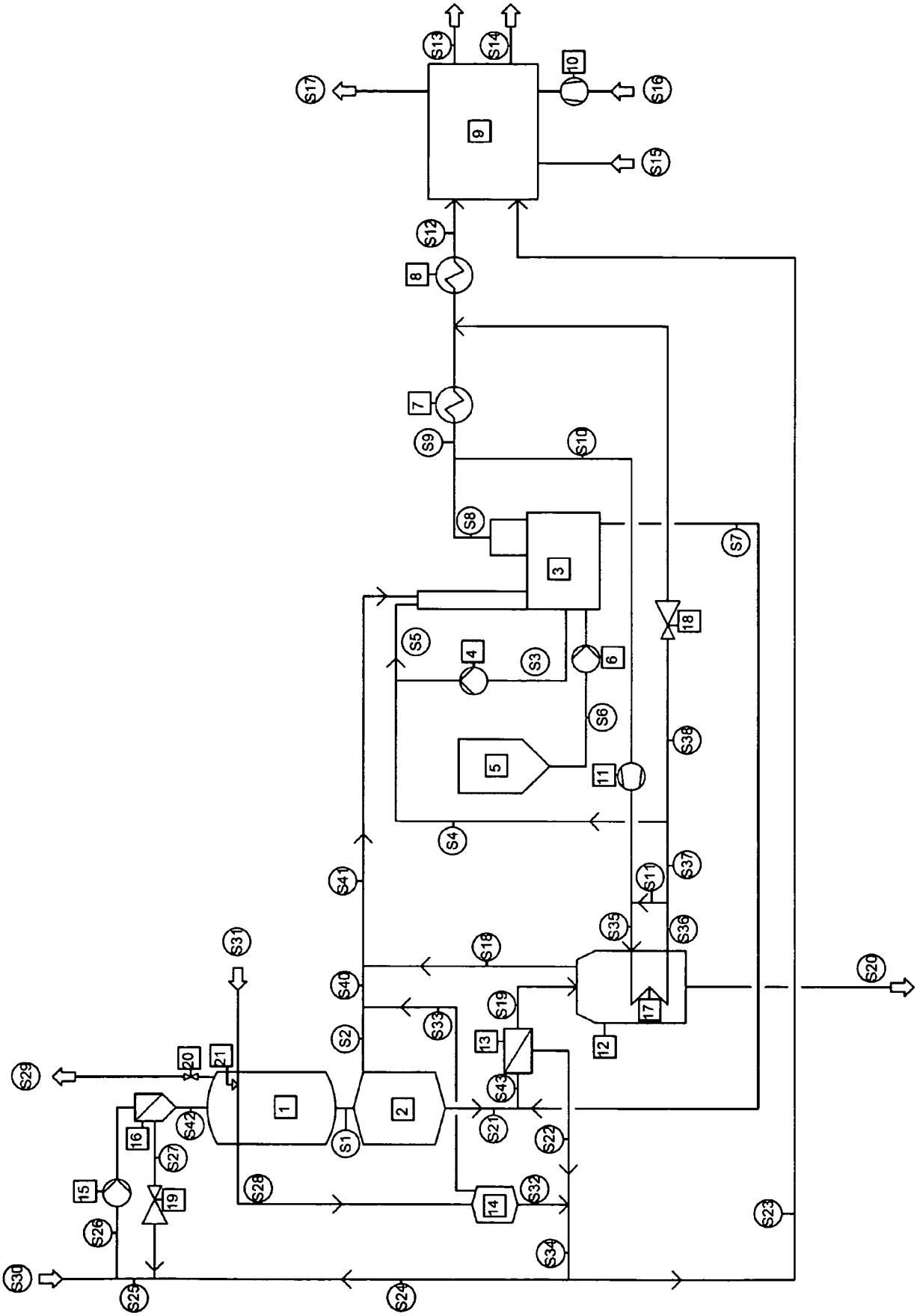
- die Eindampfanlage im Unterdruck betrieben wird, und

- die Beheizung der Eindampfanlage zumindest teilweise durch die Kondensation von Prozessdampf der bei der thermischen Trocknung der karbonisierten Einsatzstoffe in Dampfatmosphäre gewonnen wird erfolgt.

Figur 1


14
21
19
20
15
10
13
17
16
23b
23a
23
9
18
9a
9b
6
8
7
2
5
22
22a
22b
1
1a
1b

Figur 2


S13
S14
10
S17
S16
9
S19
S12
8
7
S9
S10
S8
3
S7
18
S5
4
S3
6
S6
S38
5
11
S4
S41
S11
S37
S39
S36
S31
S18
S20
S40
S19
17
S33
S2
13
12
S29
20
21
S43
1
2
16
S42
S27
S1
S21
S22
15
19
S28
14
S32
S23
S26
S34
S30
S25
S24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/000375

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C10L9/08 C02F9/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C10L C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2009 015257 A1 (SUNCOAL IND GMBH [DE]) 14 October 2010 (2010-10-14) figure 1 claims 1-7 paragraphs [0047] - [0052] -----	1-11
Y	DE 10 2007 062808 A1 (PEUS DOMINIK [DE]) 17 July 2008 (2008-07-17) figure 1 claims 1-39 paragraphs [0026], [0086] -----	1-11
Y	EP 2 206 688 A1 (SUNCOAL IND GMBH [DE]) 14 July 2010 (2010-07-14) cited in the application figure 1 claims 1-4 paragraph [0035] -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
2 April 2012	12/04/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Galiana López, Paula

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/000375

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102009015257 A1	14-10-2010	NONE	
DE 102007062808 A1	17-07-2008	AU 2007340905 A1	10-07-2008
		CA 2710719 A1	10-07-2008
		CN 101679893 A	24-03-2010
		DE 102007056170 A1	06-11-2008
		DE 102007062808 A1	17-07-2008
		DE 102007062809 A1	17-07-2008
		DE 102007062810 A1	17-07-2008
		DE 102007062811 A1	17-07-2008
		EA 200900892 A1	26-02-2010
		EP 2106435 A2	07-10-2009
		JP 2010514881 A	06-05-2010
		US 2010162619 A1	01-07-2010
EP 2206688 A1	14-07-2010	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000375

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C10L9/08 C02F9/00
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C10L C02F

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2009 015257 A1 (SUNCOAL IND GMBH [DE]) 14. Oktober 2010 (2010-10-14) Abbildung 1 Ansprüche 1-7 Absätze [0047] - [0052] -----	1-11
Y	DE 10 2007 062808 A1 (PEUS DOMINIK [DE]) 17. Juli 2008 (2008-07-17) Abbildung 1 Ansprüche 1-39 Absätze [0026], [0086] -----	1-11
Y	EP 2 206 688 A1 (SUNCOAL IND GMBH [DE]) 14. Juli 2010 (2010-07-14) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 1 Ansprüche 1-4 Absatz [0035] -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
2. April 2012	12/04/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Galiana López, Paula

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/000375

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102009015257 A1	14-10-2010	KEINE	
DE 102007062808 A1	17-07-2008	AU 2007340905 A1	10-07-2008
		CA 2710719 A1	10-07-2008
		CN 101679893 A	24-03-2010
		DE 102007056170 A1	06-11-2008
		DE 102007062808 A1	17-07-2008
		DE 102007062809 A1	17-07-2008
		DE 102007062810 A1	17-07-2008
		DE 102007062811 A1	17-07-2008
		EA 200900892 A1	26-02-2010
		EP 2106435 A2	07-10-2009
		JP 2010514881 A	06-05-2010
		US 2010162619 A1	01-07-2010
EP 2206688 A1	14-07-2010	KEINE	