

Masterarbeit

VARIANTENANALYSE VON IN ABWASSERREINIGUNGSANLAGEN INTEGRIERTEN POWER-TO-GAS ANLAGEN UNTER ENERGETISCHEN UND EXERGETISCHEN ASPEKTEN

erstellt am

Lehrstuhl für Energieverbundtechnik

Vorgelegt von:

Bernd Quehenberger, Bsc

1130378

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Thomas Kienberger

DI. Lukas Kriechbaum

DI. Mag. Kerstin Schopf

Leoben, November 2017

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Ort/Datum

Unterschrift

KURZFASSUNG

Abwasserreinigungsanlagen beinhalten energieintensive Reinigungsprozesse und zählen somit zu den größten Verbrauchern im kommunalen Bereich. Auf der anderen Seite produzieren Abwasserreinigungsanlagen energiereiche Rückstände wie Klärschlamm und Faulgas, welche in weiterführenden Prozessen energetisch genutzt werden können. Durch die richtige Kombination von Reinigungsprozessen, mit Technologien wie Klärschlammvergasung und Power-to-Gas, werden Synergien genutzt, um ein energetisch effizientes Gesamtsystem zu schaffen.

Ziel dieser Arbeit ist daher die Analyse von drei Integrationsvarianten von Power-to-Gas Anlagen in Abwasserreinigungsanlagen anhand von Massen-, Energie- und Exergiebilanzen. Zur Berechnung der Bilanzen der Gesamtsysteme wurden Simulationsmodelle in Matlab/Simulink auf Basis thermodynamischer Grundlagen erstellt. Die Eingabeparameter für die Simulink-Modelle stammen aus einem, am Lehrstuhl für Energieverbundtechnik entwickelten, Excel-Berechnungstool für statische und quasi-dynamische Massen- und Energiebilanzen von Abwasserreinigungsanlagen. Zum tieferen Verständnis der Gesamtsystemcharakteristika wurden Abwasserreinigungsanlagen unterschiedlicher Konfigurationen in Kombination mit Power-to-Gas untersucht. Mit Hilfe dieser Daten konnten Kennliniendiagramme erstellt werden, welche eine Abschätzung der produzierten und verbrauchten Stoff- und Energiemengen erlauben. Abgerundet wird die Arbeit, durch die graphische Darstellung der Ergebnisse als Flussdiagramme in STAN2.

ABSTRACT

Wastewater treatment is very energy intensive and accounts for a high share of total energy consumption of municipal consumers. On the other hand, wastewater treatment plants produce residues with a high energy content, which can be used in further processes. Using the right combination of waste water treatment plants, sludge gasifiers and Power-to-Gas plants it is possible to create synergies leading to energy efficient systems.

The aim of this thesis is the analysis of mass-, energy- and exergy balances of three different combinations of the integration of Power-to-Gas plants into wastewater treatment plants. Therefore, models based on thermodynamics were implemented in Matlab/Simulink. The input values for the models derive from an Excel tool for quasi-dynamic mass- and energy balances for waste water treatment plants developed at the chair of Energy Network Technology. For a deeper understanding of the system characteristics, the analysis was executed for a variety of configurations of the waste water treatment plants in combination with Power-to-Gas technology. Subsequently, diagrams for the estimation of the amount of produced substances and energy were established based on the analysis. The thesis is summed up by creating flow diagrams in STAN2 out the results of the model.

VORWORT

Besonderer Dank gilt meinen Eltern Karin und Karl, die mich jahrelang unterstützt und mir mein Studium ermöglicht haben. Ich danke meiner gesamten Familie. Sie hat stets an mich geglaubt und mich auf meinem Weg begleitet.

Ich bedanke mich aufrichtig bei meiner Freundin Lisa für ihre motivierenden Worte, kraftgebenden Momente und den ständigen Beistand.

Großer Dank gilt meinen Betreuern Frau DI. Mag. Kerstin Schopf und Herrn DI. Lukas Kriechbaum für die ausgezeichnete Betreuung, die konstruktiven Diskussionen und die tatkräftige Unterstützung zu jeder Uhrzeit.

INHALTSVERZEICHNIS

Nomenklatur	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	6
2 Aufgabenstellung.....	7
3 Theoretischer Hintergrund	8
3.1 Grundlagen Exergie.....	8
3.2 Grundlagen Power-to-Gas	11
3.2.1 Wasserelektrolyse	13
3.2.2 Methanisierung	17
3.2.3 Biologische Methanisierung.....	22
3.2.4 CO ₂ -Abtrennung	24
3.3 Grundlagen Abwasserreinigung	25
3.3.1 Klärschlammbehandlung.....	26
4 In Kläranlagen integrierte Power-to-Gas Anlagen	33
5 Energie-, Exergie-und Massenbilanzen der Koppelung von P2G- und Abwasserreinigungsanlagen.....	36
5.1 Berechnung der Massenbilanzen	40
5.1.1 Molbilanz der Elektrolyse.....	40
5.1.2 Molbilanz der Methanisierung.....	41
5.1.3 Massenbilanz der Kläranlage inklusive Faulturm.....	43
5.1.4 Berechnungsgrundlagen zur Simulation des Vergasers.....	43
Berechnung der Energiebilanzen.....	45
5.1.5 Energiebilanz der Elektrolyse	45
5.1.6 Energiebilanz der Methanisierung	46
5.1.7 Energiebilanz der Kläranlage inklusive Faulturm	49

Inhaltsverzeichnis

5.1.8	Energiebilanz des Vergasers.....	50
5.2	Berechnung der Exergiebilanzen	51
5.2.1	Exergiebilanz der Elektrolyse	51
5.2.2	Exergiebilanz der Methanisierung	53
5.2.3	Exergiebilanz der Kläranlage inklusive Faulturm	54
5.2.4	Exergiebilanz des Vergasers	55
6	Empirischer Teil	57
6.1	Grundlegendes zu den 3 Modellen.....	57
6.1.1	Variante Anaerob ohne Vergaser.....	57
6.1.2	Variante Anaerob mit Vergaser.....	58
6.1.3	Variante Aerob mit Vergaser.....	59
6.2	Erstellung der Simulation in Matlab/Simulink.....	60
6.3	Ergebnisse der Analyse	65
6.3.1	Anaerobe ARA mit Vergaser mit integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Anaerob mit Vergaser).....	65
6.3.2	Aerobe ARA mit Vergaser und integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Aerob mit Vergaser).....	70
6.3.3	Anaerobe Abwasserreinigung ohne Vergasung mit integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Anaerob ohne Vergaser	74
6.3.4	Direkter Vergleich der Varianten	78
7	Zusammenfassung	88
8	Ausblick.....	90
9	Anhang	91
10	Literaturverzeichnis	93

NOMENKLATUR

Abkürzungen

ARA	Abwasserreinigungsanlage
b	Exergiefunktion
CH ₄	Methanmolekül
CO	Kohlenmonoxidmolekül
CO ₂	Kohlenstoffdioxidmolekül
c _{p,i}	Wärmekapazität einer Komponente i
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf in mg/l
E	Energie in kJ
Ex	Exergie in kJ
e ⁻	Elektron
F	Faraday-Konstante C/mol
F _v	Massenfluss kg/h
ΔG	Gibbs-Energie in kJ/mol
ΔG _R ⁰	Gibbs-Reaktionsenergie in kJ/mol
H ₂	Wasserstoffmolekül
ΔH	Enthalpiedifferenz kJ/mol
h	Spezifische Enthalpie in kJ/mol
ΔH _R ⁰	Reaktionsenthalpie in kJ/mol
H ₂ O	Wassermolekül
H _u	Unterer Heizwert
κ	Isentropenexponent

Nomenklatur

k	Ludwig-Boltzmann-Konstante J/K
LW	Verloren Arbeit (Lost Work) in kJ
M	Massenstrom
MFR	Methane Formation Rate
$n_{i,0}$	Anfängliche Molzahl einer Komponente i
n_i	Molzahl einer Komponente i
O_2	Sauerstoffmolekül
Q	Wärme in kJ
p	Druck in Pascal
p_0	Umgebungsdruck in Pascal
ΔT	Temperaturdifferenz in K
T	Temperatur in K
T_0	Umgebungstemperatur in K
ΔS	Entropiedifferenz
S	Entropie J/K
s	Spezifische Entropie J/mol K
U_i	Umsatz einer Komponente i in mol
v	Stöchiometrischer Koeffizient
V_R	Reaktorvolumen
V_{rev}	Zellspannung V
W_s	Wellenarbeit in kJ
w	Wahrscheinlichkeit

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Darstellung der Verminderung der Energiequalität [4]	8
Abbildung 2: Darstellung des Vorgangs der Erhöhung der Entropie [5]	9
Abbildung 3: Schematische Darstellung des Power-to-Gas Prozesses [9]	12
Abbildung 4: Sankey Diagramm der Effizienz des PtG-Prozesses [9]	12
Abbildung 5: Reaktionen an der Anode und an der Kathode [11]	14
Abbildung 6: Darstellung der Elektrolysezellen a.) AEC b.) PEM c.) SOEC [12]	16
Abbildung 7: Überblick über Reaktorkonzepte und ihrer Tendenz zur Ausbildung von Hotspots [13]	18
Abbildung 8: Lurgi Prozess mit adiabater Festbettmethanisierung [14]	19
Abbildung 9: Schematische Darstellung des TREMP-Verfahrens [14]	20
Abbildung 10: Schematische Darstellung des Comflux-Verfahrens [14]	21
Abbildung 11: Schematische Darstellung der integrierten biologischen Methanisierung [9]	23
Abbildung 12: Schematische Darstellung der selektiven biologischen Methanisierung [9]	24
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Abwasserreinigungsanlage [18]	26
Abbildung 14: Verfahrensfliessbild einer Kläranlage mit simultan aerober Stabilisierung [22]	28
Abbildung 15: Verfahrensfliessbild einer Kläranlage mit simultan anaerober Stabilisierung [22]	29
Abbildung 16: Schematische Darstellung und Temperaturverlauf eines Gleichstromvergasers [35] ..	31
Abbildung 17: Darstellung der zwei Arten von Wirbelschichtvergäsern	32
Abbildung 18: Aufschlüsselung des Strombedarfs von Kläranalgen mit Faulung [39].....	33
Abbildung 19: Verfahrensfliessbild einer Integrierten Power-to-Gas Anlage [9]	35
Abbildung 20: Kontrollvolumen [45]	36
Abbildung 21: Kontrollvolumen der Elektrolyse	40
Abbildung 22: Kontrollvolumina der Methanisierung.....	42
Abbildung 23: Kontrollvolumen des Vergasers	44
Abbildung 24: Kontrollvolumen der Elektrolyse	45
Abbildung 25: Kontrollvolumen Methanisierung.....	46
Abbildung 26: Kontrollvolumen der Abwasserreinigungsanlage	49
Abbildung 27: Kontrollvolumen des Vergasers	50
Abbildung 28: Kontrollvolumen der Elektrolyse für die Exergiebilanz.....	51
Abbildung 29: Bilanzgebiet der Methanisierung für die Exergiebilanz	53
Abbildung 30: Kontrollvolumen der Abwasserreinigungsanlage für die Exergiebilanz	54
Abbildung 31: Kontrollvolumen des Vergasers für die Exergiebilanz	55
Abbildung 32: Variante Anaerob ohne Vergaser	58
Abbildung 33: Variante Anaerob mit Vergaser	59
Abbildung 34: Variante Aerob mit Vergaser	60

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 35: Darstellung eines Modelles in Simulink [54–59].....	61
Abbildung 36: Darstellung eines Submodelles.....	61
Abbildung 37: Heizwert von Klärschlämmen in Abhängigkeit von Asche und Wassergehalt [61]	63
Abbildung 38: Prozessfließbild für die Erstellung der Simulation	64
Abbildung 39: Massenflussdiagramm Variante Anaerob mit Vergaser	66
Abbildung 40: Energiebilanz Variante Anaerob mit Vergaser.....	67
Abbildung 41: Exergiebilanz Variante Anaerob mit Vergaser	69
Abbildung 42: Zusammensetzung des spez. Exergieverlustes der Variante Anaerob mit Vergaser.....	70
Abbildung 43: Massenbilanz Variante Aerob mit Vergaser	71
Abbildung 44: Energiebilanz Variante Aerob mit Vergaser.....	72
Abbildung 45: Exergiebilanz der Variante Aerob mit Vergaser.....	73
Abbildung 46: Zusammensetzung des spez. Exergieverlustes der Variante Aerob mit Vergaser.....	74
Abbildung 47: Massenbilanz Variante Anaerob ohne Vergaser.....	75
Abbildung 48: Energiebilanz Variante Anaerob ohne Vergaser.....	76
Abbildung 49: Exergiebilanz Variante Anaerob ohne Vergaser	77
Abbildung 50: Zusammensetzung des Exergieverlustes der Variante Anaerob ohne Vergaser.....	78
Abbildung 51: Vergleich der Gesamtexergieverluste.....	79
Abbildung 52: Vergleich der Gesamtmethanmenge.....	80
Abbildung 53: Vergleich der produzierten Sauerstoffmengen	81
Abbildung 54 : Vergleich des Strombedarfs.....	82
Abbildung 55: Vergleich der Abwärmeströme der Elektrolyse.....	83
Abbildung 56: Vergleich der Vergasungsabwärmern	84
Abbildung 57: Vergleich der Abwärme der Methanisierungen	85

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Qualitäten für verschiedene Formen der Energie	9
Tabelle 2: Vergleich von Elektrolysetechnologien [9]	16
Tabelle 3: Vergleich von verschiedenen Methanisierungskonzepten [10]	22
Tabelle 4: Praktische Projekte im Bereich Integration von Power-to-Gas [44]	34
Tabelle 5: Bewertung der Varianten	87
Tabelle 7: Ergebnisse der Simulation Teil 1.....	91
Tabelle 8: Ergebnisse der Simulation Teil 2.....	92

1 EINLEITUNG

Das rasante Wachstum der Weltwirtschaft zieht gleichzeitig eine dramatische Erhöhung des Energiebedarfs nach sich. [1] Im Augenblick steigt der Verbrauch an fossilen Brennstoffen mit der Verbesserung des Lebensstandards, mit der Industrialisierung der Entwicklungsländer und mit der wachsenden Weltbevölkerung, stark an. Klimawandel ist eines der größten Probleme des einundzwanzigsten Jahrhunderts und kommunale Kläranlagen können einen kleinen Teil zur Eindämmung dieses Problems beitragen. Abwasserreinigungsanlagen benötigen allein in Deutschland fast 4400 Gigawattstunden Strom pro Jahr, was ungefähr der Jahresleistung eines Kohlekraftwerks entspricht. Dadurch entstehen pro Jahr auch circa 3 Millionen Tonnen umweltschädliches Kohlendioxid. [2] Gleichzeitig bilden sich bei der Reinigung von Abwässern energiereiche Rückstände wie Klärschlämme und Faulgase. Diese Rückstände stellen die wichtigsten Anknüpfungspunkte für eine Integration von Anlagen dar, die in weiterer Folge dabei helfen können, die Effizienz von Kläranlagen zu verbessern. So kann zum Beispiel eine thermische Nutzung von Klärschlamm durch Vergasung stattfinden. Die dabei entstandene Abwärme ermöglicht die teilweise Deckung des Wärmebedarfs der Abwasserreinigungsanlage. Zusätzlich entsteht Synthesegas, welches eine Einbindung von Power-to-Gas ermöglicht, und durch Produktion von energiereichem Methan die Effizienz des Systems weiter steigert. Im Power-to-Gas Prozess wird nicht nur Methan gebildet, sondern auch Sauerstoff, welcher sich auszeichnet für den Einsatz im Belüftungssystem des Belebungsbeckens eignet und dessen Energieverbrauch senkt. Somit bieten sich Abwasserreinigungsanlagen als passende Einbindungsmöglichkeit für Power-to-Gas Systeme an, um Synergien aus beiden Systemen zu nutzen. Aufgrund der relativ neuen Idee sind Wissenschaftliche Arbeiten, welche sich der Untersuchung der Kombination von Abwasserreinigung und Power-to-Gas sind in Literatur nur spärlich vorhanden. [3]

Aus diesem Grund widmet sich diese Arbeit der Untersuchung einer solchen Kombination. Mit Hilfe von Matlab/Simulink werden Modelle erstellt, die Integration von Power-to-Gas in Abwasserreinigungsanlagen so gut wie möglich darstellen. Es werden unterschiedliche Integrationsvarianten, basierend auf ihren Massen, Energie und Exergieströmen, analysiert. Ziel ist es, anhand der simulierten und graphisch dargestellten Datensätze, eine Abschätzung zu ermöglichen, ob und wann eine solche Integration Sinn macht und welche Art von Gesamtsystem die beste Lösung darstellt.

2 AUFGABENSTELLUNG

Kläranalgen besitzen einen hohen Wärme- und Energiebedarf und produzieren energiereiche Rückstände. Die Einbindung von Power-to-Gas und/oder Klärschlammvergasung kann zu effizienten Energieverbunden kommunaler Kläranlagen führen. Allerdings bedarf es hier vorerst einer theoretischen Analyse der möglichen Integrationsvarianten. Diese Arbeit widmet sich diesem Thema und vermittelt im ersten Teil, das dazu nötige Grundlagenwissen. Danach wird auf die Berechnungsmethoden und die Modellerstellung in Matlab/Simulink eingegangen bevor im letzten Teil die Ergebnisse, anhand von Diagrammen und Graphen, diskutiert werden.

Folgende Aufgaben werden im Rahmen dieser Masterarbeit bearbeitet:

- **Schriftliche Zusammenfassung der durchgeführten Literaturstudie zum Thema Exergie und exergetische Analyse von Power-to-Gas-Anlagen und deren Integration in kommunale Abwasserreinigungsanlagen:** An dieser Stelle soll ein Überblick über die vorhandenen Prozessschritte einer Power-to-Gas Anlage und deren Schnittpunkte zu kommunalen Abwasserreinigungsanlagen geschaffen werden. Zusätzlich soll die das Thema Exergie bearbeitet werden.
- **Entwicklung eines Matlab/Simulink Modells zur Ermittlung von Massen-, Energie- und Exergiebilanzen von in Abwasserbehandlungsanlagen integrierten Power-to-Gas Anlagen**
- **Analyse von drei verschiedenen Integrationsvarianten**
- **Darstellung der Massen-, Energie-, und Exergiebilanzen der drei Integrationsvarianten:** Hier soll die Power-to-Gas Anlage in das System Abwasserreinigungsanlage integriert werden. Dabei sollen mit Hilfe von Energie-, Exergie- und Massenbilanz unterschiedliche ARA-Varianten betrachtet werden und in Form eines Flussbildes dargestellt werden. Das ganze System soll als Modell in Matlab/Simulink implementiert werden.
- **Erstellung einer schriftlichen Dokumentation**

3 THEORETISCHER HINTERGRUND

In diesem Kapitel werden Grundlagen, welche notwendig sind, um diese Arbeit zu verstehen, vermittelt. Der erste Teil wird eine kurze Einführung in die Grundlagen der zugehörigen Einzelbereiche - Exergiebilanzierung, Power-to-Gas-Anlagen, und Abwasserbehandlungsanlagen - gegeben. Der darauffolgende Teil befasst sich mit dem Gesamtsystem von in Kläranlagen integrierten Power-to-Gas Anlagen und zeigt die wichtigsten Gründe auf, warum solch ein System näher betrachtet werden sollte.

3.1 Grundlagen Exergie

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Energie weder gebildet noch vernichtet werden kann, sondern nur in andere Formen umgewandelt. Diese Umwandlung geht einher mit der Verringerung der Qualität der Energie. Örtlich kann die Energiequalität, auf Kosten der Qualität an einer anderen Stelle im System, zunehmen. Im gesamten System muss die Qualität jedoch abnehmen. In nachfolgender Abbildung ist dargestellt, wie sich die Qualität der Energie, beim Durchgang durch ein System, abnimmt.

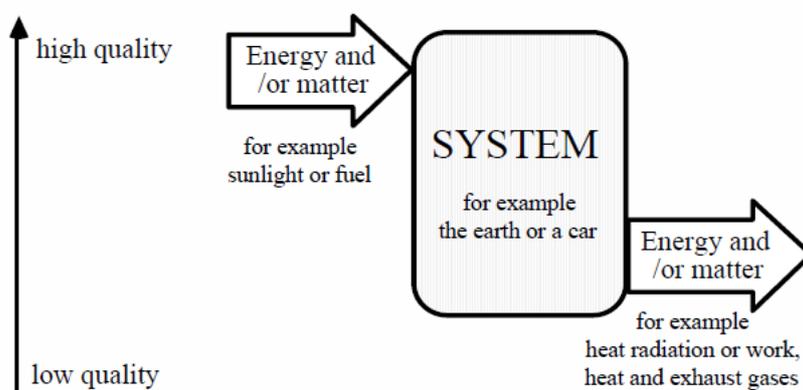


Abbildung 1: Darstellung der Verminderung der Energiequalität [4]

Energie und Materie dienen nur als Transportmittel für Qualität und es ist genau diese Qualität die, bei der Umwandlung in eine andere Energieform, verbraucht wird. Mit diesem Blickwinkel auf Energieströme wird verständlich, dass es nicht die Energie ist die erzeugt oder verbraucht wird, sondern nur deren Qualität. Also kann gesagt werden, dass eine Abnahme der Qualität eine Zunahme der Entropie und Unordnung ist. Die Qualitäten für unterschiedliche Arten von Energie sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1: Qualitäten für verschiedene Formen der Energie

	Form of energy	Quality index (Percentage of exergy)
Extra superior	Potential energy ^a	100
	Kinetic energy ^b	100
	Electrical energy	100
Superior	Chemical energy ^c	about 100 ²
	Nuclear energy ^d	95 ²
	Sunlight	93 ²
	Hot steam	60
	District heating	30
Inferior	Waste heat	5
Valueless	Heat radiation from the earth	0

^a e.g. highly situated water resources

^b e.g. waterfalls

^c e.g. oil, coal, gas or peat

^d e.g. the energy in nuclear fuel

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik besagt, dass Energieumwandlung immer nur von einem thermodynamisch unwahrscheinlichen Zustand zu einem thermodynamisch wahrscheinlicheren Zustand stattfinden kann. [4] Dieser Vorgang wird in der statistischen Physik als Erhöhung der Entropie bezeichnet und kann wie folgt laut Ludwig Boltzmann angeschrieben werden:

$$S_1 - S_2 = k * \ln \frac{w_2}{w_1} \quad (3-1)$$

Das S steht hier für die Entropie, das k mit der Einheit J/K für die Ludwig Boltzmann Konstante und das w für die Wahrscheinlichkeit des beobachteten Zustandes. Beschrieben wird mit der Gleichung in nachfolgender Abbildung dargestellter Vorgang:

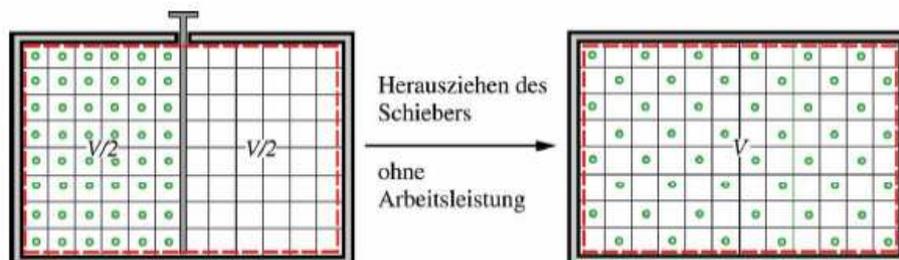


Abbildung 2: Darstellung des Vorgangs der Erhöhung der Entropie [5]

Durch Herausziehen des Schiebers bewegen sich die Teilchen von einem thermodynamisch unwahrscheinlichen Zustand (alle Teilchen geordnet auf einer Seite) zu einem thermodynamisch wahrscheinlicheren Zustand (alle Teilchen ungeordnet in beiden Bereichen). Das Teilchensystem ist in einen Zustand größerer Entropie oder größerer Unordnung übergegangen, welcher sich von alleine nicht wieder rückgängig machen lässt. [5]

Jede Umwandlung von Energie die mit endlicher Geschwindigkeit durchgeführt wird führt unweigerlich zu einer Erhöhung der Entropie. Die Entropieproduktion steigt mit der Geschwindigkeit der Umwandlung. Nur eine unendlich langsame Umwandlung zieht keine Erhöhung der Entropie nach sich. Dies wird auch als reversibler Vorgang bezeichnet und kann nur in der Theorie stattfinden. Reale Vorgänge sind immer irreversibel und gehen mit Energieverlust einher. Das Exergiekonzept wurde entwickelt, um die Frage zu klären, wie diese Entropiezunahme oder der Mangel an Energiequalität gemessen werden soll. Folglich ist Exergie ein Maß dafür, wie weit ein System vom Gleichgewichtszustand mit seiner Umgebung entfernt hat. Die Exergie eines Systems E kann allgemein angeschrieben werden als:

$$E = T_o * (S_{eq}^{tot} - S^{tot}) \quad (3-2)$$

Wobei T_o die Umgebungstemperatur, S_{eq}^{tot} die Entropie des Gesamtsystems im Gleichgewicht mit seiner Umwelt darstellt. S^{tot} beschreibt den Zustand des Gesamtsystems, welches nicht im Gleichgewicht mit seiner Umgebung ist. Diese Gleichung zeigt deutlich, dass die Exergie zunimmt, wenn die Differenz der Entropien der beiden Systemzustände zunimmt. Weichen die Zustände der Systeme nicht voneinander ab, so ist die Exergie gleich Null. [4]

Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts war Exergie unter dem Namen „Verfügbarkeit“ bekannt und fand hauptsächlich in der Sprache der Ingenieure für Dampfmaschinen gebrauch. Schon damals wussten sie, dass nur ein Teil des Energieinhaltes des Dampfes in Arbeit umgewandelt werden konnte. Später im Jahre 1953 verwendete Professor Zoran Rant das erste Mal das Wort „Exergie“. Dieses neue Wort stellte er aus den griechischen Wörtern „ex“, was so viel bedeutet wie „aus“ oder „heraus“, und dem Wort „erg“, was von dem Begriff „ergon“ stammt und „Arbeit“ bedeutet, zusammen. Also ist Exergie der Anteil der Energie der „herausgenommen“ werden kann, um Arbeit zu erzeugen. [6]

Sadi Carnot entdeckte das Naturgesetz welches besagt, dass ein Maximum an gewinnbarer Arbeit aus einem Wärmereservoir existiert, welches selbst von einer technisch perfekten Dampfmaschine nicht überschritten werden kann. Dieses Gesetz wird durch den Carnot Wirkungsgrad beschrieben:

$$\eta_{th,Carnot} = \left(1 - \frac{T_u}{T_1}\right) * Q_1 \quad (3-3)$$

Im Zusammenhang mit dieser Gleichung wird auch von der Exergie der Wärme gesprochen und Gleichung beschreibt die maximale Gewinnbare Arbeit bei einer Umgebungstemperatur von T_u aus einem Wärmereservoir Q mit der Temperatur T_1 . [7] Dieses Maximum ist nicht technischen Ursprungs sondern ist ein Naturgesetz, welches für alle Kraft-Wärmeprozesse gilt. Energie beinhaltet Exergie unter der unumgänglichen Bedingung, dass die Energie nicht im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung ist. Während der Auslegung von Anlagen und Maschinen stellt sich die zentrale Frage wie hoch die maximale gewinnbare Arbeit ist und wo und in welcher Höhe die Differenz zwischen tatsächlich gewinnbarer Arbeit und maximal gewinnbarer Arbeit verloren geht. Die exergetische Betrachtung eines Systems, welche auch Exergieanalyse genannt wird, bietet die Möglichkeit die beiden Fragen zu beantworten. [8] Die nachfolgende Formel beschreibt allgemein den Exergiestrom eines technischen Systems:

$$\dot{E} = \left(1 - \frac{T_u}{T_1}\right) * \dot{Q}_1 + \dot{m} * (h_1 - h_u - T_u * (s_1 - s_u) + \frac{1}{2} * c_1^2 + g * z_1) \quad (3-4)$$

Der Teil des Carnot Wirkungsgrades in der Formel beschreibt die Exergie des Wärmestroms. Im zweiten Teil der Formel ist die Exergie des Stoffstromes enthalten. Hier steht h für die Enthalpie des Stoffstroms und s für die Entropie. Im letzten Teil der Formel sind die kinetische und potentielle Exergie des Stromes enthalten. Das c steht hier für die Fließgeschwindigkeit, z für die geodätische Höhe und g ist die Gravitationskonstante. Anhand dieser Gleichung wird auch verdeutlicht, dass die mitgeführte kinetische und potentielle Energie demnach reine Exergie ist. [5]

3.2 Grundlagen Power-to-Gas

Die effiziente Speicherung von Energie stellt weltweit immer noch große Probleme dar. Power-to-Gas (PtG) ist eine Technologie, welche dieses Problem lösen könnte. Der PtG-Prozess verbindet das Stromnetz mit dem Gasnetz, indem Überschussstrom in einem zweistufigen Prozess in Erdgas umgewandelt und eingespeist wird. Im ersten Schritt wird mit Überschussstrom aus dem Energienetz, durch Elektrolyse, Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Dieser Wasserstoff wird im zweiten Schritt mit CO oder CO₂ aus einer externen Kohlenstoffquelle zu CH₄ methanisiert. Das entstandene Methan kann dann in das Erdgasnetz eingespeist, in Gasspeichern gelagert oder in weiterführenden Prozessen zu chemischen

Produkten oder Treibstoffen verarbeitet werden. In Abbildung 3 ist der PtG-Prozess dargestellt. [9]

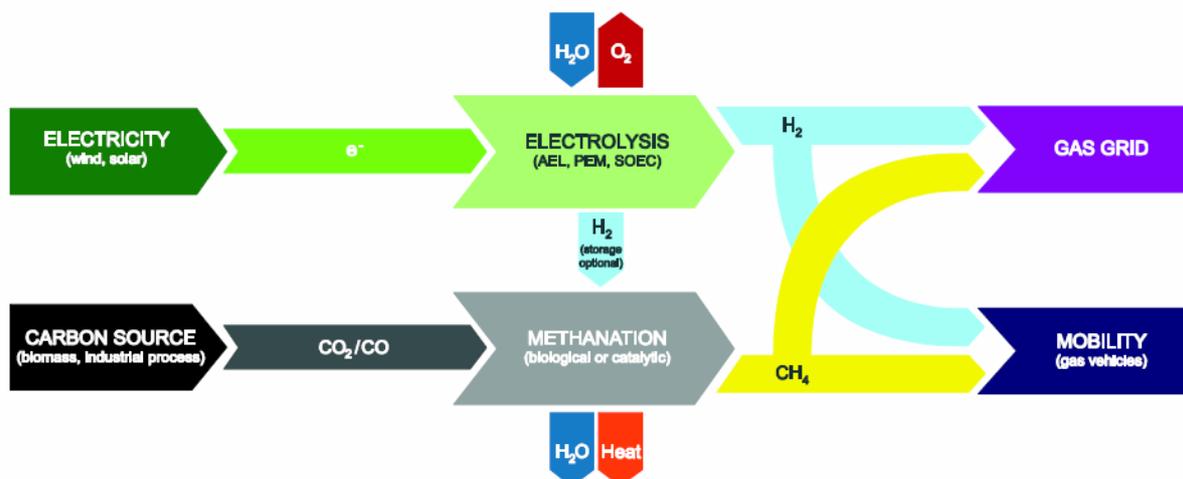


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Power-to-Gas Prozesses [9]

Der Power-to-Gas Prozess bringt, wie jeder andere technische Prozess, Energieverluste mit sich. Durch die Umwandlung von elektrischer Energie in chemische gespeicherte Energie wird Abwärme, welche exergetische minderwertiger ist, erzeugt. Aus diesem Grund ist die direkte Nutzung elektrischer Energie zu bevorzugen. Aufgrund der ausgelasteten Netzinfrastruktur und den Problemen im effizienten Energiemanagement ist dies nicht immer möglich, weshalb Energieverluste von Speichertechnologien in Kauf genommen werden müssen. [10]

Konventionell erhältliche Elektrolysesysteme liefern Wasserstoff bei 25 bar mit einem elektrischen Wirkungsgrad von ungefähr 70%. Der Methanisierungsreaktor arbeitet bei 20 bar mit einem Wirkungsgrad von ca. 78%. Das verwendete CO₂ aus der Kohlenstoffquelle befindet sich unter einem Druck von 20 bar. [10] In Abbildung 4 ist ein Sankey Diagramm dargestellt, welches die Verluste und Wirkungsgrade veranschaulicht.

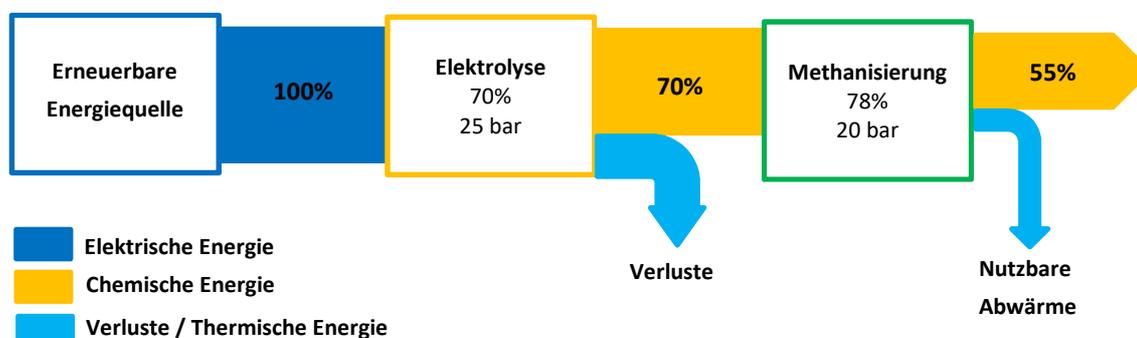


Abbildung 4: Sankey Diagramm der Effizienz des PtG-Prozesses [9]

In Anbetracht von Abbildung 4 wird nun deutlich, dass die Elektrolyse von Wasser und die nutzbare Abwärme Verbesserungspotentiale des Wirkungsgrades bergen. Pro Mol CO₂ oder CO werden in der Methanisierung 165,0 kJ oder 206,2 kJ Abwärme erzeugt, was zu einer Gastemperatur von 300°C- 700°C führt. Zur Einspeisung ins Erdgasnetz muss dieses Gas zuerst gekühlt werden. Die Abwärme kann verwendet werden, um den Gesamtwirkungsgrad eines PtG-Prozesses oder eines integrierten Systems zu verbessern. Ein weiteres Beispiel ist hier die Nutzung der Abwärme aus der Methanisierung zur Dampferzeugung und dessen Verwendung in einem Dampfprozess. Die Abwärme aus der Elektrolyse besitzt nur ein sehr niedriges Temperaturniveau ($T < 100^\circ\text{C}$) und kann nur für Niedrigtemperaturanwendungen eingesetzt werden. Eine Möglichkeit ist die Beheizung der PtG Infrastruktur. [9]

Im PtG- Prozess fallen zusätzlich noch 8 kg O₂ pro kg H₂ an. Falls der Sauerstoff nicht vor Ort verwendet werden kann, wird er verflüssigt und weitervermarktet. Jedoch verursacht eine solche Verflüssigung zusätzliche Kosten. [9]

3.2.1 Wasserelektrolyse

Die Elektrolyse von Wasser ist der erste Prozessschritt einer PtG-Anlage und ist schon seit mehr als 200 Jahren bekannt. Dazu wird durch Anlegen einer Spannung eine elektrochemische Reaktion in Gang gesetzt, die Wasser in seine Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Die Anforderung an die Wasserelektrolyse bezüglich PtG-Anlagen ist eine hohe Betriebsflexibilität, große Teillastbereiche mit hoher Effizienz und eine hohe Gasreinheit. Zusätzlich werden ein kompaktes Design, hohe Leistungsdichten, große Produktionskapazitäten und niedrige Investitions- und Betriebskosten gefordert. Um diese Anforderungen zu erfüllen ist, trotz der schon sehr fortschrittlichen Technologie, noch großer Forschungsbedarf vorhanden. [10]

3.2.1.1 Chemische Grundlagen

Die grundlegenden Gleichungen für die Elektrolyse werden zuerst in Abbildung 5 grafisch dargestellt und danach erklärt [9]:

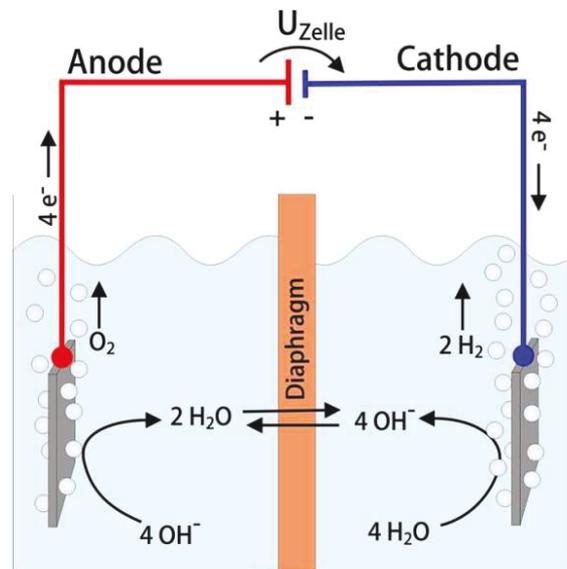
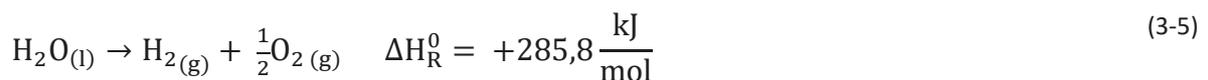


Abbildung 5: Reaktionen an der Anode und an der Kathode [11]

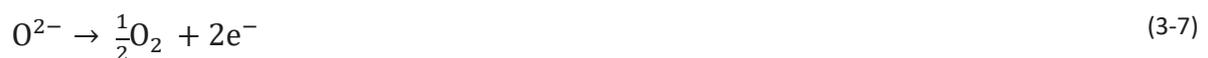
- Gesamt Reaktion



- Kathodische Reaktion:



- Anodische Reaktion:



Die gesamte Energie, welche nötig ist um Wasser in seine Bestandteile zu zerlegen kann mit der Gibbs'schen Gleichung der freien Enthalpie berechnet werden:

$$\Delta H(T) = \Delta G(T) + T\Delta S(T) \quad (3-8)$$

Im Fall der Elektrolyse stellt $\Delta G(T)$ die Menge der benötigten elektrischen Energie und $T\Delta S(T)$ die benötigte Wärme dar. Unter Standardbedingungen von 1 bar und 298 K ergibt die Änderung der freien Gibbs-Energie 237,22 kJ/mol.

Um die Elektrolyse zu starten ist eine gewisse Zellspannung nötig welche sich aus nachfolgender Gleichung berechnen lässt. Dies geschieht wieder mit Hilfe der freien Gibbs-Energie:

$$V_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{nF} = 1,23 \text{ V} \quad (3-9)$$

V_{rev} ist somit die benötigte Zellspannung, n die Anzahl der transportierten Elektronen und F die Faraday-Konstante mit $F = 96,487 \text{ C/mol}$. [10]

Grundsätzlich kann für Wasserelektrolysen angenommen werden, dass hohe Temperaturen positiven Einfluss und hohe Drücke negativen Einfluss nehmen.[9].

3.2.1.2 *Elektrolysetechnologien*

Grundsätzlich werden im PtG-Prozess die alkalische Elektrolyse (AEC), PEM-Elektrolyse und die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC) verwendet [9]

- a.) Die Alkalische Elektrolysezelle (AEC) (Abbildung 6-a) besteht aus einem mit einer ionendurchlässigen Membran getrennten Kathoden- und Anodenraum, die jeweils mit einem flüssigen Elektrolyten gefüllt sind. Zusätzlich sind zwei Gasabscheider am Gehäuse angebracht. Die als Vorbleche verarbeiteten Elektroden sind mit einer Bipolarplatte zur Abtrennung von Elektrolysezellen mit mehreren Kompartimenten.[12]
- b.) Die PEM-Elektrolyse (Abbildung 6-b) arbeitet mit einer protonenleitenden Membran, durch welche die beiden Zellkompartimente getrennt werden und welche gleichzeitig als Elektrolyt dient. Im Fall der PEM-Elektrolyse sind die Elektroden und die Membran nicht örtlich voneinander getrennt, sondern werden direkt aneinander aufgebracht und bilden somit die sogenannte MEA (Membrane Electrolyte Assembly). Zusätzlich werden zwischen MEA und Bipolarplatten Flow-Fields eingebracht, um die Elektrolyten so gut wie möglich in Kontakt mit der Anode bzw. der Kathode zu bringen. [12]
- c.) Die SOEC-Elektrolyse (Abbildung 6-c) befindet sich noch in der Laborphase. Als Elektrolyt wird eine dünne und dichte Festoxidschicht verwendet, welche bei höheren Temperaturen leitfähig wird. An beiden Seiten des Elektrolyten sind poröse Elektroden angebracht. [10]

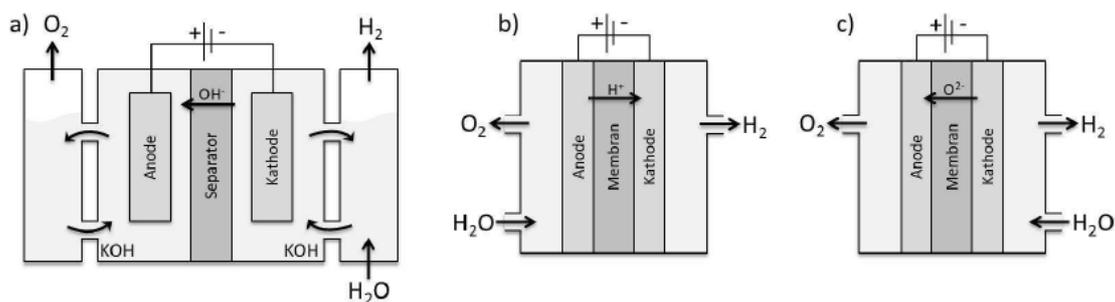


Abbildung 6: Darstellung der Elektrolysezellen a.) AEC b.) PEM c.) SOEC [12]

Tabelle 2: Vergleich von Elektrolysetechnologien [9]

	AEC	PEM	SOEC
Entwicklungsstand	kommerziell	kommerziell	Laborphase
H₂ Produktion in m³/h	<730	bis zu 450	-
Elektrolyt	alkalische Lösung	feste Polymembran	ZrO ₂ Keramik mit Y ₂ O ₃ Dotierung
Ladungsträger	OH ⁻	H ⁺ / H ₃ O ⁺	O ²⁻
Zelltemperatur in °C	40-90	20-100	800-1000
Zellspannung in V	1,8-2,4	1,8-2,2	0,91-1,3
Stromverbrauch in kWh/m³ H₂	4,5-7	4,5-7,5	-
Stromverbrauch (zukünftig) in kWh/m³ H₂	4,3-5,7	4,1-4,8	-
Kaltstartzeit	Minuten- Stunden	Sekunden-Minuten	
Vorteile	Vorhanden in großen Größen, Kosten, Lebensdauer	Keine korrosiven Substanzen, hohe Stromdichten, hohe Drücke >100bar	Hohe elektrische Effizienz, Abwärmenutzung möglich
Nachteile	Geringe Stromdichte, Wartungskosten (hoch korrosiv)	teuer, schnelle Zersetzung	Begrenzte Langzeit-Stabilität, nicht geeignet für fluktuierende Systeme

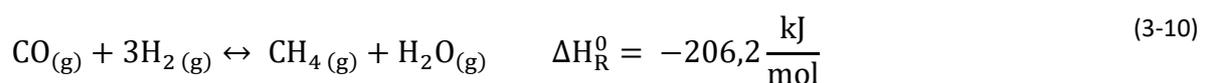
Transienter Betrieb	Möglich, aber mit Problemen, Überlast möglich, bis zu 20% Lastreduktion möglich	Besser als AEL, Teil- und Überlastbetrieb möglich	nicht gut geeignet
Erneuerung	8-12 Jahre	-	-
Lebensdauer	bis zu 30 Jahren	5 Jahre	-

3.2.2 Methanisierung

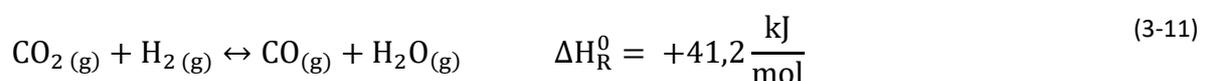
Der Prozess der Methanisierung von Synthesegas wird bereits seit mehr als 100 Jahren untersucht und entwickelt und stellt den zweiten Prozessschritt in PtG-Anlagen dar. Methan ist ein essentieller Energieträger mit hoher Wichtigkeit für den Industrie-, Energie- und Transportsektor. Ein Großteil des industriell verwendeten Methans wird aus fossilen Rohstoffen gewonnen und trägt maßgeblich zum Klimawandel bei, was zu hohen Forschungsausgaben in der Untersuchung von katalytischen und biologischen Methanisierungsprozessen führt. [13]

3.2.2.1 Chemische Grundlagen der Methanisierung

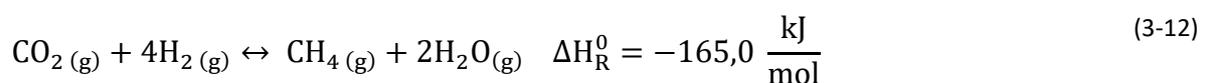
Die Synthese von Methan oder SNG (Substitute Natural Gas) ist ein thermochemischer Prozess und besteht aus zwei simultan ablaufenden Reaktionen. Einerseits besteht die Synthese aus der exothermen Sabatier Reaktion



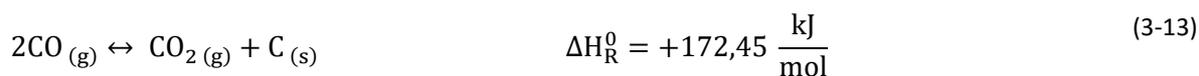
und andererseits aus der endothermen Wassergas- Shift-Reaktion:



Die Kombination beider Reaktionsgleichungen ergibt für die Methanisierung von Kohlendioxid und Wasserstoff zu Methan und Wasser folgende Gleichung:



Die Reaktionsenthalpien sind angegeben für 25°C und Umgebungsdruck. Das Problem bei diesen Reaktionen ist, dass die Sabatier Reaktion eine Summenreaktion ist die aus einer großen Anzahl an Einzelreaktionen zusammengesetzt ist, deren Mechanismen nicht vollständig geklärt sind. [13] Alle drei Reaktionen sind Gleichgewichtsreaktionen und sind sehr stark durch Druck und Temperatur beeinflussbar. [10] Nicht zu vernachlässigen bei der Auslegung der Reaktionsparameter für die Methanisierung ist das Boudouard-Gleichgewicht. Werden die Parameter ungünstig gewählt so kann diese Reaktion zur Ablagerung von Kohlenstoff auf dem Katalysator führen und folglich zu dessen Deaktivierung.



Es kann daher aus thermodynamische Sicht geschlossen werden, dass die Methanisierung bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken bevorzugt abläuft [14].

3.2.2.2 Reaktorkonzepte und Methanisierungsverfahren

Eine große Herausforderung stellt die Temperaturregulierung von Methanisierungsreaktoren, aufgrund der stark exothermen Reaktion dar. Dies führte zur Entwicklung von vielen unterschiedlichen Reaktortypen. In Abbildung 7 ist eine Übersicht aller gängigen Reaktortypen und ihrer Tendenz zur Ausbildung von Hotspots dargestellt:

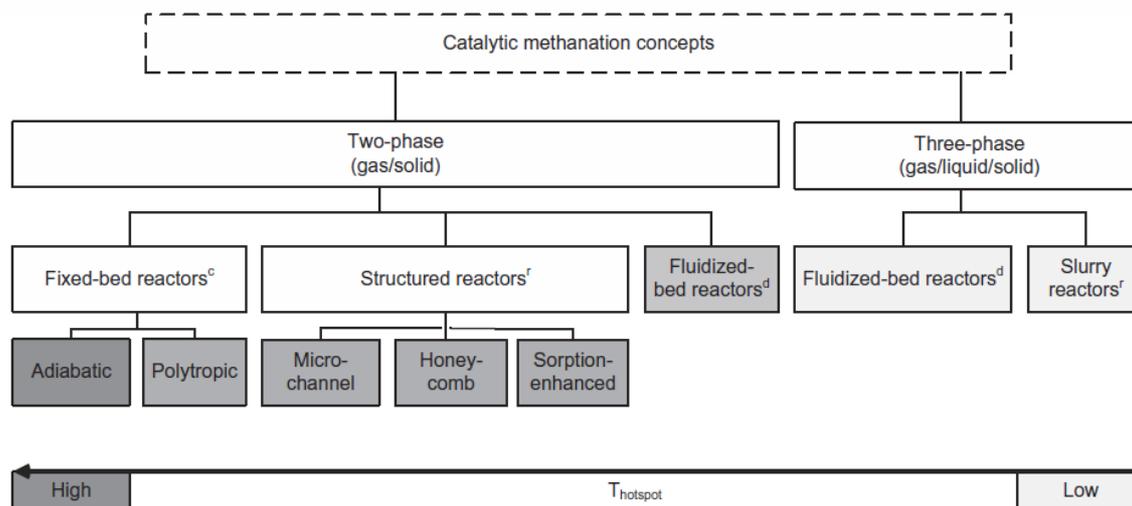


Abbildung 7: Überblick über Reaktorkonzepte und ihrer Tendenz zur Ausbildung von Hotspots [13]

Festbettreaktoren sind mit einem pelletförmigen Katalysator gefüllt. Dabei wird versucht ein möglichst homogenes Katalysatorbett herzustellen, da die Methanisierung bei hohen

Temperaturen stattfindet und somit die Bildung von Hotspots eintreten kann. [10] Zur Beherrschung dieses Problems werden Festbettreaktoren zusätzlich in Kaskaden mit zwischen geschalteter Wärmeabfuhr und Gasrückführung geschaltet [15]. Weitere Nachteile dieser Reaktoren sind der hohe Druckverlust im Katalysatorbett und Bildung von Hotspots. Diese Nachteile trugen maßgeblich zur Entwicklung von Reaktoren mit strukturiertem Festbett bei, da diese einen besseren Wärmetransport und geringere Druckverluste liefern.

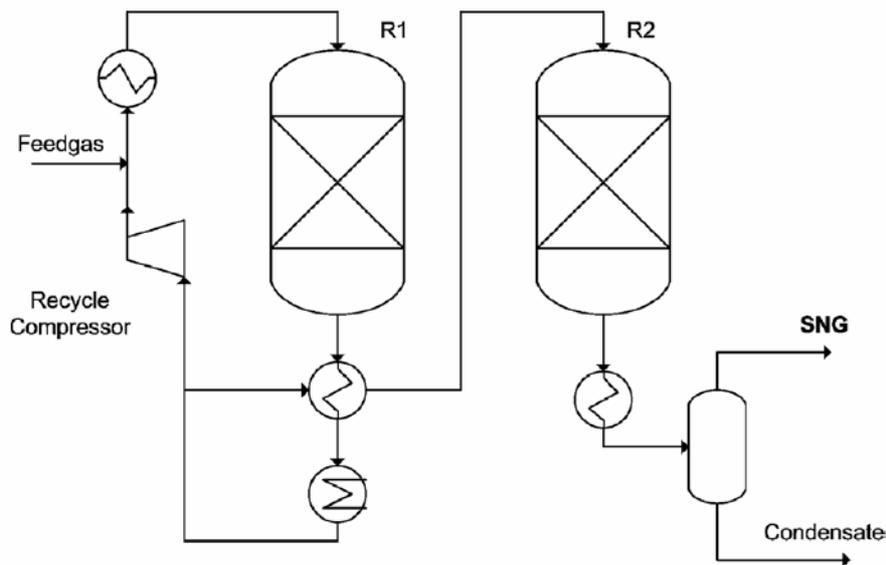


Abbildung 8: Lurgi Prozess mit adiabater Festbettmethanisierung [14]

Einen kommerziell erhältlichen Prozess stellt der Lurgi Prozess dar (siehe Abbildung 7). Dieser Prozess wurde in den 1930er Jahren von Lurgi entwickelt und besitzt eine Methanisierungseinheit, bestehend aus zwei adiabatischen Festbettreaktoren mit internem Gasrecycling. Die Versuchsanlage in Sasolburg verwendete für die Methanisierung Synthesegas aus einem Seitenstrom einer Fischer-Tropsch Synthese. [14]

Ein weiteres kommerziell genutztes und von der dänischen Firma Haldor Topsøe entwickeltes Verfahren ist das sogenannte TREMP- Verfahren, welches aus drei aneinandergereihten adiabaten Festbettreaktoren mit Zwischenkühlung und interner Gasrückführung besteht (siehe Abbildung 9). Die von den Zwischenkühlern abgeführte Reaktionswärme wird hauptsächlich zur Hochdruckdampferzeugung verwendet. [15] Aus diesem Grund wurde dem Verfahren der Name TREMP gegeben, welcher eine Abkürzung für Topsøe's Recycle Energy efficient Methanation Process ist. Die Betriebstemperaturen in diesem Prozess reichen von 250 bis 700°C und Drücken von bis zu 30 bar. Ein großer Vorteil des TREMP-Verfahrens ist,

dass auf Erfahrung von mehreren tausend absolvierten Betriebsstunden zurückgegriffen werden kann. [14]

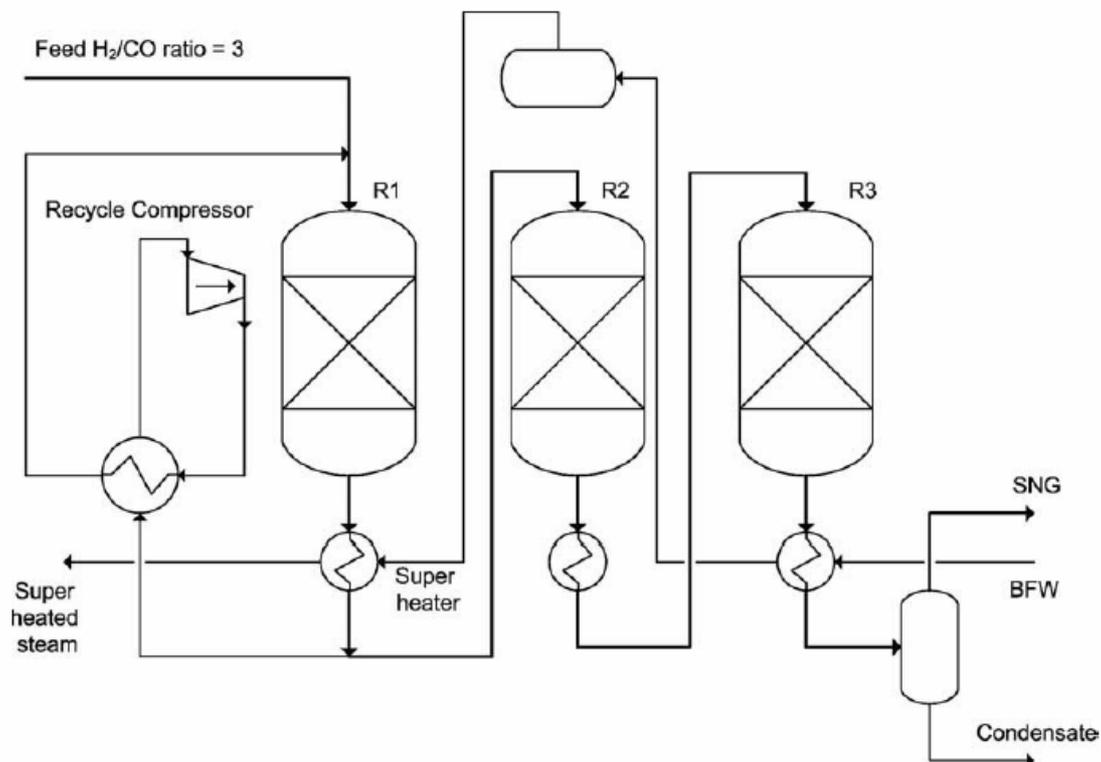


Abbildung 9: Schematische Darstellung des TREMP-Verfahrens [14]

Es besteht auch die Möglichkeit einen Wirbelschichtreaktor für die Methanisierung zu nutzen. Diese zeichnen sich besonders durch gute Wärmeabfuhr und einen folglich geringeren Temperaturgradienten aus. Das bringt auch mit sich, dass keine Reaktorkaskaden benötigt werden und der Wirbelschichtreaktor als einzelner Reaktor betrieben werden kann. Nachteilig wirkt sich die Wirbelschicht allerdings auf den Katalysator aus, welcher durch starke Bewegungen hoher mechanischer Belastung ausgesetzt ist. Dies wirkt sich zusätzlich auf das Reaktorgehäuse aus, welches, durch den sich bewegenden Katalysator, erodiert. Daraus folgen eine verkürzte Lebensdauer des Reaktors und ein hoher Katalysatorverbrauch. [13]

Als Beispiel für ein Wirbelschichtverfahren dient das ehemals kommerzielle Comflux-Verfahren (Abbildung 10), welches, gleich wie das TREMP-Verfahren, mehrere tausend absolvierte Betriebsstunden an Erfahrung liefert und somit eine gute Alternative darstellt. Zusätzlich kann mit einem vergleichsweise technischen Aufwand eine solche Anlage realisiert werden. [15] Kosteneinsparung von bis zu 10% in der kommerziellen Anlage konnten

durch die Einsparung eines Shift-Gasreaktors, welcher für das Comflux-Verfahren nicht benötigt wird, und eines Kompressors zur Recycling des Produktgases erreicht werden. [14]

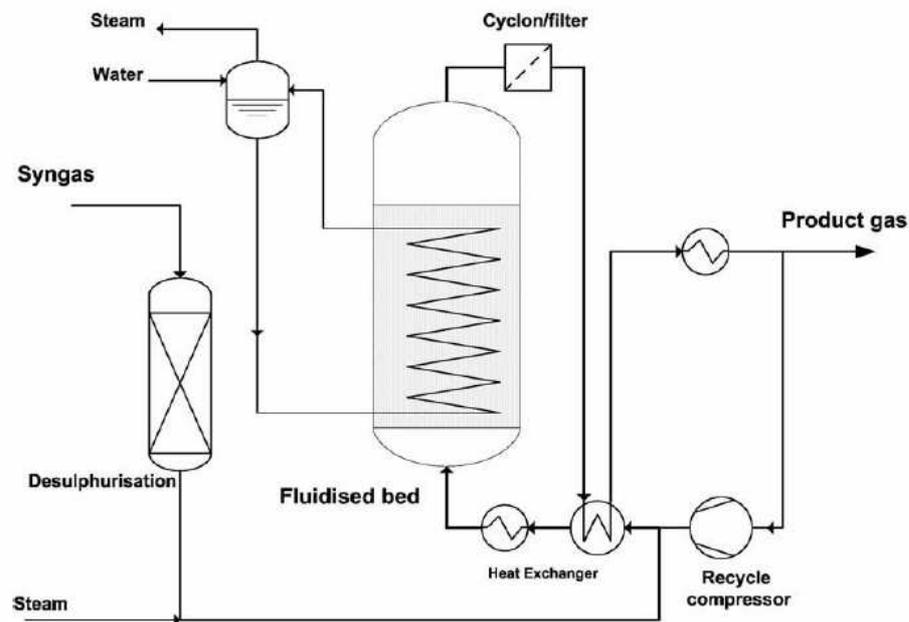


Abbildung 10: Schematische Darstellung des Comflux-Verfahrens [14]

Die dritte Variante sind Dreiphasenreaktoren, welche als Blasensäulen ausgeführt sind. Dieses System besteht aus einem gasförmigen Eduktstrom, einem festen Katalysator und einem flüssigen Medium mit hoher Wärmekapazität. Aufgrund dieser flüssigen Phase kann die aus der Methanisierungsreaktion entstehende Wärme gut abtransportiert und ein isothermes Temperaturprofil im Reaktor erreicht werden. Der größte Nachteil dieser Art von Reaktoren ist ein erhöhter Transportwiderstand, der durch die flüssige Phase eingebracht wird und die Reaktion zwischen Gas und Katalysator negativ beeinflussen kann. Zusätzlich stellt die Zersetzung und Verdampfung der Wärmetransportflüssigkeit ein Problem dar. [10, 13] In Tabelle 3 sind die gängigsten Reaktortypen noch einmal zusammengefasst, um deren wichtigste Eigenschaften vergleichen zu können.

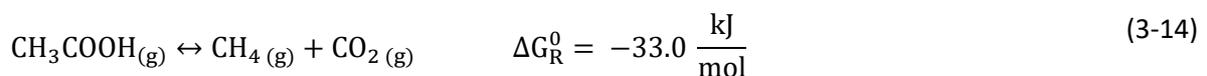
Tabelle 3: Vergleich von verschiedenen Methanisierungskonzepten [10]

Konzept	Chemische Methanisierung			Biologische Methanisierung
	Festbett	Wirbelschicht	Blasensäule	
Wärmefreisetzung	sehr schlecht	gut	sehr gut	sehr gut (kein Thema)
Temperaturkontrolle	sehr schlecht	durchschnittlich	sehr gut	sehr gut (kein Problem)
Durchsatz	durchschnittlich	sehr gut	sehr schlecht	sehr schlecht
Kinetik	gut	gut	gut	durchschnittlich
Betriebsflexibilität	durchschnittlich	sehr schlecht	durchschnittlich	sehr schlecht
Katalysatorabnutzung	gut	sehr schlecht	gut	sehr gut (kein Problem)

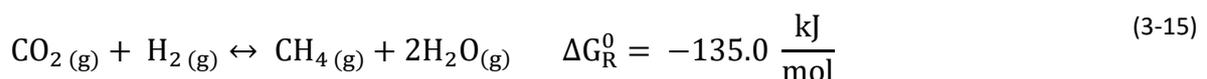
3.2.3 Biologische Methanisierung

Die biologische Methanisierung stellt eine weitere Option für einen PtG- Prozess dar und wird in Zukunft immer mehr an Wichtigkeit gewinnen. Die Vorteile dieser Art der Methanisierung sind die moderaten Betriebstemperaturen (30-60°C) unter Atmosphärendruck und eine hohe Toleranz gegenüber Verunreinigungen. Auf der anderen Seite stellt die Transportlimitierung der Reaktanten zur Phasengrenze, im Dreiphasensystem des Faulturms, einen Nachteil dar. [10] Die im Reaktor stattfindende biologische Methanisierung besteht aus zwei parallel ablaufenden Reaktionen:

Acetoklastische Methanogenese:



Hydrogenotrophen Methanogenese



Eine Möglichkeit zur Berechnung der produzierten Methanmenge ist die MFR (Methan Formation Rate) [9]:

$$\text{MFR} [h^{-1}] = \frac{F_{V,CH_4,out} - F_{V,CH_4,in}}{V_R} \quad (3-16)$$

Die Methanisierungsreaktion findet grundsätzlich in einer wässrigen Lösung, in welcher die Bakterien vorliegen, statt und wird deshalb in kontinuierlichen Rührkesseln untersucht. Zur biologischen Methanisierung stehen grundsätzlich zwei Prozessvarianten zur Verfügung. Einerseits ist eine integrierte Methanisierung möglich, welche eine optimierte Biogasanlage darstellt, und andererseits eine selektive Variante. Die selektive Variante, im Gegensatz zur integrierten, führt den Faul- und den Methanisierungsvorgang in zwei separaten Reaktoren durch. [9]

3.2.3.1 Integrierte biologische Methanisierung

In dieser Variante wird dem Reaktor während des anaeroben Vergärungsprozesses Wasserstoff hinzugefügt, welcher bei normaler Prozessführung nur in geringen Mengen auffindbar ist. Methanogene Bakterien wandeln mit Hilfe des Wasserstoffes das in der Vergärung entstandene Kohlendioxid direkt zu Methan um. Die größte Herausforderung ist die optimale Dosierung des Wasserstoffes aufgrund der geringeren Löslichkeit im Vergleich zu Kohlendioxid. Dies führt in weiterer Folge zu Transportlimitierungen des Wasserstoffes in der Flüssigphase. Erhöhte Rührerdrehzahlen und eine folglich bessere Durchmischung können diesem Problem entgegenwirken. Abbildung 11 stellt eine biologische Methanisierung schematisch dar. [16]

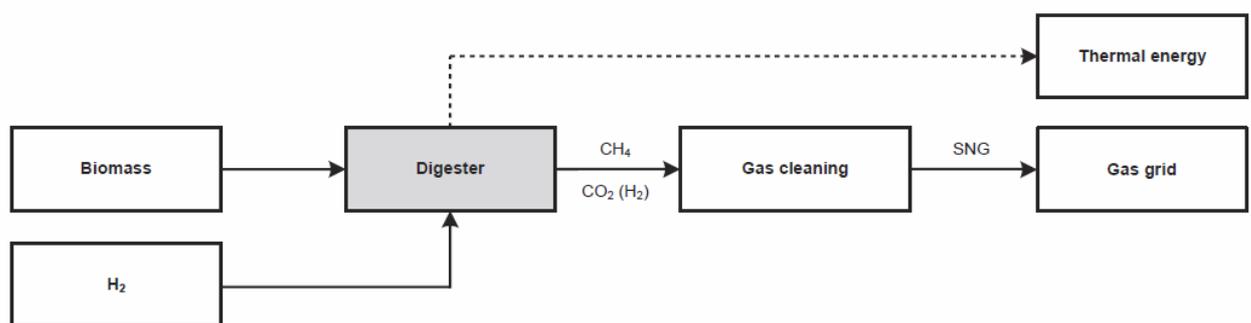


Abbildung 11: Schematische Darstellung der integrierten biologischen Methanisierung [9]

3.2.3.2 Selektive biologische Methanisierung

Im Fall der selektiven Methanisierung wird der Brennwert des im Faulturm entstandenen Biogases durch Anreicherung des Methans in einem zweiten Reaktor erhöht. Zusätzlich ist anzumerken, dass die biologische Methanisierung nicht ausschließlich von Biogas als Kohlenstoffquelle abhängig ist. Dadurch kann der Prozess mit einer weiteren CO₂-Quelle gekoppelt und somit unabhängiger gemacht werden. Ein weiterer Vorteil besteht in der Möglichkeit die Auslegung und Prozessbedingungen des Methanisierungsreaktors anzupassen und auf die speziellen Anforderungen der Methanogenese einzugehen. Dadurch wird, verglichen mit der integrierten Methanisierung, bei einer Raumgeschwindigkeit des Gases von 120 bis 300 h⁻¹ eine sehr hohe MFR von 21,3 bis zu 28,7 h⁻¹ mit einem Methangehalt von 60% erreicht. Aufgrund des niedrigen Methangehalts ist es jedoch nicht möglich das Gas in das Gasnetz einzuspeisen. Wird allerdings die Raumgeschwindigkeit um den Faktor 4 im Reaktor verringert, werden höhere Gehalte von bis zu 85% erreicht. Der limitierende Faktor bei allen Reaktorarten ist die Versorgung mit gasförmigen Wasserstoff, welche auch die größte Herausforderung im Prozess darstellt. In nachfolgender Abbildung wird der Prozess der selektiven biologischen Methanisierung schematisch dargestellt. [9]

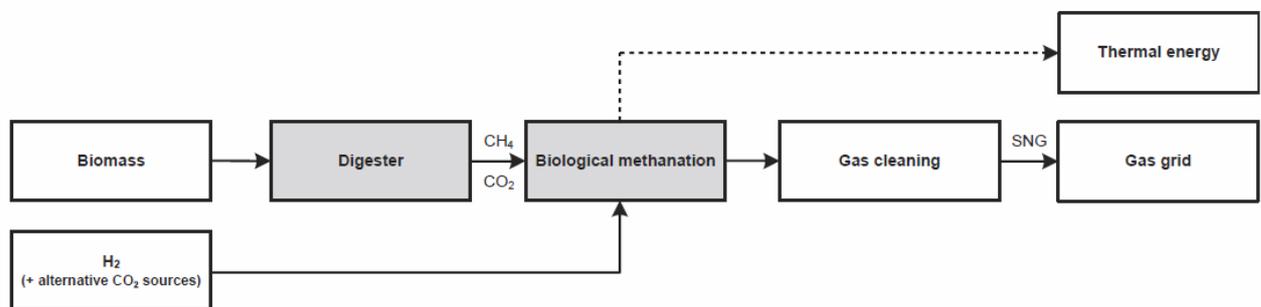


Abbildung 12: Schematische Darstellung der selektiven biologischen Methanisierung [9]

3.2.4 CO₂-Abtrennung

Zur Herstellung von Methan wird einerseits Wasserstoff und andererseits Kohlenstoffdioxid bzw. Kohlenstoffmonoxid im Methanisierungsschritt benötigt. Der Wasserstoff wird, wie in vorhergegangenem Kapitel erklärt wurde, durch Elektrolyse erzeugt. Die Bereitstellung eines CO₂-haltigen Eduktstromes, durch Abtrennung von CO₂ aus Gasströmen, stellt folglich einen unumgänglichen Schritt im PtG-Konzept dar. Hierbei ist wichtig, dass eine geforderte technische Reinheit des Gasstromes erreicht wird. Eine geringere Stickstoffbelastung führt zu kleineren Anlagengrößen und besserem thermischen Verhalten. Als potentielle

Kohlenstoffdioxidquellen können Abgasströme aus der Energieversorgung oder Prozessgasströme aus Produktionsprozessen dienen.

Überblick über mögliche Gasströme zu CO₂-Abscheidung:

- CO₂-Gewinnung aus Prozessen der Energieversorgung:
 - Pre-combustion
 - Post-Combustion
 - Chemical Looping
- CO₂-Gewinnung aus Prozessgasen:
 - Erdgasaufbereitung
 - Metallurgie, Hochofen
 - Raffinierprozesse
 - Chemische Industrie
 - Papier- und Zellstoffproduktion
 - Produktion mineralischer Rohstoffe
 - Biogasaufbereitung
 - Kohlekraftwerke

3.3 Grundlagen Abwasserreinigung

Zur Befreiung von organischen und anorganischen Stoffen aus Abwasser werden konventionelle Abwasserreinigungsanlagen eingesetzt. Diese Verunreinigungen werden energieeffizient so aufbereitet, dass sie einer weiteren Nutzung oder Entsorgung zugeführt werden können. [17] In nachfolgender Abbildung ist das Verfahrensfließbild einer Kläranlage dargestellt.

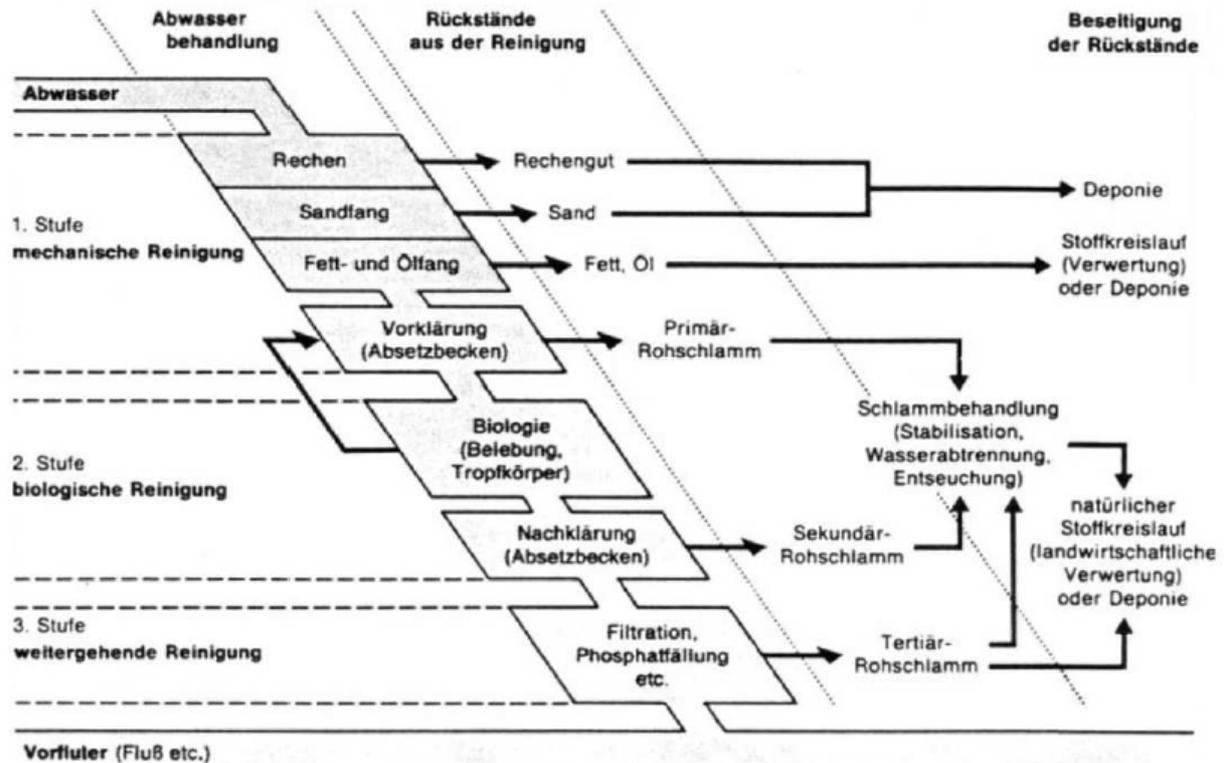


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer Abwasserreinigungsanlage [18]

Die dreistufige Abwasserreinigung setzt sich zusammen aus der mechanischen, der biologischen und der weitergehenden Reinigung. Die Dritte Stufe ist bei Bedarf hinzuzufügen und beinhaltet Prozessschritte wie zum Beispiel eine Filtration oder eine Phosphatfällung. Das der Reinigungsanlage zufließende Abwasser wird zuerst mit Rechen und Sieben von groben Verunreinigungen befreit und danach durch einen Sand- und Ölfang geleitet. Bei einer anaeroben Stabilisierung wird eine Vorklärung hinzugefügt, um die richtige Menge Substrat zu gewährleisten. Die zweite Stufe, auch biologische Reinigung genannt besteht entweder aus dem Belebtschlammverfahren oder dem Biofilmverfahren. In diesen Verfahren werden, durch Stoffwechselfvorgänge von Mikroorganismen, Schadstoffe biologisch abgebaut oder zu weniger schädlichen Substanzen umgebaut. [19]

3.3.1 Klärschlammbehandlung

Der unbehandelte Klärschlamm, auch bezeichnet als Rohschlamm, wird in verschiedenen Verfahrensschritten der Abwasserreinigung abgetrennt und wird je nach Zeitpunkt der Abtrennung in unterschiedliche Gruppen eingeteilt. Als Primärschlamm wird der Schlamm aus der Vorklärung bezeichnet und ist inhomogen aus Fäkalien, Obstresten, Papier, Korke etc. zusammengesetzt. Zusätzlich beinhaltet diese Art von Schlamm einen großen Anteil an leicht abbaubaren Kohlenhydraten und Fetten. Der Sekundärschlamm, auch Überschussschlamm

bezeichnet, stammt aus der biologischen Reinigungsstufe und besteht aus Biomasse, die durch das Bakterienwachstum entstanden ist. Diese Art des Schlammes ist durch eine deutlich homogenere Zusammensetzung erkennbar. Im letzten Schritt der Abwasserreinigung, der Phosphorfällung, entsteht der Tertiärschlamm, welcher einen großen Anteil an gefällttem Phosphor enthält. [20] [21]

Diese Schlämme werden in weiterführenden Prozessschritten verarbeitet. Schlämme aus aerober Schlammstabilisierung, welche in Belebungsbecken stattfindet, werden direkt im Eindicker und in weiteren darauffolgenden volumenreduzierenden Verfahrensschritten weiterverarbeitet. In Kläranlagen mit anaerober Stabilisierung werden die Schlämme zuerst in Faultürmen stabilisiert und dann weiteren Prozessschritten, wie der Entwässerung und Trocknung zugeführt. Die Reduktion des Wassers und Eindickung der festen Masse wird meist durch Absetzen, Zentrifugieren oder Filtrieren realisiert. Ist eine landwirtschaftliche Nutzung des Schlammes angedacht, muss im nächsten Schritt eine Hygienisierung stattfinden, welche durch Erhitzung auf 70°C für 30 Minuten erreicht wird. [19] [21] Ist Klärschlamm unstabilisiert, so können durch Zersetzungsprozesse übelriechende Gase, welche eine Geruchsbelastung darstellen, erzeugt werden. Der Grund dafür ist, dass im Schlamm noch biologisch abbaubare Anteile vorhanden sind, welche nur durch eine Schlammstabilisierung vollständig beseitigt werden können. Der größte Unterschied liegt darin, dass Kläranalgen, die eine aerobe Stabilisierung implementiert haben, keine Vorklärung und Faulung besitzen und somit kein Biogas zur Energieerzeugung produzieren. Dies macht sie Abhängig von einer externen Energieversorgung. [22]

Aerobe Stabilisierung

In diesem Verfahren werden die organischen Substanzen im Abwasser und im Klärschlamm simultan im Belebungsbecken abgebaut. Dieser Abbauprozess erfolgt unter Sauerstoffverbrauch und setzt eine optimale Auslegung der Geometrien des Belebungsbeckens voraus, damit die notwendige Abbaurate im Becken erreicht wird. Zusätzlich wird auf eine Vorklärung verzichtet, um den Gehalt an Grobstoffen, welche als Edukt für den Stoffwechsel der Mikroorganismen dienen, nicht vorab zu reduzieren. Dadurch wird eine größere Belebung erforderlich, was zu einem größeren Sauerstoffbedarf führt. Im benötigten höheren Sauerstoffbedarf und dem daraus resultierenden erhöhten Energiebedarf liegt einer der größte Unterschied zur anaeroben Stabilisierung. Was dieses Verfahren auszeichnet sind seine, im Verhältnis zur anaeroben Stabilisierung, niedrigen Investitionskosten und die einfachere Verfahrensführung. Vorzugsweise wird diese Prozessführung in kleineren Kläranlagen, mit Anschlussgrößen von bis zu 30.000

Einwohnern, eingesetzt. [23] [24] Nachteilig zu betrachten bei dieser Art von Kläranlage ist, dass ein großer Teil des Energieinhaltes des Klärschlammes in Form von nicht verwendbarer Wärme, herbeigeführt durch die aerobe Veratmung, an die Umgebung abgegeben wird. In Abbildung 14 ist das Verfahrensfliessbild einer simultan aeroben Stabilisierung dargestellt. [19]

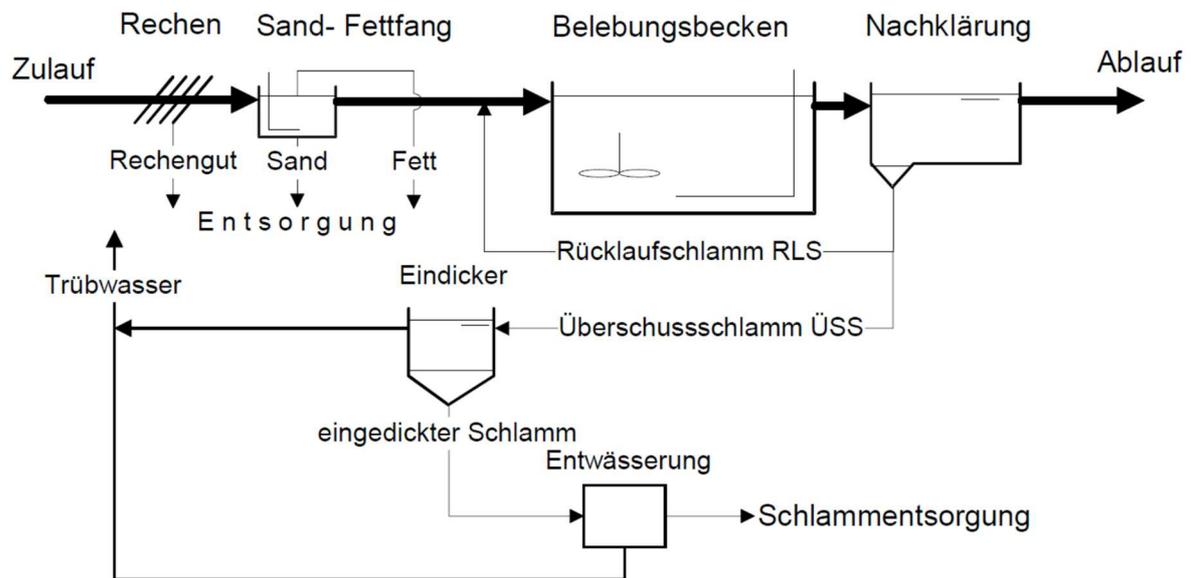


Abbildung 14: Verfahrensfliessbild einer Kläranlage mit simultan aerober Stabilisierung [22]

Anaerobe Stabilisierung

In nachfolgender Abbildung ist das Verfahrensfliessbild einer Kläranlage mit anaerober Stabilisierung abgebildet. Die, in der Vorklämung abgeschiedenen, Grobstoffe, werden als Primärschlamm zusammen mit Sekundärschlamm im Faulturm stabilisiert. Der Faulturm ist eines der Hauptunterscheidungsmerkmale zwischen Kläranlagen mit aerober und anaerober Stabilisierung. Für eine optimale mesophile Faulung sind Temperaturen zwischen 35°C und 39°C nötig. Aus diesem Grund wird Prozesswärme, welche aus dem entstehenden Biogas gewonnen wird, herangezogen, um den Faulturm zu beheizen. Der Schlamm verweilt ungefähr 15 bis 30 Tage im Faulturm und erzeugt währenddessen, durch anaeroben Abbau Biogas, welches aus ca. 60% bis 70% CH₄ und 30% bis 40% CO₂ besteht. Bevor das Biogas verwertet werden kann, kann es je nach Gasqualität notwendig sein Partikel und Schwefel zu entfernen und eine Gastrocknung vorzunehmen. Der ausgefaulte Schlamm wird meist über Schlammstapelung eingedickt und nachfolgend entwässert. [19] [25]

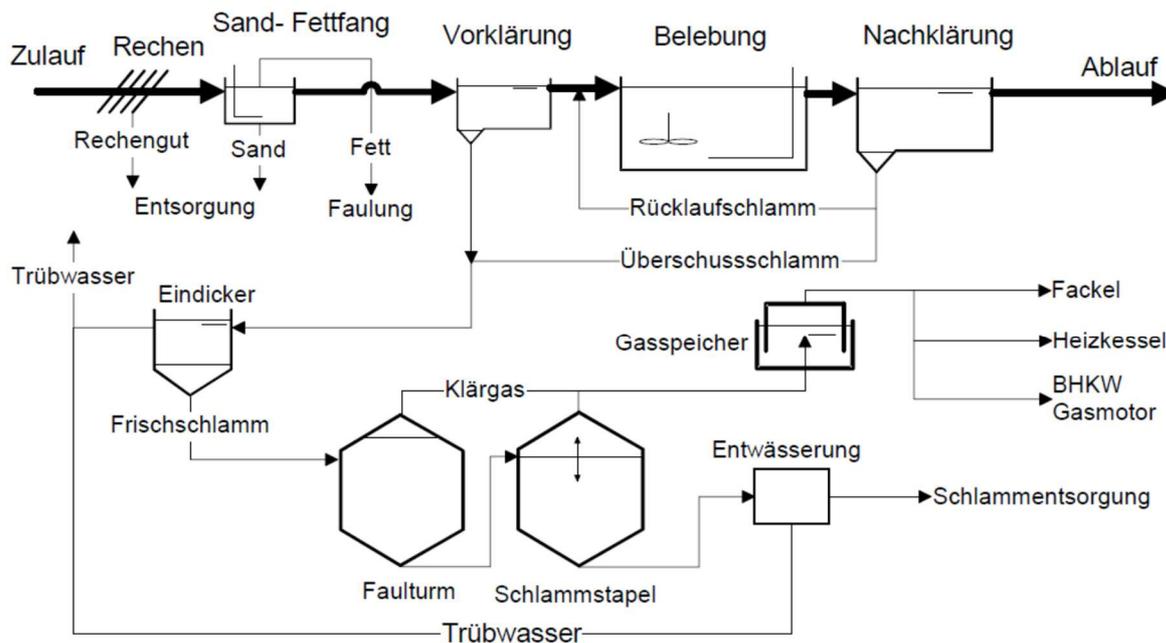


Abbildung 15: Verfahrensfließbild einer Kläranlage mit simultan anaerober Stabilisierung [22]

3.3.1.1 Eindickung, Entwässerung und Trocknung

Bevor Klärschlamm einer weiteren stofflichen oder thermischen Verwertung zugeführt werden kann ist es notwendig ihn zuerst einzudicken, zu entwässern und zu trocknen. Das im Klärschlamm enthaltene Wasser kann in drei Arten eingeteilt werden. Zum einen gibt es das in den Poren ungebundene Wasser, das freie Kapillarwasser und das chemische, biologisch und physikalisch gebundene Wasser. Um dieses Wasser zu entfernen bedarf es der dreistufigen Schlammwasserabtrennung, welche aus Vor- und Nacheindickung und Schlamm entwässerung zusammengesetzt ist. [26]

In Eindickern wird der Schlamm zuerst statisch und mechanisch eingedickt. In diesen Eindickern sinken die Schmutzpartikel aufgrund der Schwerkraft zu Boden und werden dort abgezogen. Im oberen Teil wird das dort befindliche Trübwasser abgezogen. Im mechanischen Teil der Eindickung wird unter Verwendung von Zentrifugen, Siebtrommeln oder Bandeindickern der Schlamm weiter eingedickt, wobei sich je nach Verfahren unterschiedliche Restwassergehalte ergeben. [26–28]

Der nächste Prozessschritt nennt sich Entwässerung und dient zur weiteren Erhöhung des Trockensubstanzgehaltes. Eingesetzt werden auch hier in der Regel Zentrifugen, welche aber deutlich höhere Leistungen aufweisen. Im Vergleich zur Trocknung ist der Energieverbrauch der Zentrifugen aber deutlich geringer. [26, 29, 30]

Damit Klärschlamm getrocknet werden kann, ist der Eintrag von thermischer Energie zur Verdampfung des enthaltenen Wassers notwendig. Dadurch werden Masse und Volumen reduziert, was den Weitertransport und die Lagerung vereinfacht. Zusätzlich ist Trocknung von Klärschlamm für eine nachfolgende thermische Verwertung (Verbrennung oder Vergasung) erforderlich. [31] Der Trocknungsvorgang kann mit einer großen Zahl an Verfahren umgesetzt werden. Grundsätzlich wird unter folgenden Verfahren unterschieden [31]:

- Kontakttrocknung (z.B. Scheibentrockner, Dünnschichttrockner, Schneckenrockner)
- Konvektionstrocknung (z.B. Bandrockner, Trommeltrockner, Wirbelschichttrockner)
- Kombination aus Konvektions- und Kontakttrocknung
- Strahlungstrocknung (z.B. solare Trocknung)

Die Eigenschaften dieser Trockner sind sehr unterschiedlich und somit ist die Wahl des richtigen Aggregats abhängig von der Beschaffenheit des gesamten Prozesses.[26]

3.3.1.2 Thermische Verwertung von Klärschlamm

In der thermischen Verwertung von Klärschlamm wird grundsätzlich zwischen Verbrennung und Vergasung unterschieden. Eine Verbrennung findet statt, wenn genau so viel Sauerstoff zugeführt wird, dass stöchiometrische oder überstöchiometrische Verhältnisse eintreten. Im Reaktionsverlauf der Verbrennung werden alle Bestandteile des Brennstoffes vollständig oxidiert. Im Falle organischer Brennstoffe werden die Bestandteile weitgehend zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Das Ziel bei Verbrennungsvorgängen ist die Erreichung möglichst großer energetischer Wirkungsgrade bei gleichzeitig großem Ausbrand und moderaten Luftzahlen. Bei modernen Verbrennungsanlagen spricht man von einer Luftzahl λ von ungefähr 1,1 bis 1,2. Eine Vergasung wiederum findet statt, wenn Luft in einer Menge zugeführt wird, die unterstöchiometrische Verhältnisse schafft. Der in der Luft enthaltene Sauerstoff oxidiert den Brennstoff und erzeugt dadurch gasförmige Verbrennungsprodukte. Diese Verbrennungsprodukte reagieren in weiterer Folge, durch Reaktionen wie zum Beispiel der Boudouard-Reaktion und der heterogenen Wasserstoffreaktion, zu Synthesegas. [32]

Der Vergasungsprozess kann in drei Zonen gegliedert werden:

- Aufheizen und Trocknen: In dieser Zone herrschen Temperaturen von bis zu 200°C vor, welche den Brennstoff aufheizen und den Wasseranteil verdampfen.
- Pyrolysezone: Hier findet bei Temperaturen von 200°C bis 500°C die Verschmelzung statt. Hier kommt es zur Bildung höhermolekularer organischer Stoffe, sowie zum Abbau von Makromolekülen in Gase, flüssige organische Verbindungen und festen Kohlenstoff. Darauf folgt die Gasbildungsphase bei 500°C bis 900°C, in welcher eine

weitere Aufspaltung und Umwandlung der der entstandenen Produkte stattfindet. Zusätzlich entsteht Pyrolysekoks. [33]

- Oxidations- und Reduktionszone: In dieser Zone findet der eigentliche Vergasungsprozess, wo entstandene Kohlenwasserstoffe und Pyrolysekoks zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt werden, bei mehr als 900°C statt. [33]

Das Produktgas der Vergasung besteht hauptsächlich aus Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan und Wasserdampf. [34] In nachfolgender Abbildung ist ein Vergasungsapparat mit einem Temperaturverlauf dargestellt. Es ist deutlich erkennbar, dass im Bereich der Oxidations- und Reduktionszone die höchsten Temperaturen auftreten.

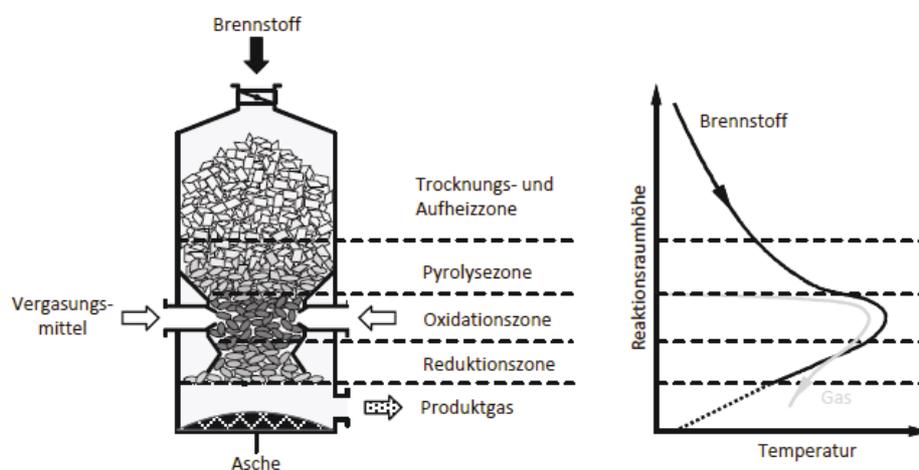


Abbildung 16: Schematische Darstellung und Temperaturverlauf eines Gleichstromvergasers [35]

Einer der größten Vorteile der Vergasung ist die Möglichkeit zur direkten Einspeisung des Synthesegases in die Methanisierung, denn diese benötigt, wie in vorherigen Kapiteln erklärt, eine Kohlenstoffquelle, damit die Methanisierungsreaktion stattfinden kann. Somit bietet sich die Kombination von Power-to-Gas und Vergasung hervorragend an. Zur Sicherstellung der erfolgreichen Integration der beiden Systeme ist es notwendig, das Synthesegas von partikulären Verunreinigungen, Teer, Schwefelkomponenten, Salzsäure und Ammoniak zu befreien. Dazu können Filtermedien und saure und basische Wäscher verwendet werden. Für die Beseitigung von Teer bietet sich eine katalytische Umsetzung oder eine Wäsche in geeigneten Lösungsmitteln an. [12]

Die Verwendung von Wirbelschichtvergasung zur thermischen Verwertung von Klärschlamm bringt einige Vorteile gegenüber Festbettvergasern bezüglich Durchmischung, Reaktionsgeschwindigkeiten und Upscaling der Reaktoren mit sich. Nachteilig zu betrachten

ist die Limitierung der Maximaltemperatur, um Agglomeration des Brennstoffes zu verhindern. Zusätzlich führen zu niedrige Temperaturen zu einem zu hohen Teergehalt im Synthesegas, was es unbrauchbar für weiterführende Prozesse macht. Bei Biomassevergasern kann grundsätzlich zwischen blasenbildendem Wirbelschichtreaktor und einem zirkulierenden Wirbelschichtreaktor unterschieden werden. Der Unterschied liegt darin, dass der zirkulierende Wirbelschichtvergasers eine Rezyklierung der ausgetragenen Partikel besitzt, was zu höheren Umsätzen aufgrund der längeren Aufenthaltsdauer der Feinstoffe führt. Zusätzlich wird diese Art von Vergaser mit höheren Leerrohrgeschwindigkeiten im Bereich von 2 bis 5 m/s betrieben. Die Leerrohrgeschwindigkeiten des blasenbildenden Wirbelschichtvergasers liegen im Bereich 0,5 bis 2 m/s. Aus diesem Grund ist für größere Brennstoffvolumenströme bei gleichem Reaktordurchmesser die zirkulierende Wirbelschicht zu wählen. In nachfolgender Abbildung ist unter Punkt a ein blasenbildender Wirbelschichtreaktor und unter Punkt b ein zirkulierender Wirbelschichtreaktor dargestellt. [36]

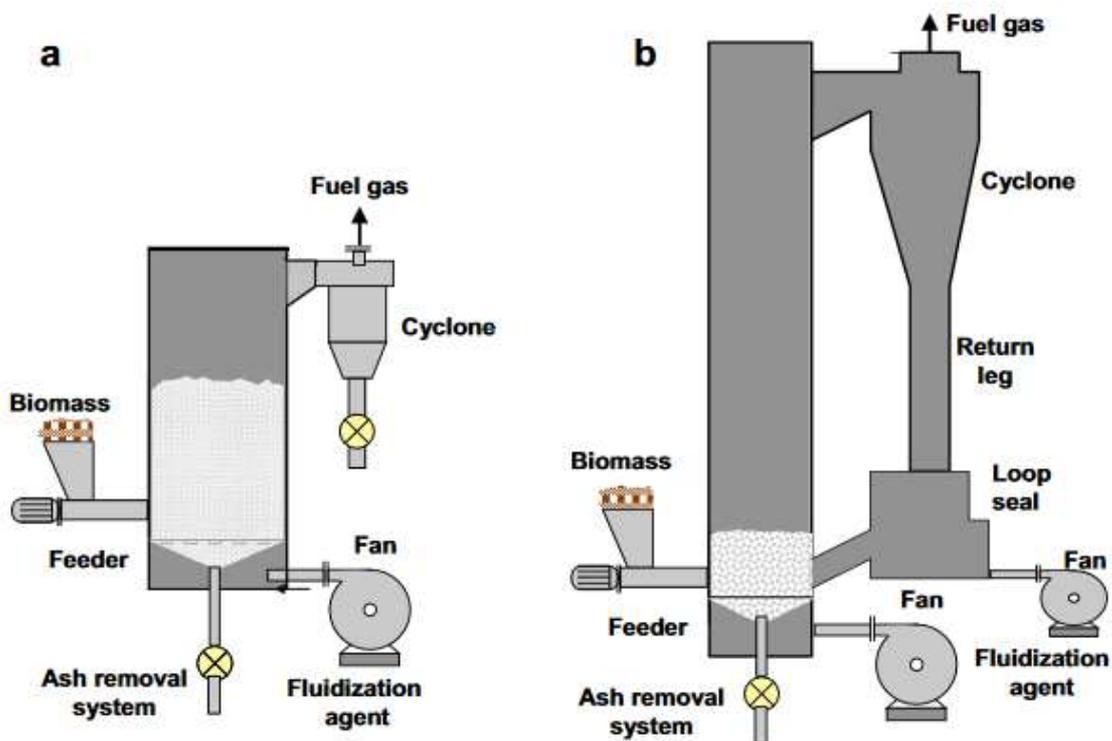


Abbildung 17: Darstellung der zwei Arten von Wirbelschichtvergasern

4 IN KLÄRANLAGEN INTEGRIERTE POWER-TO-GAS ANLAGEN

Abwasserreinigungsanlagen zählen zu den größten Energieverbrauchern der kommunalen Infrastruktur und sind in Deutschland für einen jährlichen Stromverbrauch von rund 4.400 GWh verantwortlich. Zudem liegt der jährliche Wärmebedarf der rund 10.000 deutschen Kläranlagen bei 1.900 GWh. [37] Der Energieverbrauch ist deutlich abhängig von der Größenklasse und somit vom Einwohnerwert. Allerdings sinkt der spezifische Strombedarf pro Einwohnerwert mit zunehmender Größe der Kläranlagen. In dieser Arbeit wurden Anlagen der Größenklasse 4 – Einwohnerwert 10.001-100.000- und Größenklasse 5 – Einwohnerwert >100.000 – untersucht. [38] Denn 90% des Gesamtstrombedarfs von Kläranlagen entfallen auf die Größenklassen 4 und 5. Der spezifische durchschnittliche Strombedarf der Größenklasse 5 liegt bei 32,9 kWh pro Einwohner und Jahr, wobei hier die Belebung mit 57% den größten Anteil ausmacht. In nachfolgender Abbildung ist eine Aufschlüsselung des Strombedarfs von Kläranlagen mit Faulung angeführt. [37]

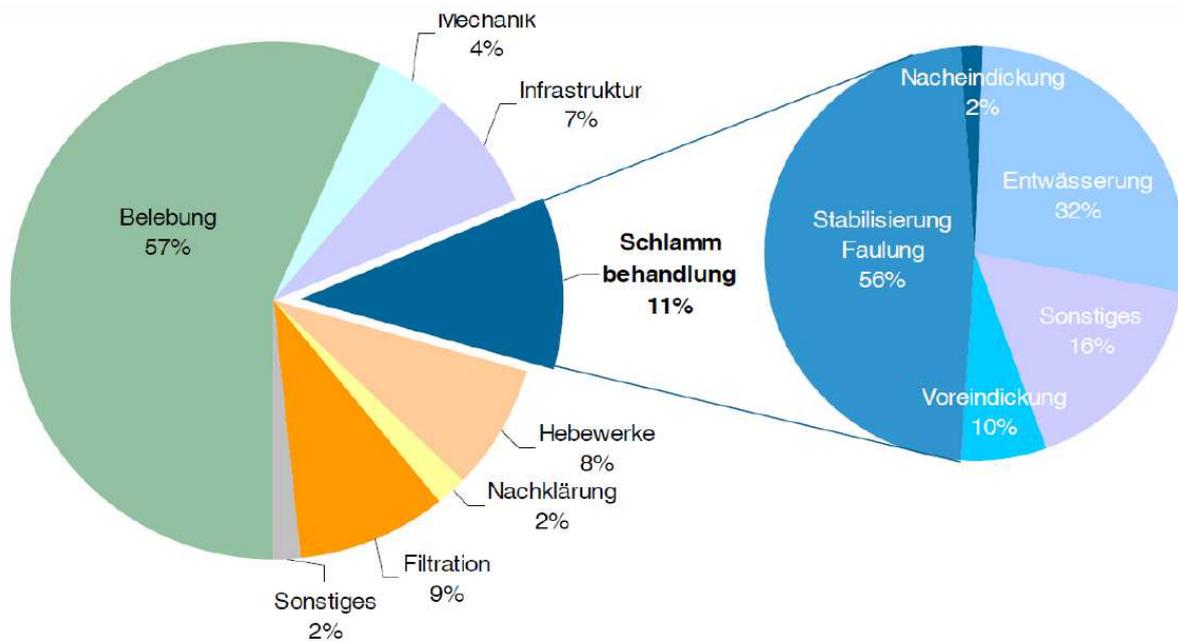


Abbildung 18: Aufschlüsselung des Strombedarfs von Kläranlagen mit Faulung [39]

Die Ursache des großen Energiebedarfs der Belebung ist die Belüftung des Belebungsbeckens. Mit Hilfe dieses Druckbelüftungssystems wird Sauerstoff zur Förderung des Wachstums der Bakterien eingebracht. Des Weiterem ist ein großer Anteil des Stromverbrauchs den kontinuierlich laufenden Pumpen und den Rührwerken der Denitrifikation und des Faulturms

zuzuschreiben. [2] Allerdings zählen Kläranlagen nicht nur zu den größten Energieverbrauchern im kommunalen Bereich, sondern produzieren große Mengen an energiereichen Reststoffen wie Klärschlämme und Faulgase. Allein in Deutschland fielen im Jahr 2011 rund 1,9 Mio. Tonnen Klärschlamm-trockenmasse an. [40] Dieser Fakt, und jener, dass Kläranlagen in den meisten urbanen Gegenden verfügbar sind, macht sie zu interessanten Partnern für Kombinationen mit Power-to-Gas und Klärschlammvergasung. Außerdem ist die Erdgas Infrastruktur, an welche Abwasserreinigungsanlagen sehr oft angeschlossen sind, in Deutschland sehr gut ausgebaut. Somit könnte das, im Power-to-Gas Prozess entstandene, Methangas ohne Probleme transportiert und gespeichert werden. Zusätzlich wird für die Methanisierung eine Kohlenstoffquelle benötigt, die wenn möglich ohne fossile Quellen auskommt oder gar ein Abfallprodukt eines anderen Prozesses ist. Auch diese Kohlenstoffquelle stellt die Kläranlage durch Vergasung des Klärschlammes und durch Faulgas bereit. [41] Vice versa produziert die Power-to-Gas Anlage Stoff- und Energieströme, die Anwendung in der Abwasserreinigung finden. Eine der Anwendungen ist die Anreicherung der Luft für die Belebungsbecken mit Sauerstoff. Das führt dazu, dass für dieselbe Menge Sauerstoff im Belebungsbecken, ein geringeres Luftvolumen benötigt wird. Dadurch wird der Energiebedarf und somit die Kosten der Druckbelüftung herabgesetzt. [3] [42] Diese noch neuen Konzepte treffen in der Forschung auf hohes Interesse und so widmen sich vereinzelt Einrichtungen und Institute, wie zum Beispiel die Fachstelle Umweltbiotechnologie des ICBT, dieser Problematik. Dennoch wurden noch keine repräsentativen Forschungsergebnisse im Bereich der Power-to-Gas Integration veröffentlicht. [43] Einige Projekte wurde in diesem Bereich durchgeführt und sind in nachfolgender Tabelle dargestellt:

Tabelle 4: Praktische Projekte im Bereich Integration von Power-to-Gas [44]

Unternehmen	Projektname	Anmerkung
MicrobEnergy;	Mikrobielle Methanisierung	Methanisierung als in-situ und ex-situ Verfahren. Pilotbetrieb an der Kläranlage Schwandorf, Deutschland.
Stadtwerke Emden; Hochschule Emden-Leer	Kläranlagen als Energiespeicher	Chemische Methanisierung. Untersuchung auch der Auswirkungen einer schwankenden Belüftung der Kläranlage zur effizienten Nutzung fluktuierender Energieträger
Electrochaea.dk ApS	BioCat	Erste kommerzielle Power to Gas Anlage mit biologischer Methanisierung. Realisierung einer 1MW Anlage in Avedøre, Dänemark

In Abbildung 19 ist das Fließbild einer integrierten Power-to-Gas Anlage abgebildet.

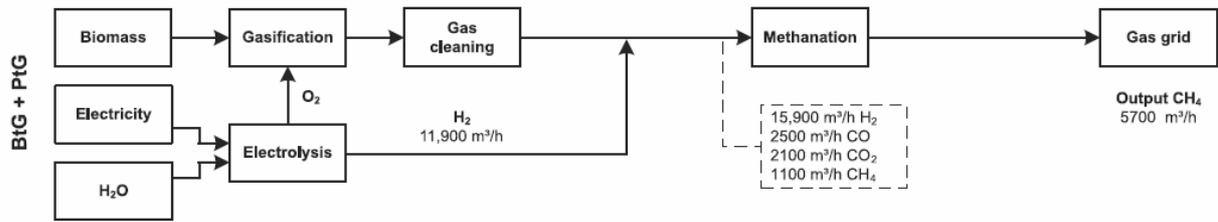


Abbildung 19: Verfahrensfließbild einer Integrierten Power-to-Gas Anlage [9]

5 ENERGIE-, EXERGIE-UND MASSENBILANZEN DER KOPPELUNG VON P2G- UND ABWASSERREINIGUNGSANLAGEN

In diesem Kapitel wird die allgemeine Berechnungsmethodik, der Energie-, Exergie- und Massenbilanzen einzelner verfahrenstechnischer Aggregate, welche in weiterer Folge als Grundlage für die Simulation der Gesamtanlage in Simulink dient, erklärt. Aufgrund der Komplexität der Gesamtanlage, wurde eine vereinfachte Berechnung der Aggregate durchgeführt. Für die nachfolgenden Berechnungen wird für die zu bilanzierenden Größen Masse M [kg], Stoffmenge N [mol] und Energie E [J] ein Bilanzgebiet festgelegt und ein Kontrollvolumen bestimmt. Diese Bilanzräume können ein differenzielles oder endliches Volumenelement, ein Teil eines Apparates oder einen gesamten Apparat darstellen. In dieser Arbeit ist ein Bilanzraum meist auf einen gesamten Apparat angewendet. [45]

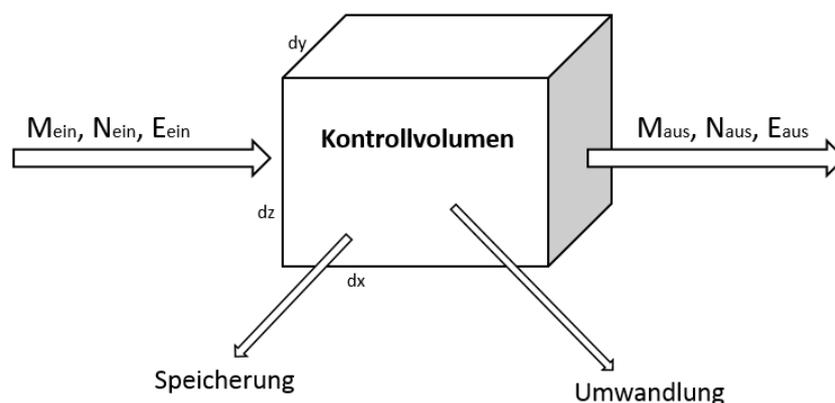


Abbildung 20: Kontrollvolumen [45]

Abbildung 20 zeigt ein solches Kontrollvolumen, welches die Vorgänge in einem System beschreibt und in Wechselwirkung mit seiner Umgebung steht. Innerhalb des Systems kann es zu einer Speicherung oder Umwandlung (z.B. chemische Reaktion) der transportierten Größen kommen. Basierend auf dieser Grundlage werden in den weiteren Abschnitten die Bilanzgleichungen aufgestellt.[45]:

Massenbilanz

Die Bilanz der Massen \dot{M} von eintretenden und austretenden Strömen wird durch Formel 13 dargestellt. Dieselbe Formel gilt für die Bilanzierung von Molen, wobei die Masse M durch die Mole N zu ersetzen ist. [45]

$$\sum \dot{M}_{\text{aus}} - \sum \dot{M}_{\text{ein}} = \frac{dM_{\text{KV}}}{dt} \quad (5-1)$$

Da zur Bilanzierung und Charakterisierung von chemischen Stoffumwandlungen in der Praxis oft der Umsatz verwendet wird, wurde im Zuge der Simulation meist auf die Berechnung des Umsatzes einer Komponente zurückgegriffen. Der Umsatz U_i einer bezieht sich Änderung der Molzahl n_i auf die Zahl der eingesetzten Mole n_{i0} . [46]

$$U_i = \frac{n_{i0} - n_i}{n_{i0}} \quad (5-2)$$

Energiebilanz

In dieser Arbeit wird eine angepasste Form der Energiebilanz verwendet, welche auf die Anteile der potentiellen und kinetischen Energie verzichtet, da diese vernachlässigbar klein sind. Zusätzlich wird auch die Dissipationsenergie vernachlässigt. Grundsätzlich gilt jedoch der erste Hauptsatz der Thermodynamik, welcher besagt, dass keine Energie im Prozess erzeugt oder verloren werden kann. Die Energiebilanz beinhaltet den Massenstrom \dot{M} , die Enthalpie h , den Wärmestrom \dot{Q} , und die Wellenarbeit \dot{W}_s der eingehenden und ausgehenden Ströme eines Kontrollvolumens. [45]

$$\sum_{\text{ausgehende Ströme}} (\dot{M} * h + \dot{Q} + \dot{W}_s) - \sum_{\text{eingehende Ströme}} (\dot{M} * h + \dot{Q} + \dot{W}_s) = 0 \quad (5-3)$$

Zur Berechnung der Energiebilanz werden die Enthalpien der verschiedenen Stoffe benötigt. Diese können mit folgender Formel ermittelt werden:

$$h_i^0(T) = \int_{T_0}^T c_{p,i} dT \quad (5-4)$$

Zuvor muss die Wärmekapazität $c_{p,i}$ berechnet werden. Dies geschieht in Form eines Polynoms. [45] Die Stoffdaten welche für die Variablen a, b, c und d eingesetzt werden, stammen aus einer Tabellensammlung für Chemie (siehe [47]).

$$c_{p,i} = a + b * \left(\frac{T}{1000}\right) + c * \left(\frac{T}{1000}\right)^2 + d * \left(\frac{T}{1000}\right)^3 \quad (5-5)$$

Für Flüssigkeiten gilt [47]:

$$c_{p,i} = a + b * \left(\frac{T}{10000}\right) + c * \left(\frac{T}{10000}\right)^2 + d * \left(\frac{T}{10000}\right)^3 + e * \left(\frac{T}{10000}\right)^4 + f * \left(\frac{T}{10000}\right)^5 \quad (5-6)$$

Mit Ergebnis dieser Formel wird im nächsten Schritt die mittlere Wärmekapazität $c_{p,m}$ berechnet [48]:

$$c_{p,m}|_{T_0}^T = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T c_{p,i}(T) dT \quad (5-7)$$

Wobei in dieser Arbeit für T_0 die Temperatur 25°C gewählt wurde.

Auf dieselbe Art und Weise wird $c_{p,m}$ für die Exergiebilanz berechnet.

Der letzte Teil, welcher zur vollständigen Betrachtung noch fehlt, ist der chemische Anteil der Enthalpieänderung der Stoffe. Denn bis jetzt wurde nur der thermische Wärmehalt der Stoffströme betrachtet. Dieser chemische Anteil der Enthalpieänderung lässt sich auf die Differenz der Heizwerte H_u der beteiligten Stoffe zurückführen. Der Heizwert wird auf eine Bezugstemperatur bezogen, welche aber nicht die Standardtemperatur sein muss. Häufig und auch im Zuge dieser Arbeit wird jedoch der Bezugspunkt 25°C für den Heizwert gewählt. [49] Die gesamte Bilanz kann nun wie folgt angeschrieben werden:

$$\sum_{\text{ausgehende Ströme}} (\dot{M} * h + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{M} * H_u) - \sum_{\text{eingehende Ströme}} (\dot{M} * h + \dot{Q} + \dot{W}_s + \dot{M} * H_u) = 0 \quad (5-8)$$

Auch bei der Berechnung der Exergie wird der chemische Anteil der Enthalpieänderung der Stoffströme mit Hilfe der Differenz der Heizwerte berechnet.

Exergiebilanz

Aus der oben angeführten Formel der Energiebilanz die Exergiebilanz herleiten.

$$\sum_{\text{ausgehende Ströme}} (\dot{M} * b + \dot{Q} * (1 - \frac{T_0}{T}) + \dot{W}_s + \dot{M} * H_u) - \sum_{\text{eingehende Ströme}} (\dot{M} * b + \dot{Q} * (1 - \frac{T_0}{T}) + \dot{W}_s + \dot{M} * H_u) = LW \quad (5-9)$$

Die oben angeführte Formel stellt die Exergiebilanz dar. Die Differenz aus ausgehenden und eingehenden Strömen ist die verlorene Arbeit LW bzw. die verlorene Exergie ΔEx. Es gilt $LW = T_0 * \Delta S_{irr}$, denn die irreversible Entropiezunahme ist ein Maß der Energieineffizienz eines Prozesses. Die Variable b stellt die Exergiefunktion

$b = h_i^0(T) - T_0 * s_i^0(T)$ dar, wobei h die spezifische Enthalpie, T₀ die Bezugstemperatur und T die Systemtemperatur ist. [45]

Die spezifische Enthalpie $h_i^0(T)$ von Stoffen i bei bestimmten Temperaturen T berechnet aus dem Integral der Wärmekapazität c_p [7, 45]:

$$h_i^0(T) = \int_{T_0}^T c_{p,i} dT \quad (5-10)$$

Zusätzlich muss die spezifische Entropie für ein offenes System berechnet werden, wobei $c_{p,i}$ die Wärmekapazität und R die Gaskonstante für ideale Gase ist [7, 45]:

$$s_i^0(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_{p,i}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{R}{p} dp \quad (5-11)$$

Wird nun die Energiebilanz mit der Exergiebilanz verglichen, fällt auf, dass die Wärmeströme \dot{Q} mit dem Carnot Wirkungsgrad $1 - \frac{T_0}{T}$ multipliziert werden. Dies führt dazu, dass die Wärme Q und die Wellenarbeit W_s , im Gegensatz zur Energiebilanz, nicht äquivalent sind. Das beruht auf dem Grundprinzip der nicht vollständigen Umwandelbarkeit von Wärme in Arbeit. [45]

5.1 Berechnung der Massenbilanzen

Aufbauend auf die vorhergehenden Erklärungen der Bilanzen wird in diesem Kapitel auf die Berechnung der Massenbilanzen der einzelnen Aggregate eingegangen. Äquivalent dazu wurde auch die Simulation im Matlab/Simulink berechnet. Zur exemplarischen Berechnung werden die Zahlenwerte einer anaeroben Kläranlage (100.000 EW) mit integriertem PtG-System herangezogen. Die einzelnen Ströme jedes Aggregates werden grafisch in Form eines 2D Kontrollvolumens dargestellt.

5.1.1 Molbilanz der Elektrolyse

In nachfolgender Abbildung ist das Bilanzgebiet einer Elektrolyse zu erkennen. Die eingehenden Ströme sind die zur Elektrolyse benötigte Elektrizität und das aufzusplattendes Wasser. Daraus werden Wasserstoff und Sauerstoff gewonnen und Abwärme produziert. Zur Bilanzierung der Mole werden die Elektrizität und die Abwärme jedoch nicht benötigt.

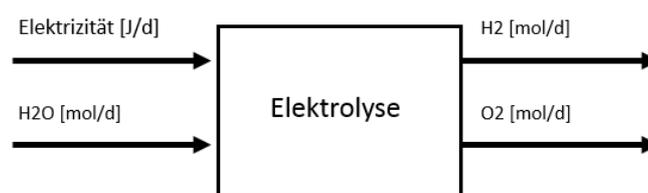


Abbildung 21: Kontrollvolumen der Elektrolyse

Da in der Simulation in Simulink nur eingehende Ströme bekannt sind, werden die ausgehenden Ströme mit Hilfe einer Umsatzberechnung ermittelt. Dazu werden die stöchiometrischen Koeffizienten benötigt, welche aus der Reaktionsgleichung der Elektrolyse (Formel (3-5)) entnommen werden. Somit ergibt sich $\nu_{H_2} = 1$, für $\nu_{O_2} = 0,5$ und $\nu_{H_2O} = -1$.

Die anfänglichen Molenströme $\dot{n}_{H_2}^0$ und $\dot{n}_{O_2}^0$ sind jeweils 0, da beim Start der Elektrolyse weder Wasserstoff noch Sauerstoff vorhanden sind und nur ein bestimmter Molenstrom $\dot{n}_{H_2O}^0$, der sich aus dem Wasserstoffbedarf der Methanisierung ergibt, zugeführt wird. Der Umsatz U kann, gemäß Literaturwerten für Methanisierungsreaktoren, gewählt werden. Für einen hundertprozentigen Umsatz muss $U_1=1$ gelten. Aus nachfolgender Formel lassen sich, die in der Elektrolyse produzierten Molenströme an Wasserstoff und Sauerstoff, berechnen. [46]

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2}^0 + \frac{\nu_{H_2}}{|\nu_{H_2O}|} * \dot{n}_{H_2O}^0 * U_1 \quad (5-12)$$

Dieselbe Berechnung wird für Sauerstoff durchgeführt.

$$\dot{n}_{O_2} = \dot{n}_{O_2}^0 + \frac{\nu_{O_2}}{|\nu_{H_2O}|} * \dot{n}_{H_2O}^0 * U_1 \quad (5-13)$$

Somit wurden die entstandenen Molenströme von Sauerstoff und Wasserstoff berechnet.

5.1.2 Molbilanz der Methanisierung

Schon wie im Grundlagenteil erklärt, setzt sich die Synthese von Methan aus der umgekehrten Wassergas-Shift- und der Methanisierungsreaktion zusammen, weshalb das Aggregat, in dem diese Reaktion stattfindet, in zwei Kontrollvolumina aufgeteilt wird. Zusätzlich erleichtert die Aufteilung in zwei Bilanzgebiete die Simulation. Es wird für die Berechnung angenommen, dass sich das System in einem stationären Zustand befindet und kein Anlaufvorgang stattfindet. Dadurch können Temperaturänderung und somit auch die Reaktionskinetik vernachlässigt werden. Im ersten Kontrollvolumen, dem Wassergas-Shiftkontrollvolumen, reagiert Kohlenstoffdioxid mit Wasserstoff zu Kohlenstoffmonoxid und Wasser. Im zweiten Schritt, der Methanisierungsreaktion, wird Kohlenstoffmonoxid mit Wasserstoff zu Methan und Wasser umgesetzt. Bei beiden Prozessschritten entsteht Wärme, welche aber für die Bilanzierung der Mole nicht relevant ist.

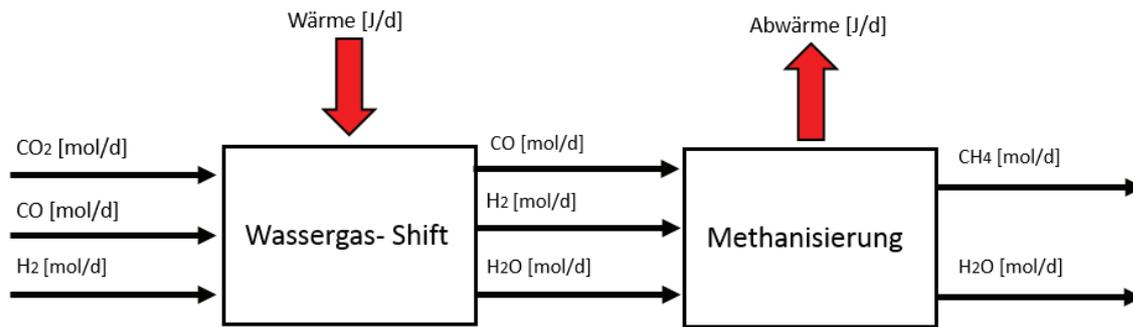


Abbildung 22: Kontrollvolumina der Methanisierung

Auch in diesem Fall wird zur Erstellung der Molbilanz eine Umsatzrechnung auf Basis von Molen für beide Kontrollvolumina verwendet. In der Realität laufen diese Reaktionen gleichzeitig ab, was die Simulation mathematisch sehr komplex macht [13]. Um die Berechnung zu vereinfachen, werden diese simultan ablaufenden Reaktionen, in zwei hintereinander ablaufende Reaktionen aufgeteilt.

Zur Berechnung der Wassergas-Shift-Reaktion wird davon ausgegangen, dass alle Edukte vollständig in Zwischenprodukte umgesetzt werden. In weiterer Folge reagieren diese Zwischenprodukte in der Methanisierungsreaktion zu Endprodukten. Bekannt sind für die Berechnung nur die eintretenden Molenströme, welche von der Elektrolyse und der Biomassevergasung stammen. Die Umsetzung dieser Molenströme wird mit folgenden Formeln berechnet:

- Umgesetzter Molenstrom Wasserstoff

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2}^0 + \frac{\nu_{H_2}}{|\nu_{CO_2}|} * \dot{n}_{CO_2}^0 * U_1 \quad (5-14)$$

Es wird nur genau so viel Wasserstoff verbraucht, wie für die Reaktion benötigt wird.

- Umgesetzter Molenstrom Kohlenstoffdioxid

$$\dot{n}_{CO_2} = \dot{n}_{CO_2}^0 + \frac{\nu_{CO_2}}{|\nu_{CO_2}|} * \dot{n}_{CO_2}^0 * U_1 \quad (5-15)$$

- Entstandener Molenstrom Kohlenstoffmonoxid

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO}^0 + \frac{v_{CO}}{|v_{CO_2}|} * \dot{n}_{CO_2}^0 * U_1 \quad (5-16)$$

- Entstandener Molenstrom Wasser

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O}^0 + \frac{v_{H_2O}}{|v_{CO_2}|} * \dot{n}_{CO_2}^0 * U_1 \quad (5-17)$$

Diese entstandenen Molenströme sind direkt der Input für das Kontrollvolumen der Methanisierung, deren Molbilanz auch in Form einer Umsatzberechnung durchgeführt wird.

- Umgesetzter Molenstrom Wasserstoff

$$\dot{n}_{H_2} = \dot{n}_{H_2}^0 + \frac{v_{H_2}}{|v_{CO}|} * \dot{n}_{CO}^0 * U_1 \quad (5-18)$$

- Umgesetzter Molenstrom Kohlenstoffmonoxid

$$\dot{n}_{CO} = \dot{n}_{CO}^0 + \frac{v_{CO}}{|v_{CO}|} * \dot{n}_{CO}^0 * U_1 \quad (5-19)$$

- Entstandener Molenstrom Methan

$$\dot{n}_{CH_4} = \dot{n}_{CH_4}^0 + \frac{v_{CH_4}}{|v_{CO}|} * \dot{n}_{CO}^0 * U_1 \quad (5-20)$$

- Entstandener Molenstrom Wasser

$$\dot{n}_{H_2O} = \dot{n}_{H_2O}^0 + \frac{v_{H_2O}}{|v_{CO}|} * \dot{n}_{CO}^0 * U_1 \quad (5-21)$$

In diesem Schritt entstandene Ströme treten in kein weiteres Aggregat ein und stellen somit die Grenze des Bilanzgebietes des Gesamtsystems dar.

5.1.3 Massenbilanz der Kläranlage inklusive Faulturm

Die Massebilanzen der Kläranlage stammen aus einer Simulation, die in Microsoft Excel erstellt wurde. Diese Simulation wird im empirischen Teil der Arbeit genauer erklärt.

5.1.4 Berechnungsgrundlagen zur Simulation des Vergasers

Die Erstellung der Massenbilanz eines Vergasers ist aufgrund der zahlreichen auftretenden Reaktionen ein sehr komplexes Unterfangen. In dieser Arbeit wurde im Zuge der Simulation versucht dieses System mit Hilfe empirischer vertraulicher Daten einer realen

Klärschlammvergasung, der Elementaranalyse des vergastem Klärschlammes und der Analyse des entstandenen Gases, abzubilden. Um den Prozess zu simulieren wird die Anlage wie ein einziges Aggregat behandelt und nur die eintretenden und austretenden Ströme werden wie in Abbildung 23 dargestellt, betrachtet.

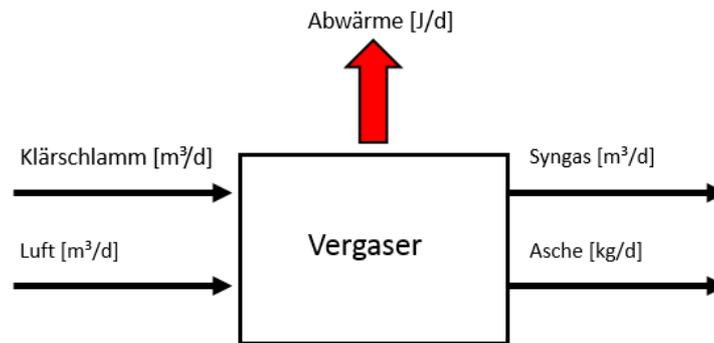


Abbildung 23: Kontrollvolumen des Vergasers

Die vertraulichen Ergebnisse des Vergasungsversuchs werden der Volumenstrom des Syngases, der Massenstrom der Asche und der Luftmassenstrom in Relation mit dem Durchsatz des Klärschlammes gesetzt. Wenn nun der Durchsatz des Klärschlammes des Vergasers bekannt ist, können mit dem Faktor, welcher durch die Division entsteht, alle zur Bilanzierung notwendigen Ströme berechnet werden.

$$Gas_{entstanden} = \frac{Syngas\ Volumenstrom}{Durchsatz\ Klärschlamm} \quad (5-22)$$

$$Asche_{entstanden} = \frac{Asche}{Durchsatz\ Klärschlamm} \quad (5-23)$$

$$Luftbedarf = \frac{Luftmassenstrom}{Durchsatz\ Klärschlamm} \quad (5-24)$$

Mit diesen Werten kann der Klärschlammstrom in der Simulation multipliziert werden, um die Mengen an entstandenem Gas und anfallender Asche, sowie den Luftbedarf zu ermitteln. Eine weitere Variante wäre eine Bilanzierung der Vergasung mit Hilfe einer

Verbrennungsrechnung. Da Daten eines realen Vergasers vorhanden sind wurde jedoch darauf verzichtet.

Zusätzlich können die einzelnen Volumenströme der Gase, aus welchen das Synthesegas zusammengesetzt ist, berechnet werden indem dessen Volumenstrom mit den prozentualen Anteilen der Moleküle aus den Ergebnissen der Gasanalyse multipliziert wird.

Berechnung der Energiebilanzen

Dieses Kapitel widmet sich der energetischen Bilanzierung von, in der Simulation verwendeten, Aggregaten. Als Berechnungsgrundlage wird die am Beginn von Kapitel 4 erklärte Methode herangezogen. Auch bei der Erstellung von Energiebilanzen ist es wichtig, Bilanzgebiete zu definieren.

5.1.5 Energiebilanz der Elektrolyse

Für die Bilanzierung der Elektrolyse kann dasselbe Kontrollvolumen, wie für die Massenbilanz herangezogen werden. Hier werden jedoch, der eingehende Energiestrom und die produzierte Abwärme in die Bilanz miteinbezogen. Es wird angenommen, dass die erwärmten ausgehenden Ströme, auf demselben Temperaturniveau der Elektrolyse in das nächste Aggregat eintreten und nicht abgekühlt werden.

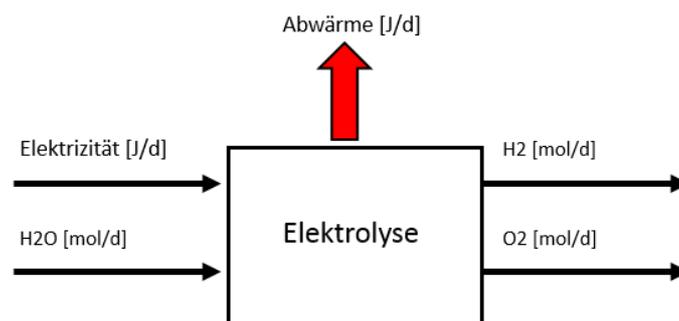


Abbildung 24: Kontrollvolumen der Elektrolyse

Bevor die Differenz der eingehenden und ausgehenden Ströme gebildet werden kann, müssen die Enthalpien h der einzelnen Stoffe berechnet werden. Als Umgebungstemperatur werden 25°C angenommen. Die Temperatur der Elektrolyse ist abhängig von der angewendeten

Technologie und kann in der Simulation angepasst werden. Dies geschieht anhand der in Kapitel 4 erklärten Formeln für Energiebilanzen:

Als nächster Schritt muss der letzte eingehende Strom, die Elektrizität, berechnet werden. Die elektrische Leistung P_{el} der Elektrolyse wird mit der Betriebsspannung U_B und der Betriebsstromstärke I_B ermittelt. Die Spannung für eine Niedertemperatur Elektrolyse beträgt 1,85 V. [50]

$$P_{el} = U_B * I_B \quad (5-25)$$

Wobei sich I_B aus dem Gesetz von Faraday ergibt mit der Ladungszahl z und der Faradaykonstante F [50]:

$$I_b = \dot{n}_{H_2} * z * F \quad (5-26)$$

Jetzt kann die gesamte Energiebilanz angeschrieben werden. Es werden für die Berechnung die molaren Heizwerte herangezogen.

$$\left(\dot{n}_{H_2} * (h_{H_2}^0 + H_{u,H_2}) + \dot{n}_{O_2} * (h_{O_2}^0 + H_{u,O_2}) + \dot{Q}_{ab} \right) - \left(\dot{n}_{H_2O} * (h_{H_2O}^0 + H_{u,H_2O}) + P_{el} \right) = 0 \quad (5-27)$$

5.1.6 Energiebilanz der Methanisierung

Das Bilanzgebiet der Energiebilanz der Methanisierung sieht wie folgt aus:

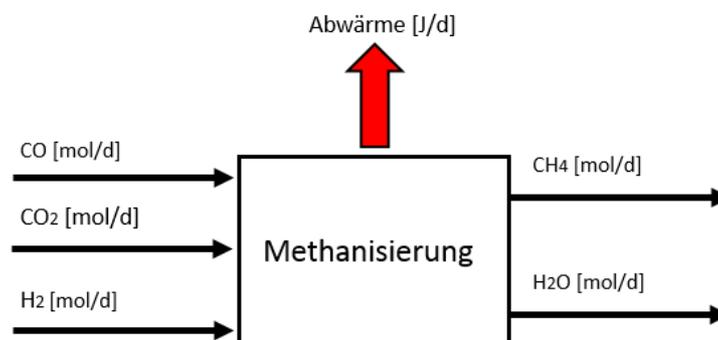


Abbildung 25: Kontrollvolumen Methanisierung

Zur Erstellung der Energiebilanz wird analog zur Bilanzierung der Elektrolyse vorgegangen, indem die spezifischen Enthalpien der eingehenden und austretenden Stoffströme ermittelt werden. Der Unterschied der beiden Aggregate liegt in der benötigten Arbeit für eine adiabate Verdichtung der eintretenden Ströme, um das hohe Druckniveau der Methanisierung zu erreichen. Deshalb wird in diesem Kapitel näher auf die Berechnung des Abwärmestroms und auf die adiabate Verdichtung eingegangen.

In vorhergehenden Kapiteln wurde erklärt, dass sich die Gesamtanlage in einem stationären Zustand befindet, um die Simulation in Simulink zu vereinfachen. Das heißt, dass zur Bilanzierung angenommen werden kann, dass das Aggregat auf Betriebstemperatur gehalten wird und nur jene Energie abgeführt werden muss, die sonst zu einer Temperaturerhöhung führen würde. Bei der Berechnung des Verdichters wird die Annahme getroffen, dass Druck und Temperaturerhöhung nur durch die Arbeit des Verdichters herbeigeführt wird und nicht durch Wärmezufuhr von außen. Deshalb gilt für die Verdichtung folgender Zusammenhang [51].

$$\delta W = \delta U = m * c_v * dT \quad (5-28)$$

Zusätzlich gilt der Zusammenhang:

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (5-29)$$

Der Isentropenexponent κ wird berechnet aus den Wärmekapazitäten für konstantes Volumen und konstanten Druck.

$$\kappa_i = \frac{c_p}{c_v} \quad (5-30)$$

Mit folgender Formel lässt sich c_v mit der Gaskonstante R berechnen, wenn die c_p bekannt ist.

$$R = c_p - c_v \quad (5-31)$$

Um nun die benötigte Verdichterarbeit zu berechnen müssen zuerst die spezifischen Wärmekapazitäten aller eintretenden Ströme ermittelt werden. Dies geschieht, wie zuvor, mit

Formel (5-7). Da es sich beim zu Verdichtenden Medium um ein Gemisch handelt, wird der Isentropenexponent des Gemisches mit folgender Formel berechnet [52]:

$$\kappa_{\text{Gemisch}} = \frac{\sum_i \frac{x_i * \kappa_i}{\kappa_i - 1}}{\sum_i \frac{x_i}{\kappa_i - 1}} \quad (5-32)$$

In Folge dessen ist es auch noch nötig die Temperatur des Gemisches zu ermitteln.

$$T_{\text{Gemisch}} = \frac{\dot{n}_{H_2} * c_{p,H_2} * T_{H_2} + \dot{n}_{CO_2} * c_{p,CO_2} * T_{CO_2} + \dot{n}_{CO} * c_{p,CO} * T_{CO}}{\dot{n}_{H_2} * c_{p,H_2} + \dot{n}_{CO_2} * c_{p,CO_2} + \dot{n}_{CO} * c_{p,CO}} \quad (5-33)$$

Der Druck der Mischung berechnet sich wie folgt

$$p_{\text{Gemisch}} = p_{H_2} + p_{CO_2} + p_{CO} \quad (5-34)$$

An diesem Punkt sind alle Eigenschaften des Gemisches bekannt und es kann die Temperatur T_2 am Austritt des Verdichters mit Formel (5-29) ermittelt werden. Der Druck p_2 wird gemäß Literaturwerten für den Betriebsdruck in Methanisierungsreaktoren gewählt. [51]

$$T_2 = T_{\text{Gemisch}} * \frac{p_2^{\frac{\kappa_{\text{Gemisch}}-1}{\kappa_{\text{Gemisch}}}}}{p_{\text{Gemisch}}^{\frac{\kappa_{\text{Gemisch}}-1}{\kappa_{\text{Gemisch}}}}} \quad (5-35)$$

Als letzter Schritt kann die Verdichterarbeit dW berechnet werden.

$$dW = (\dot{n}_{H_2} * c_{v,H_2} + \dot{n}_{CO_2} * c_{v,CO_2} + \dot{n}_{CO} * c_{v,CO}) * (T_2 - T_{\text{Gemisch}}) \quad (5-36)$$

Da Verdichter immer Verluste aufweisen ist es möglich einen Verdichtereffizienzgrad η miteinzurechnen, um den realen Arbeitsaufwand dW_{real} zu bestimmen.

$$dW_{\text{real}} = \frac{dW}{\eta} \quad (5-37)$$

Diese reale Verdichterarbeit fließt in die Energiebilanz ein, welche wie folgt aufgestellt werden kann. [51]

$$\begin{aligned} & \left(\dot{n}_{CH_4} * (h_{CH_4}^0 + H_{u,CH_4}) + \dot{n}_{H_2O} * (h_{H_2O}^0 + H_{u,H_2O}) + \dot{Q}_{ab} \right) & (5-38) \\ & - \left(\dot{n}_{H_2} * (h_{H_2}^0 + H_{u,H_2}) + \dot{n}_{CO_2} * (h_{CO_2}^0 + H_{u,CO_2}) \right. \\ & \left. + \dot{n}_{CO} * (h_{CO}^0 + H_{u,CO}) + dW_{real} \right) = 0 \end{aligned}$$

5.1.7 Energiebilanz der Kläranlage inklusive Faulturm

Die Daten aus einer Simulation für Abwasserreinigungsanlagen in Excel, welches im empirischen Teil erklärt wird, werden benutzt, um eine Energiebilanz zu erstellen. In Abbildung 26 ist das Kontrollvolumen der Anlage dargestellt.

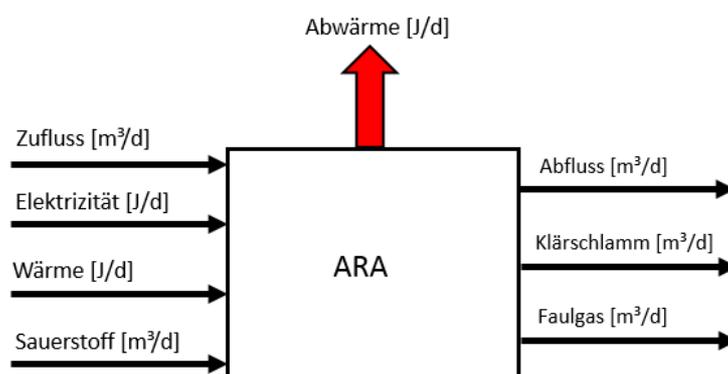


Abbildung 26: Kontrollvolumen der Abwasserreinigungsanlage

Der Energieinhalt des zu- und abfließenden Wassers wird anhand des CSB bestimmt [53]:

$$E_{Zufluss} = CSB_{Zufluss} * 13,6 * 1000 * \dot{M}_{Zufluss} \quad (5-39)$$

Analog dazu wird der Energieinhalt des Abflusses $E_{Abfluss}$ bewertet. Als nächstes wird der Energieinhalt des Klärschlammes $E_{Klär}$ und des Faulgases E_{Faul} bewertet, welche den Heizwerten entsprechen. Für den Sauerstoffstrom E_{O_2} wird dessen Wärmeinhalt mit Hilfe der Wärmekapazitäten berechnet. Zum Schluss werden die Ströme für Wärme $E_{Wärm}$ und Energie E_{Elektr} in J/d in die Energiebilanz mit einbezogen, welche wie folgt angeschrieben werden kann:

$$(E_{\text{Abfluss}} + E_{\text{Klär}} + E_{\text{Faul}}) - \left(E_{\text{Zufluss}} + E_{\text{Elektr}} + E_{\text{Wärm}} + E_{\text{O}_2} + \dot{Q}_{\text{ab}} \right) = 0 \quad (5-40)$$

Somit ist die vollständige Bilanz aufgestellt und dient nun als Grundlage für die Erstellung der Exergiebilanz.

5.1.8 Energiebilanz des Vergasers

Aufbauend auf der Massenbilanz wird in diesem Kapitel eine Energiebilanz für den Vergaser erstellt. Dafür müssen die Energieinhalte aller eingehenden und ausgehenden Ströme ermittelt werden. Im Gegensatz zur Elektrolyse werden die austretenden Ströme des Vergasers auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Bilanz setzt sich zusammen aus dem eintretenden Klärschlamm $\dot{M}_{\text{Klär}}$, der austretenden Asche \dot{M}_{Asche} und dem austretenden Synthesegas, welches sich aus mehreren Gasen besteht. In der Asche befindet sich nicht verbrauchter Kohlenstoff C_{rest} .

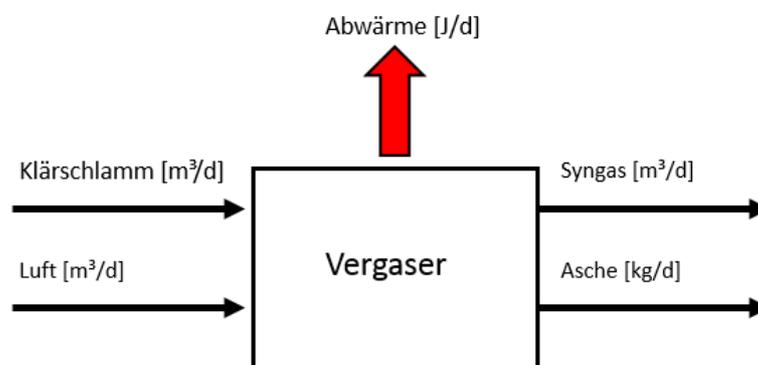


Abbildung 27: Kontrollvolumen des Vergasers

Die vollständige Energiebilanz wird wie folgt aufgestellt:

$$E_{\text{ein}} = \dot{M}_{\text{Klär}} * H_{\text{u,Klär}} + \dot{M}_{\text{Luft}} * (h_{\text{Luft}} + H_{\text{u,Luft}}) \quad (5-41)$$

$$E_{\text{aus}} = \left(\dot{n}_{H_2} * (h_{H_2}^0 + H_{u,H_2}) + \dot{n}_{CH_4} * (h_{CH_4}^0 + H_{u,CH_4}) + \dot{n}_{CO} * (h_{CO}^0 + H_{u,CO}) + \dot{n}_{CO_2} * (h_{CO_2}^0 + H_{u,CO_2}) + \dot{M}_{Asche} * (h_{Asche} + C_{rest} * H_{u,C}) + \dot{Q}_{ab} \right) \quad (5-42)$$

Nun wird die Differenz zwischen eintretendem Energiestrom und austretendem Energiestrom berechnet:

$$E_{\text{aus}} - E_{\text{ein}} = 0 \quad (5-43)$$

5.2 Berechnung der Exergiebilanzen

In Kapitel 4 wurde grundlegend erklärt, wie eine Exergiebilanz aufzustellen ist. Dieses Kapitel widmet sich der Anwendung dieses Wissens auf die Aggregate der Simulation.

5.2.1 Exergiebilanz der Elektrolyse

Das Kontrollvolumen für die Exergiebilanz der Elektrolyse gleicht dem der Energiebilanz. Was sich ändert ist ein zusätzlicher Exergieverluststrom, welcher die, im Prozess verloren gegangene, Exergie darstellt.

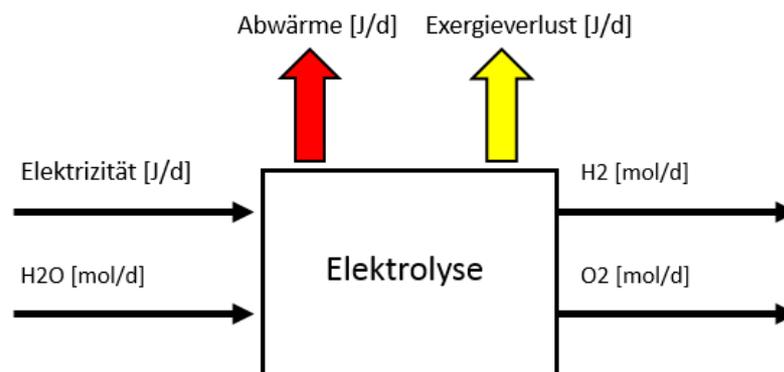


Abbildung 28: Kontrollvolumen der Elektrolyse für die Exergiebilanz

Zu aller erst müssen die Enthalpien der Ströme mit den Formeln aus Kapitel 4 berechnet werden

Anders als bei der Energiebilanz muss an dieser Stelle die Entropie berechnet werden, um dann gemeinsam mit der Enthalpie in die Exergiefunktion eingesetzt zu werden.

Die Entropie des Stoffstromes berechnet sich wie folgt:

$$s_{\text{H}_2}^0(T) = \int_{T_0}^T \frac{c_{p,\text{H}_2}}{T} dT - \int_{p_0}^p \frac{R}{p} dp \quad (5-44)$$

Nach der Integration kann die Formel angeschrieben werden als:

$$s_{\text{H}_2}^0(T) = c_{p,\text{H}_2} * \ln \frac{T}{T_0} - R * \ln \frac{p}{p_0} \quad (5-45)$$

Jetzt können die Entropie und die Enthalpie des Stoffstromes in die Exergiefunktion, welche für eine vollständige Exergiebilanz benötigt wird, einsetzen werden.

$$b = h_{\text{H}_2}^0(T) - T_0 * s_{\text{H}_2}^0(T) \quad (5-46)$$

Die Differenz aus Enthalpie und Entropie multipliziert mit der Temperatur des Referenzzustandes ergibt die Exergie b . Als nächster Schritt wird der chemische Anteil der Exergie mit Hilfe der Heizwerte ermittelt, wie schon zuvor beim Aufstellen der Energiebilanzen. Die Formel für die chemische und thermische Exergie lässt sich wie folgt anschreiben:

$$Ex_{\text{H}_2} = \dot{n}_{\text{H}_2} * b + \dot{n}_{\text{H}_2} * H_{u,\text{H}_2} \quad (5-47)$$

Exergien der restlichen Stoffströme werden analog dazu berechnet.

Der Abwärmestrom \dot{Q}_{ab} wird aus der Energiebilanz ermittelt und mit dem Carnotwirkungsgrad multipliziert, um die verfügbare Exergie zu berechnen. Für die Exergie des Wärmestromes ergibt sich folglich:

$$Ex_{\text{Abwärme}} = \dot{Q} * \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5-48)$$

Zum Schluss bleibt nur noch der Energiestrom der Elektrizität zu bewerten, um die gesamte Exergiebilanz aufzustellen. Allerdings ist elektrischer Strom eine Energieform, welche sich zu

hundert Prozent in Wärme umwandeln lässt und deshalb aus hundert Prozent Exergie besteht. Schlussfolgernd kann die Exergiebilanz der Elektrolyse aufgestellt werden.

$$\left(\dot{n}_{H_2} * (b_{H_2} + H_{u,H_2}) + \dot{n}_{O_2} * (b_{O_2} + H_{u,O_2}) + \dot{Q}_{ab} * \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \right) - (\dot{n}_{H_2O} * (b_{H_2O} + H_{u,H_2O}) + P_{el}) = LW \quad (5-49)$$

Das Ergebnis aus dieser Bilanz ist direkt der Exergieverlust LW (Lost Work).

5.2.2 Exergiebilanz der Methanisierung

Für die Exergiebilanz der Methanisierung werden, genau wie bei der Energiebilanz, alle eintretenden und austretenden Ströme betrachtet. Beim Aufstellen der Exergiebilanz kommt zusätzlich der Exergieverluststrom hinzu, welcher die in Anergie umgewandelte, Exergie darstellt. Dieser Strom ist kein Exergiestrom per Definition, sondern eine Möglichkeit in dieser Arbeit den vernichteten Anteil der Exergie darzustellen.

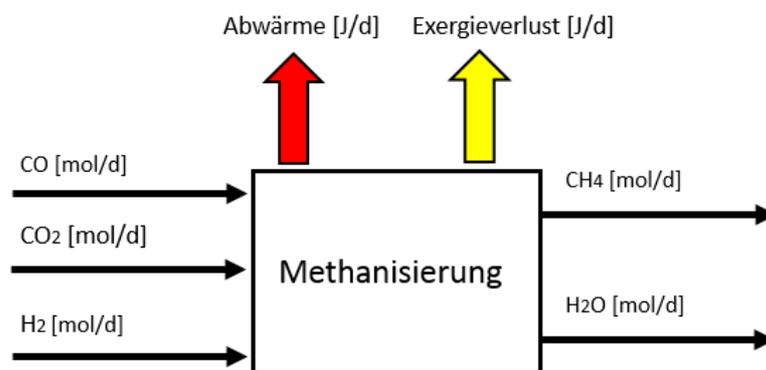


Abbildung 29: Bilanzgebiet der Methanisierung für die Exergiebilanz

Zuerst wird der thermische Teil der Exergie berechnet, indem die Enthalpien h_i^0 und Entropien s_i^0 der Molenströme \dot{n}_i in die Exergiefunktion eingesetzt werden. Danach wird der chemische Anteil der Exergie unter Verwendung der Heizwerte $H_{u,i}$ ermittelt und somit die gesamte Exergie der Stoffströme berechnet. Die Abwärme Q_{ab} kann mit der Energiebilanz der Methanisierung bilanziert werden, um sie hier wiederum mit dem Carnotwirkungsgrad zu multiplizieren. Die vollständige Exergiebilanz lautet wie folgt:

Die Exergie der austretenden Ströme wird mit Ex_{aus} dargestellt.

$$Ex_{\text{aus}} = \dot{n}_{CH_4} * (b_{CH_4} + H_{u,CH_4}) + \dot{n}_{H_2O} * (b_{H_2O} + H_{u,H_2O}) + \dot{Q}_{\text{ab}} * \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5-50)$$

Die Summe der Exergien der eintretenden Ströme Ex_{ein} ergibt:

$$Ex_{\text{ein}} = \dot{n}_{H_2} * (b_{H_2} + H_{u,H_2}) + \dot{n}_{CO_2} * (b_{CO_2} + H_{u,CO_2}) + \dot{n}_{CO} * (b_{CO} + H_{u,CO}) \quad (5-51)$$

Um den Exergieverlust zu berechnen muss die Differenz der beiden Ströme erstellt werden.

$$Ex_{\text{aus}} - Ex_{\text{ein}} = LW \quad (5-52)$$

5.2.3 Exergiebilanz der Kläranlage inklusive Faulturm

Die Inputdaten für die Erstellung dieser Bilanz stammen aus dem Excel-Berechnungstool.

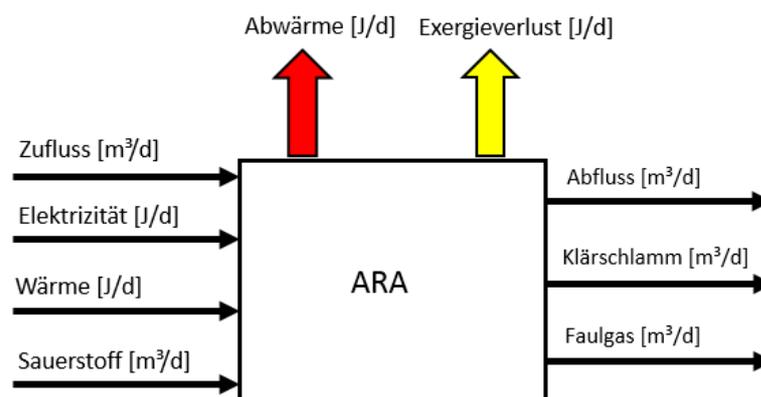


Abbildung 30: Kontrollvolumen der Abwasserreinigungsanlage für die Exergiebilanz

Alle Zu- und Abflüsse müssen für die Exergiebilanz bewertet werden, um aus ihnen eine Differenz zu bilden, welche die verloren gegangene Arbeit LW darstellt. Der Zu- Ex_{Zufluss} und Abfluss Ex_{Abfluss} des Wassers wird anhand des CSBs bewertet [53]. Für den getrockneten Klärschlamm $Ex_{\text{Klär}}$ und das Faulgas Ex_{Faul} erfolgt die Bewertung mit Hilfe deren Heizwerten. Die benötigte Wärme $Ex_{\text{Wärm}}$ für die Trocknung, den Faulturm und Aggregat der Abwasserreinigung wird mit dem Carnot-Wirkungsgrad multipliziert. Zuletzt wird der Exergieinhalt des Sauerstoffstroms E_{O_2} mit der Wärmekapazität und der Entropie des Stoffstromes ermittelt. Es wird zusätzlich davon ausgegangen, dass sich die austretenden

Ströme auf Umgebungstemperatur befinden. Aus diesen Informationen wird nun die Exergiebilanz aufgestellt:

$$Ex_{aus} = Ex_{Abfluss} + Ex_{Klär} + Ex_{Faul} \quad (5-53)$$

$$Ex_{ein} = Ex_{Zufluss} + Ex_{Elektr} + Ex_{Wärm} + Ex_{O_2} + \dot{Q}_{ab} * \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (5-54)$$

$$Ex_{aus} - Ex_{ein} = LW \quad (5-55)$$

5.2.4 Exergiebilanz des Vergasers

Als Grundlage für die Exergiebilanz des Vergasers dient, genau wie bei der Elektrolyse, die Energiebilanz.

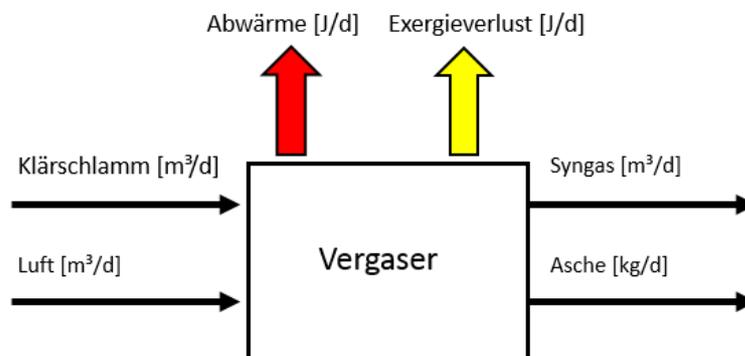


Abbildung 31: Kontrollvolumen des Vergasers für die Exergiebilanz

Genau wie in Kapitel 4 erklärt, muss zuerst für jeden Strom die Exergiefunktion $b = h_i^0(T) - T_0 * s_i^0(T)$ berechnet werden. Dies geschieht mit der Differenz der Enthalpien h_i^0 und der Entropie s_i^0 , welche mit der Umgebungstemperatur T_0 multipliziert wird. Zusätzlich wird der chemische Anteil der Exergie wieder mit den Heizwerten H_u hinzuaddiert. Es ist zu beachten, dass das Syngas sich aus mehreren Gasen zusammensetzt und deshalb für jedes Gas der Exergieinhalt berechnet werden muss.

Die eintretenden Ströme werden wie folgt bilanziert.

$$Ex_{\text{ein}} = \dot{M}_{\text{Klär}} * H_{\text{u,Klär}} + \dot{M}_{\text{Luft}} * (b_{\text{Luft}} + H_{\text{u,Luft}}) \quad (5-56)$$

Und die Exergie der austretenden Ströme wird mit folgender Formel berechnet.

$$Ex_{\text{aus}} = \left(\dot{n}_{H_2} * (b_{H_2} + H_{\text{u,H}_2}) + \dot{n}_{CH_4} * (b_{CH_4} + H_{\text{u,CH}_4}) + \dot{n}_{CO} * (b_{CO} + H_{\text{u,CO}}) + \dot{n}_{CO_2} * (b_{CO_2} + H_{\text{u,CO}_2}) + \dot{M}_{\text{Asche}} * (h_{\text{Asche}} + C_{\text{rest}} * H_{\text{u,C}}) + \dot{Q}_{\text{ab}} * \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \right) \quad (5-57)$$

Wieder wird die Differenz der eintretenden und austretenden Energieströme gebildet, um die verlorene Arbeit LW zu berechnen.

$$Ex_{\text{aus}} - Ex_{\text{ein}} = LW \quad (5-58)$$

6 EMPIRISCHER TEIL

Eine optimale Integration von Power-to-Gas Anlagen in Abwasserreinigungsanlagen ist ohne fundierte Analyse des Gesamtsystems ein schwieriges Unterfangen. Die Berechnungen in diesem Kapitel stellen rein eine Potentialanalyse dar, denn zum Beispiel ist noch nicht abgeklärt ob Syngas zur Methanisierung eingesetzt werden kann. Dieses Kapitel widmet sich dem Aufbau der drei erstellten Matlab/Simulink Modelle und deren Analyse. Zum Schluss werden die Ergebnisse veranschaulicht und diskutiert.

6.1 Grundlegendes zu den 3 Modellen

Für die Modellierung in Simulink wurden 3 verschiedene Varianten von in Kläranlagen integrierten Power-to-Gas Anlagen ausgewählt:

- **Variante Anaerob ohne Vergaser:** Power-to-Gas integriert in eine anaerobe Abwasserreinigungsanlage (ARA) ohne Vergasung.
- **Variante Anaerob mit Vergaser:** Power-to-Gas integriert in eine anaerobe Abwasserreinigungsanlage (ARA) inklusive Vergasung.
- **Variante Aerob mit Vergaser:** Power-to-Gas integriert in eine aerobe Abwasserreinigungsanlage (ARA) inklusive Vergasung.

6.1.1 Variante Anaerob ohne Vergaser

Hier wird eine anaerobe ARA mit Power-to-Gas verknüpft und in Abbildung 32 dargestellt. Der Unterschied zu den anderen Varianten liegt in der Abwesenheit eines Vergasers. Somit geht in dieser Variante eine der größten Kohlendioxidquellen verloren. Durch die geringeren Volumenströme werden allerdings nur kleine Aggregate benötigt. Eine genaue Betrachtung des Systems folgt in späteren Kapiteln. In Abbildung 32 ist das Fließbild von Variante Anaerob ohne Vergaser dargestellt.

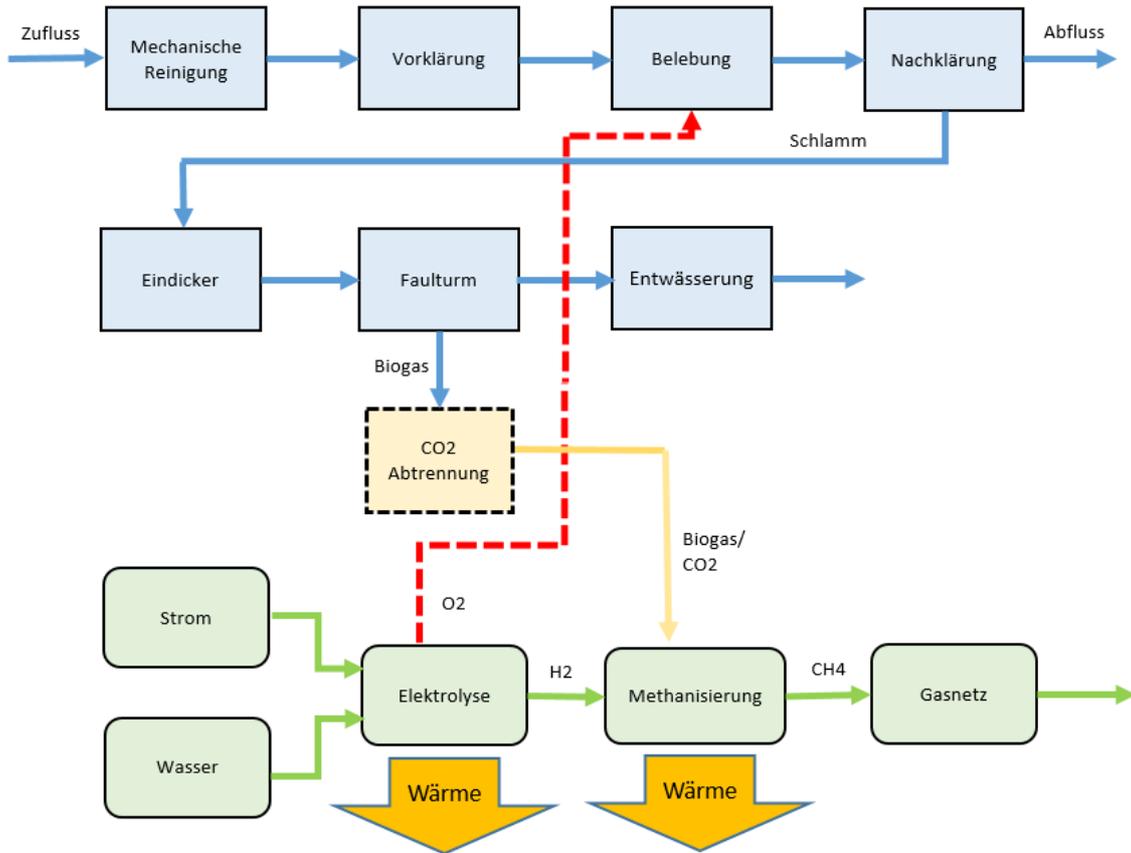


Abbildung 32: Variante Anaerob ohne Vergaser

6.1.2 Variante Anaerob mit Vergaser

In nachfolgender Abbildung ist Variante Anaerob mit Vergaser dargestellt. Dieses System besitzt eine vollständige anaerobe Abwasserreinigung inklusive Trocknung, Faulturm und Vergasung. Die produzierten Kohlendioxid- und Kohlenmonoxidströme aus Faulturm und Vergasung können in der Methanisierung zu Methan weiterverarbeitet werden. Die Abwärmeströme aus Elektrolyse, Vergaser und Methanisierung bieten die Möglichkeit in Aggregate eingebunden zu werden, die Wärme für ihren Betrieb benötigen. Eine genaue Analyse des Systems wird in den nachfolgenden Kapiteln durchgeführt.

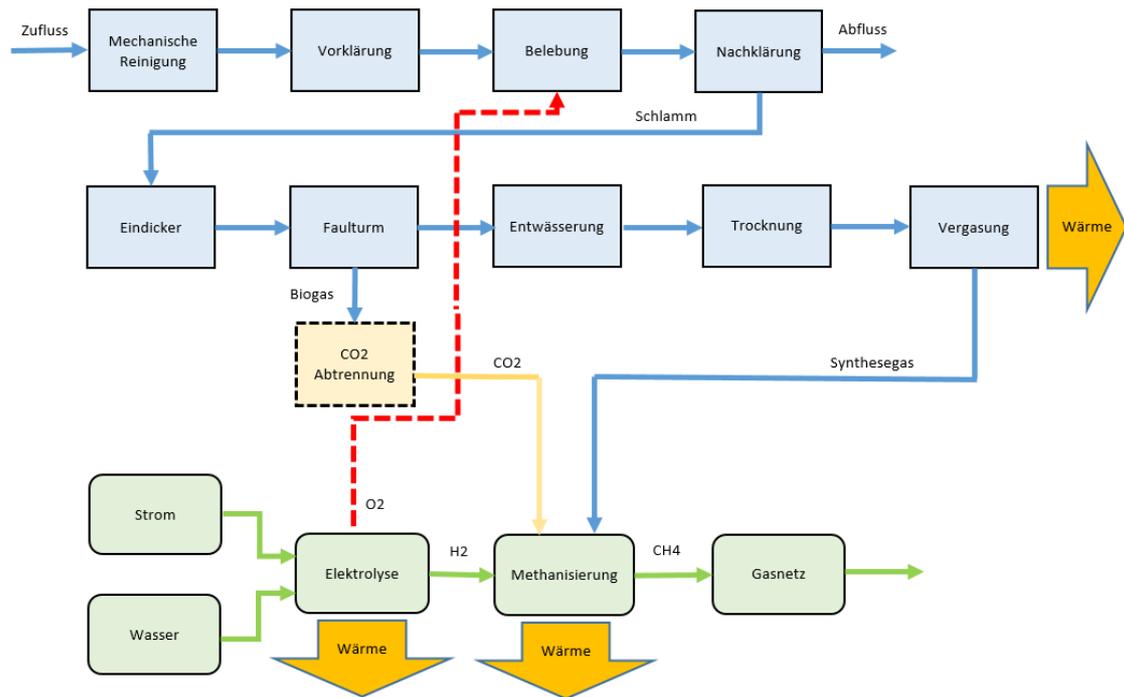


Abbildung 33: Variante Anaerob mit Vergaser

6.1.3 Variante Aerob mit Vergaser

Variante Aerob mit Vergaser besteht aus einer aeroben ARA mit integrierter Power-to-Gas Anlage und ist in Abbildung 34 dargestellt. Im Vergleich zu den anaeroben Varianten existiert hier kein Faulturm, welcher als Kohlendioxidquelle dienen könnte. Sauerstoff- und Wärmeströme können auch hier wieder in die Abwasserreinigung integriert werden

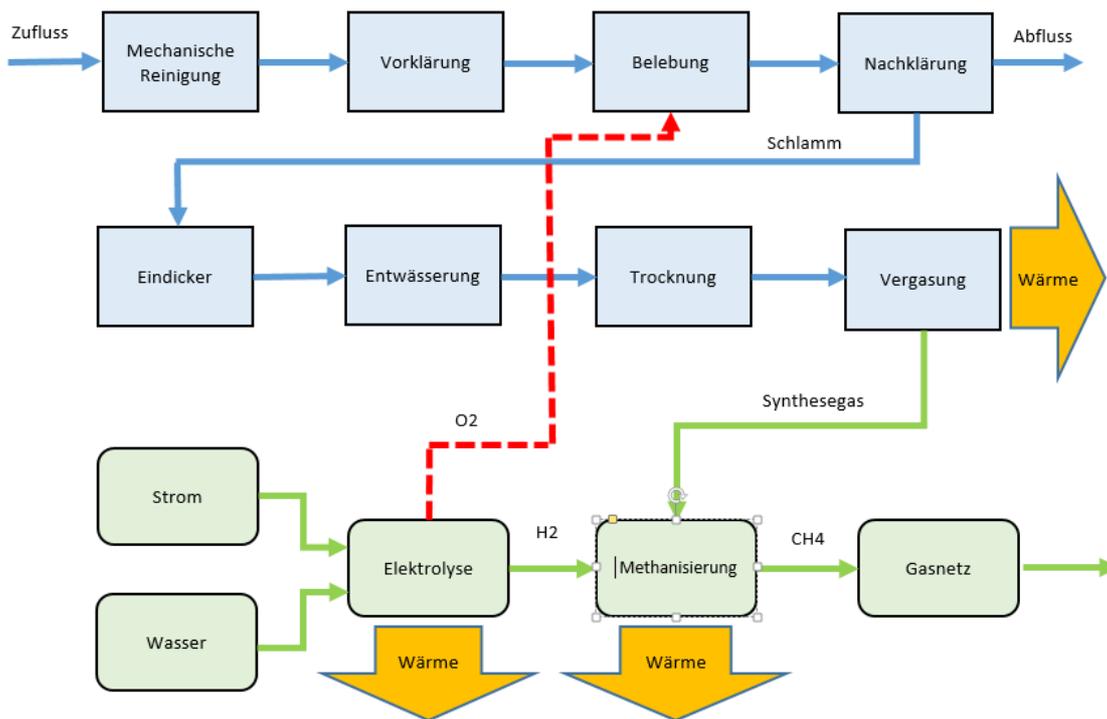


Abbildung 34: Variante Aerob mit Vergaser

6.2 Erstellung der Simulation in Matlab/Simulink

Grundlage für jede Erstellung einer Simulation in Matlab/Simulink ist ein mathematisches Grundgerüst, welches als Code ausgedrückt wird. Das für diese Arbeit erstellte Simulationsmodell bedient sich, den in Kapitel 4 beschriebenen, Bilanzgleichungen. Diese Gleichungen wurden in einen Matlabcode verpackt, um ihn in weiterer Folge als Quelldatei für eine „Level-2 Matlab S-Function“ zu nutzen. Dies ist ein benutzerdefinierter Block mit einer gewünschten Zahl an Inputs und Outputs und ermöglicht die Verarbeitung von Daten jedes Typs. Der Matlab S-Function Block führt genau, die im Code hinterlegten, Befehle aus. Dabei bedient er sich an den Informationen aus dem Input, teilt sie Variablen zu und gibt nach der Berechnung die Werte als Outputs wieder aus. Werden nun mehrere dieser Blöcke zusammengeschlossen und mit anderen Operatoren im Simulink verbunden, kann ein komplexes Modell (Abbildung 35) entwickelt werden. Die schwarzen Linien stellen den Informationsfluss und die Quadrate mit Bildern die Submodelle dar.

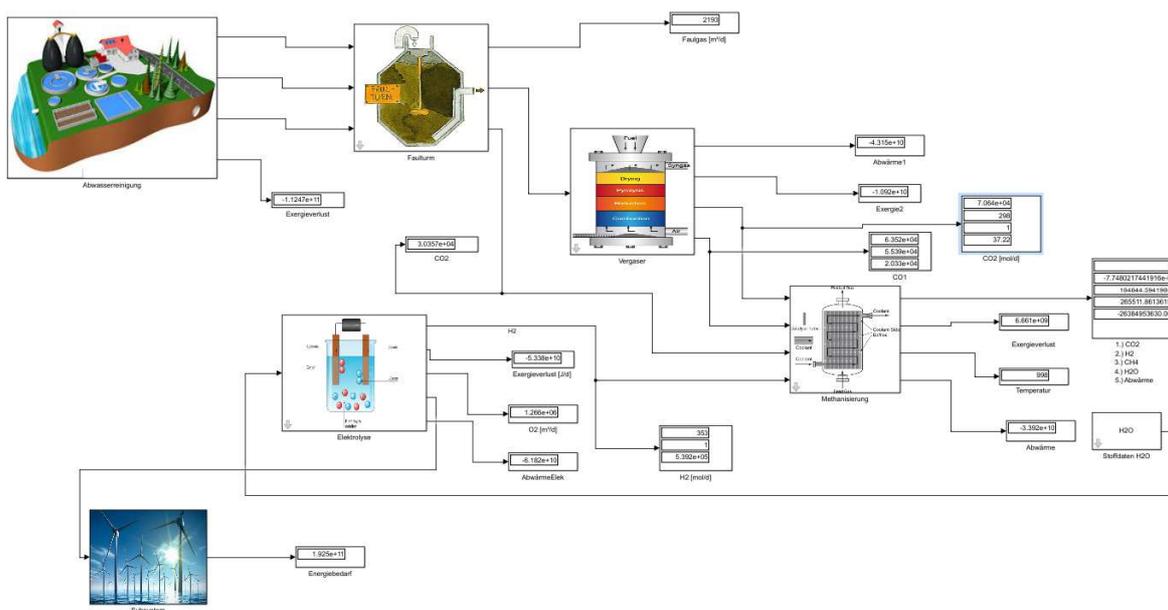


Abbildung 35: Darstellung eines Modelles in Simulink [54–59]

Die Submodelle besitzen wiederum Inputs und Outputs, welche die Informationen auf eine andere Ebene heben, um dort von Blocks weiterverarbeitet zu werden. Abbildung 36 zeigt ein Submodell. Weiße Quadrate stellen Level-2 Matlab S-Functions und graue Quadrate Submodelle dar.

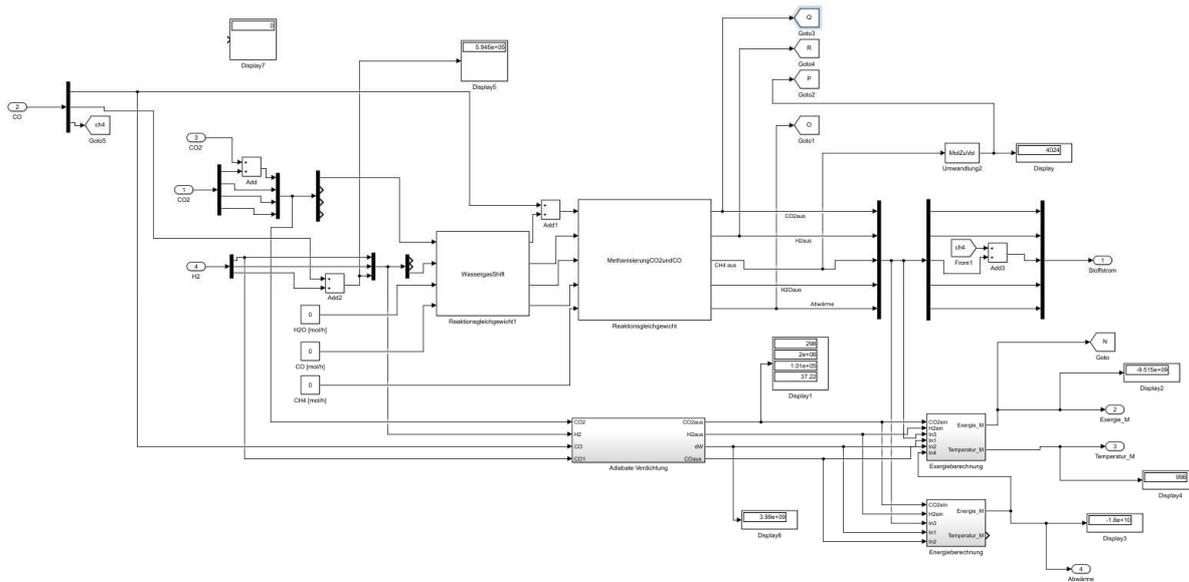


Abbildung 36: Darstellung eines Submodelles

Die Inputparameter für die auf dieser Modellierung basierenden Analysen stammen aus einem modularen Simulationsmodell zur Ermittlung von Massen- und Energiebilanzen in Microsoft Excel und werden manuell in die Simulink Simulation übertragen. Das Simulationsmodell für Abwasserreinigungsanlagen bietet die Möglichkeit alle gängigen Prozessrouten zu simulieren. Als Eingabewerte für das Modell in Excel müssen Einwohnerwerte angegeben werden. [60] Um ein möglichst großes Spektrum abzudecken, wurden die Werte 25.000, 50.000, 75.000, 100.000, 200.000, 300.000 gewählt. Auf Basis der Einwohnerwerte berechnet das Modell die notwendigen Eingabeparameter für das Modell in Simulink. Diese sind [60]:

- Zufluss [m^3/d]
- Abfluss [m^3/d]
- Elektrizitätsbedarf [kWh/d]
- Wärmebedarf [kWh/d]
- Sauerstoffverbrauch [kg/d]
- Faulgasmenge [m^3/d]
- Menge getrockneter Nutzschlamm [m^3/d]

Zusätzlich wird der Heizwert des Klärschlammes benötigt. Dazu wurde das Diagramm von Spliethoff [61] zur Hilfe genommen. Im Diagramm sind der Aschegehalt und der Wassergehalt gegen den unteren Heizwert aufgetragen. [61]

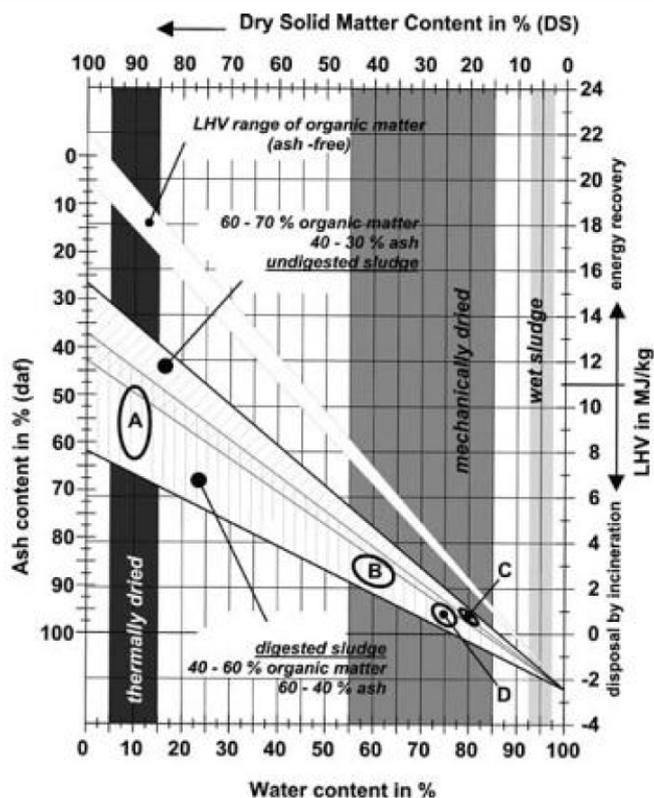


Abbildung 37: Heizwert von Klärschlämmen in Abhängigkeit von Asche und Wassergehalt [61]

Daraus wurde der Heizwert für Schlämme aus anaeroben Anlagen mit 11 MJ/kg und für Schlämme aus aeroben Anlagen mit 13,2 MJ/kg bestimmt. Für Klärschlämme, welche rein mechanisch getrocknet werden wird ein Heizwert von 4 MJ/kg angenommen. Die Dichte von thermisch getrockneten Klärschlämmen aus anaeroben Anlagen beträgt 1600 kg/m^3 und jene für thermisch getrocknete Klärschlämme aus aeroben 1400 kg/m^3 . Die Daten für die Dichte stammen aus dem Excel-Berechnungstool.

Sind diese Daten übertragen kann in Simulink die Simulation gestartet werden. Die Ergebnisse werden direkt in den Workspace von Matlab in eine Tabelle eingetragen. In einem weiteren Schritt werden diese Daten graphisch in Diagrammen und Flussbildern zur besseren Darstellung verarbeitet. Die nächste Abbildung stellt den Prozess für die Erstellung eines Simulationsmodelles in Simulink dar:

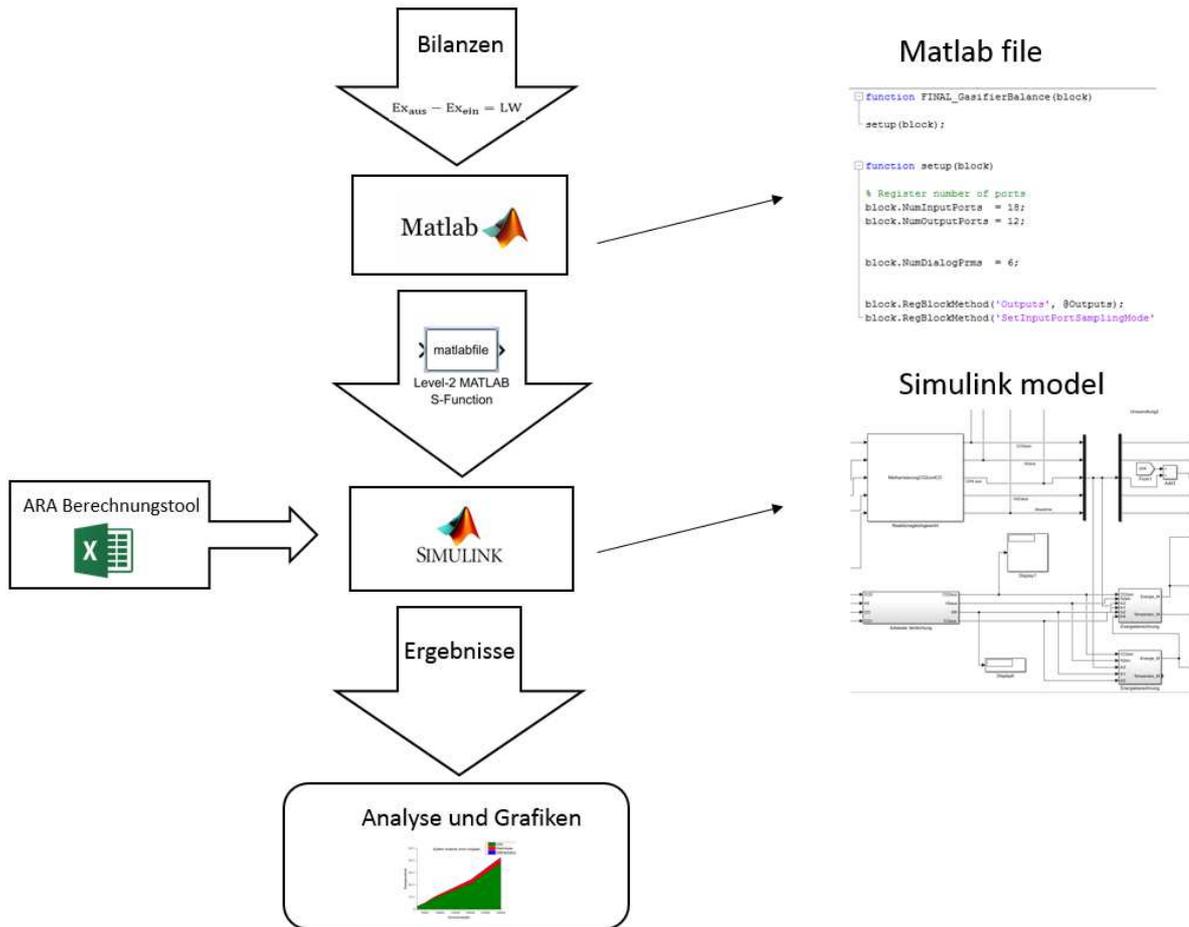


Abbildung 38: Prozessfließbild für die Erstellung der Simulation

In Tabelle 6 und Tabelle 7 im Anhang Tabelle 7: Ergebnisse der Simulation Teil 2 sind die simulierten Daten, welche zur Durchführung der Analyse benötigt werden ersichtlich. Die Tabellen sind aufgeteilt in die drei analysierten Varianten und enthalten alle Daten, welche mit Simulationsmodell berechenbar sind.

6.3 Ergebnisse der Analyse

Zur optimalen Verbindung zweier System ist es von großer Notwendigkeit diese zuerst zu verstehen, zu simulieren und die Ergebnisse zu analysieren. Dieses Kapitel widmet sich der Darstellung und Diskussion der Analyseergebnisse. Alle in diesem Kapitel erstellten Grafiken beziehen sich auf den Einwohnerwert 100.000.

6.3.1 Anaerobe ARA mit Vergaser mit integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Anaerob mit Vergaser)

In nachfolgenden Abbildungen sind Massen-, Energie- und Exergieströme der Variante Anaerob mit Vergaser in Form von Flussbildern dargestellt. Die Blocks stehen für die einzelnen Aggregate des Gesamtsystems. Jener Block, welcher mit ARA beschriftet ist schließt alle Aggregate der Abwasserreinigung inklusive Faulturm und Trocknung mit ein. Die Stärke der Balken, welche Stoffströme darstellen, steht in Relation zur Größe der Ströme. Das heißt, je breiter ein Balken ist, desto größer ist sein Strom. Jeder Balken in Abbildung 39 stellt also einen Massenstrom bestimmter Größe mit der Einheit Kilogramm pro Tag dar. Interessant für den Betrachter sind Import und Exportströme, da diese Anzeigen welche Stoffe eingesetzt werden müssen und welche Stoffe produziert werden. Das Symbol E steht für einen Exportstrom, also für einen Strom der das Bilanzgebiet verlässt und I steht für einen Importstrom, einen Strom der in das Bilanzgebiet eintritt. Jedoch muss beachtet werden, dass die Massenbilanz keine Energieströme wie die benötigte Wärme oder Elektrizität veranschaulicht. Auffallend bei Variante Anaerob mit Vergaser ist die große Menge an CH_4 , die im Prozess produziert wird. Denn sowohl in der Methanisierung, als auch im Vergaser und in der Abwasserreinigung wird Methan produziert. So sind es 3,8 t/d in der Methanisierung und 0,5 t/d im Vergaser. Dazu kommt das im Faulgas anteilige Methan. Für den CO_2 -Geahlt im Faulgas wurden 35% gewählt und somit ergibt sich für den Methananteil zirka 65%. Damit beträgt die Gesamtmenge an Methan 5,6 t/d.

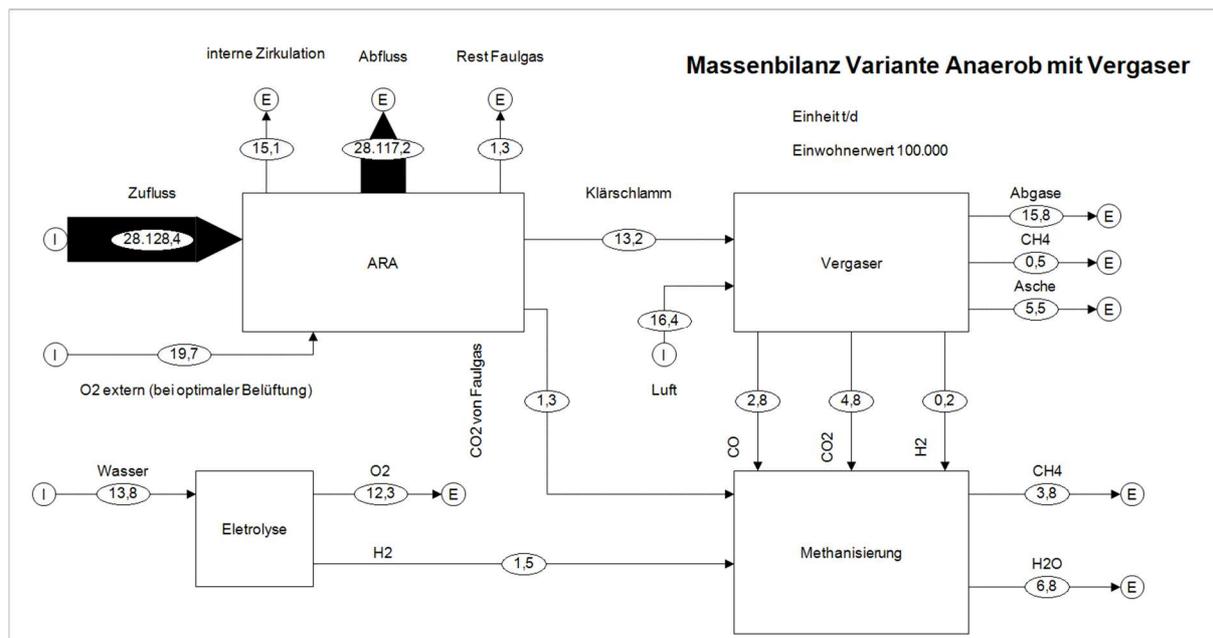


Abbildung 39: Massenflussdiagramm Variante Anaerob mit Vergaser

Es reicht nicht nur die Massenbilanz einer Anlage zu betrachten, denn auch Energiebilanzen geben wertvolle Informationen preis. In nachfolgender Abbildung ist eine solche Energiebilanz dargestellt. Der Unterschied zur Massenbilanz ist, dass die Ströme keine Massenströme sind, sondern Energieströme, welche die Einheit Megajoule pro Tag besitzen. Farblich wurden sie gekennzeichnet und somit stehen schwarze Balken für alle Energieströme außer Wärmeenergie. Denn diese ist durch rote Balken dargestellt. Einer der Vorteile von Energiebilanzen ist, dass auch Verbräuche von Wärme und Strom, die nicht zu vernachlässigen sind, veranschaulicht werden. Die größten Energieverluste verzeichnet die Abwasserreinigung, gefolgt von Elektrolyse und Vergaser. Vor Eintritt in die Methanisierung werden alle Ströme auf Umgebungszustand von 25°C und 1 bar gebracht, da die Methanisierungsreaktion stark exotherm ist und der Reaktor durch warme eintretende Ströme, nicht noch mehr erwärmt werden soll. Denn Wärme müsste ansonsten zusätzlich abgeführt werden. Ströme die aus der Methanisierung stammen, befinden sich noch auf Temperaturniveau der Methanisierung. Eine der wichtigsten Informationen, die aus Fließbildern abgelesen werden kann, sind die Wirkungsgrade der einzelnen Aggregate. So erreicht die Methanisierung mit Nutzung des Wärmeinhaltes der austretenden Ströme einen energetischen Wirkungsgrad von 87%. Wird die Abwärme nicht genutzt, erreicht sie einen Wirkungsgrad von 79%. Dies ist mit Werten aus der Literatur vergleichbar [9]. Der energetische Wirkungsgrad der Elektrolyse 68% ist ebenfalls mit dem Wirkungsgrad aus der Literatur, welcher 70% beträgt, vergleichbar [9]. Der energetische Wirkungsgrad der

Vergasung beträgt 54%. Somit ergibt der Gesamtwirkungsgrad der Anlage von 11,9%. Im Prozess entsteht sehr viel Wärme, welche benutzt werden kann, um den Wärmebedarf der Abwasserreinigung zu decken. Zusätzlich kann durch Anreicherung der Gebläseluft, mit dem Sauerstoff aus der Elektrolyse, Energie in der Belüftung eingespart werden. Denn durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration in der eingeblasenen Luft, muss das Gebläse ein geringeres Luftvolumen pumpen, um dieselbe Menge an Sauerstoff ins Belebungsbecken zu fördern. Demnach ist die eingesparte Energiemenge genau jene, welche nötig wäre, um den Sauerstoff der Elektrolyse ins Belebungsbecken zu pumpen. Die Berechnung geschieht mit dem Standard-Sauerstofftertrag (SAE), welcher für Druckbelüftung 4,1 kg O₂/kWh beträgt. Dieser Wert wurde aus dem Excel Berechnungstool für Kläranlagen entnommen. Aufgrund der Sauerstoffanreicherung ist eine Erhöhung des SAE auf 6,5 möglich. In Variante Anaerob mit Vergaser können somit rund 3000 kWh pro Tag eingespart werden. Dies entspricht 33% des Energieverbrauchs der Belüftung.

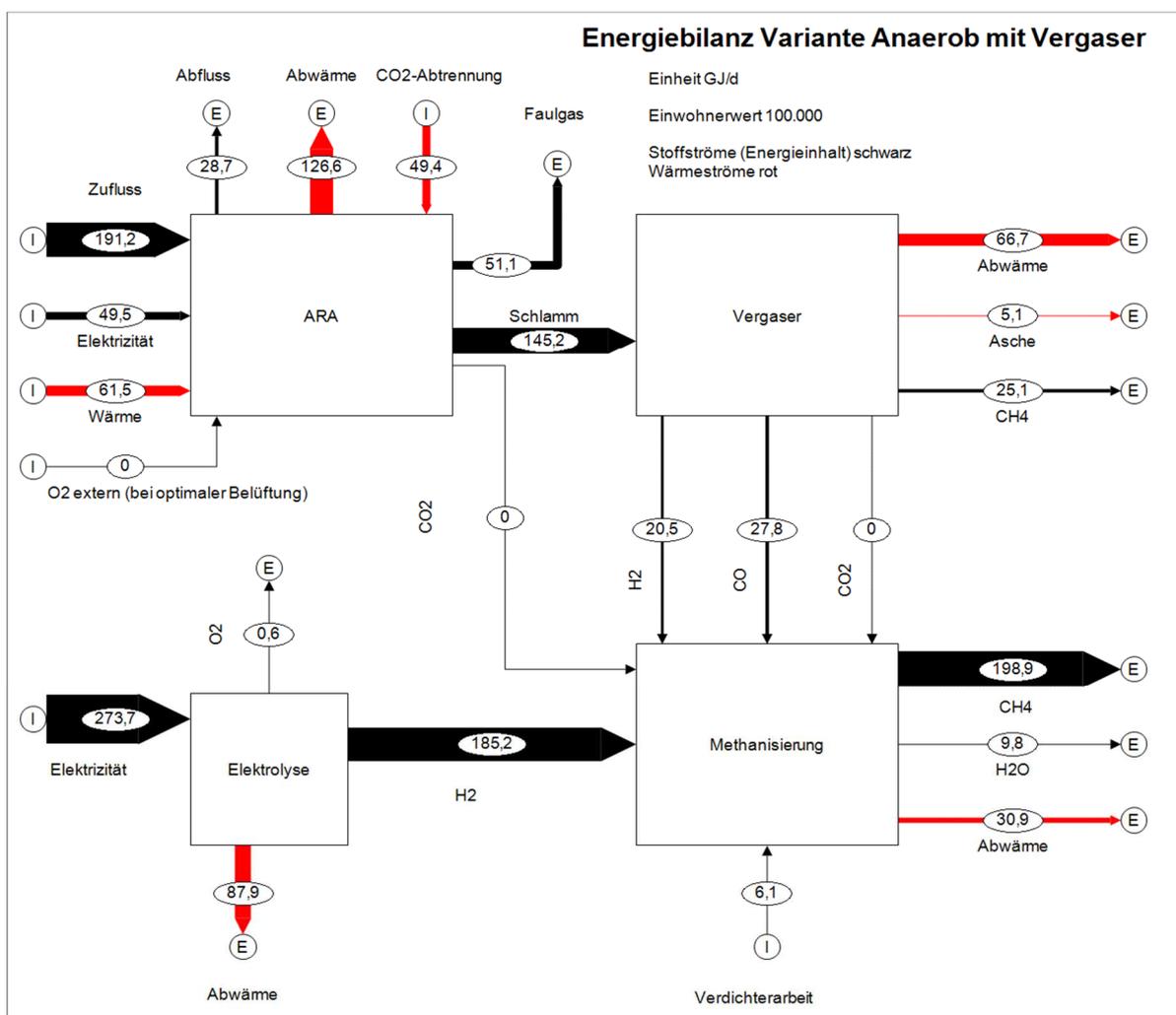


Abbildung 40: Energiebilanz Variante Anaerob mit Vergaser

Um abschätzen zu können, welche Energie tatsächlich nutzbar ist und welcher theoretisch verwendbare Anteil verloren geht, bedient man sich der Exergiebilanzen. Sie sind ein gutes Werkzeug zur Optimierung von Anlagen. Eine solche Exergiebilanz ist in Abbildung 41 zu finden. In dieser Grafik wird auch der Exergieverluststrom, welcher durch gelbe Pfeile gekennzeichnet ist, angeführt. Dieser Strom beinhaltet Exergie alle internen Exergieverluste sowie Verluste der nicht genutzten Exergieströme über die Systemgrenzen. Genauer gesagt beschreibt der Strom die Differenz zwischen den Exergien der eintretenden Ströme und den Exergien der austretenden Ströme. Auch hier macht es Sinn die Analyse mit Hilfe exergetischer Wirkungsgrade zu erstellen. Der exergetischen Wirkungsgrad eignet sich besser zur Analyse, da er von der Energiequalität der Ströme abhängig ist. Die exergetische Analyse eröffnet die Möglichkeit, den Prozess in größerer Detailtiefe zu betrachten, was ein gezielteres Vorgehen in der Optimierung von Prozessen ermöglicht. [62]

Der exergetische Wirkungsgrad für die Methanisierung beträgt 94%. Der exergetische Wirkungsgrad der Elektrolyse beträgt 73% und jener der Vergasung 88%. Außerdem ergibt sich ein exergetischer Gesamtwirkungsgrad von 64%. Grundsätzlich kann der Schluss gezogen werden, dass alle Prozesse deutliches exergetisches Verbesserungspotential aufweisen. Zusätzlich ist zu beachten, dass ungenutzte Abwärmeströme die Wirkungsgrade der Aggregate sowohl exergetisch als auch energetisch deutlich verschlechtern. Eine weitere Verschlechterung des exergetischen Wirkungsgrade wird durch die exergieintensive CO₂-Abtrennung verursacht, was pro Tag 49,5 GJ ausmacht. Der gesamte Exergieverlust ergibt 22,7000 GJ/d. Im Verhältnis werden pro GJ Exergieverlust 0,02 t Methan erzeugt.

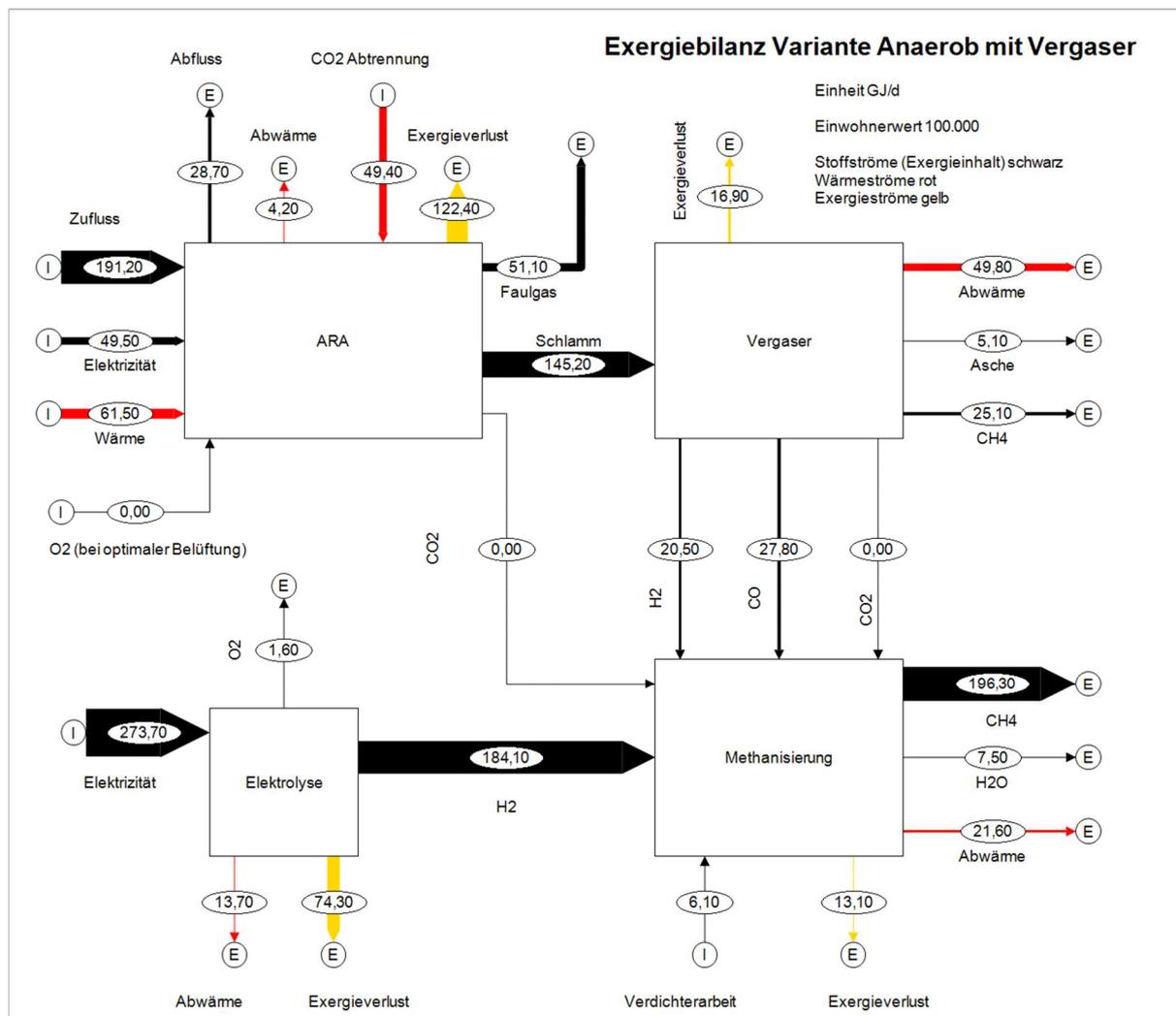


Abbildung 41: Exergiebilanz Variante Anaerob mit Vergaser

Zur besseren Veranschaulichung werden in Abbildung 42 die Anteile der Exergieverluste der Aggregate dargestellt. Aufgetragen wird der Exergieverlust gegen den Einwohnerwert. Klar zu erkennen ist die Erhöhung der Verluste mit zunehmenden Einwohnerwerten. Den größten Anteil vom Exergieverlust trägt die Abwasserreinigung mit 54%, gefolgt von der Elektrolyse mit 33%. Die Anteile der Methanisierung machen 6 % aus, jener der Vergasung 7%.

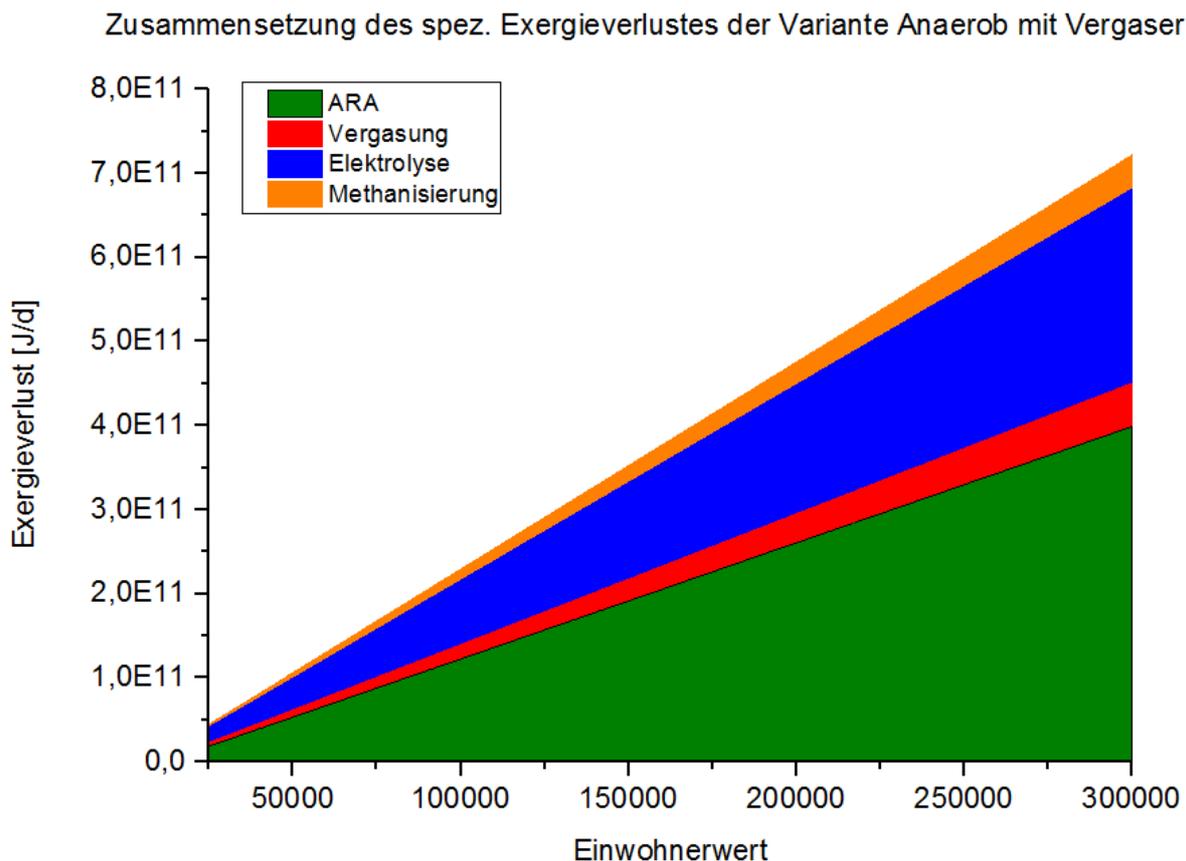


Abbildung 42: Zusammensetzung des spez. Exergieverlustes der Variante Anaerob mit Vergaser

6.3.2 Aerobe ARA mit Vergaser und integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Aerob mit Vergaser)

Ein aerober Verfahrensprozess verzichtet, zugunsten einer einfacheren Prozesskontrolle, auf einen Faulturm. Dieser erhöht in anaeroben Anlagen jedoch deutlich die Gesamtausbeute an Methan. Vorteilig auf die Gesamtausbeute wirkt sich wiederum die größere Klärschlammproduktion aus, welche aerobe Anlagen besitzen. Gesamt ergeben sich somit 5,1 t Methan pro Tag. Allein in der Methanisierung entstehen 4,4 t Methan pro Tag, was rund 20% mehr als bei anaeroben Anlagen ist. Um diese Mengen an Methan zu produzieren, entstehen in der Elektrolyse 1,7t Wasserstoff pro Tag und 13,9 t Sauerstoff pro Tag. Die Massenbilanz einer aeroben Anlage ist in nachfolgender Abbildung dargestellt:

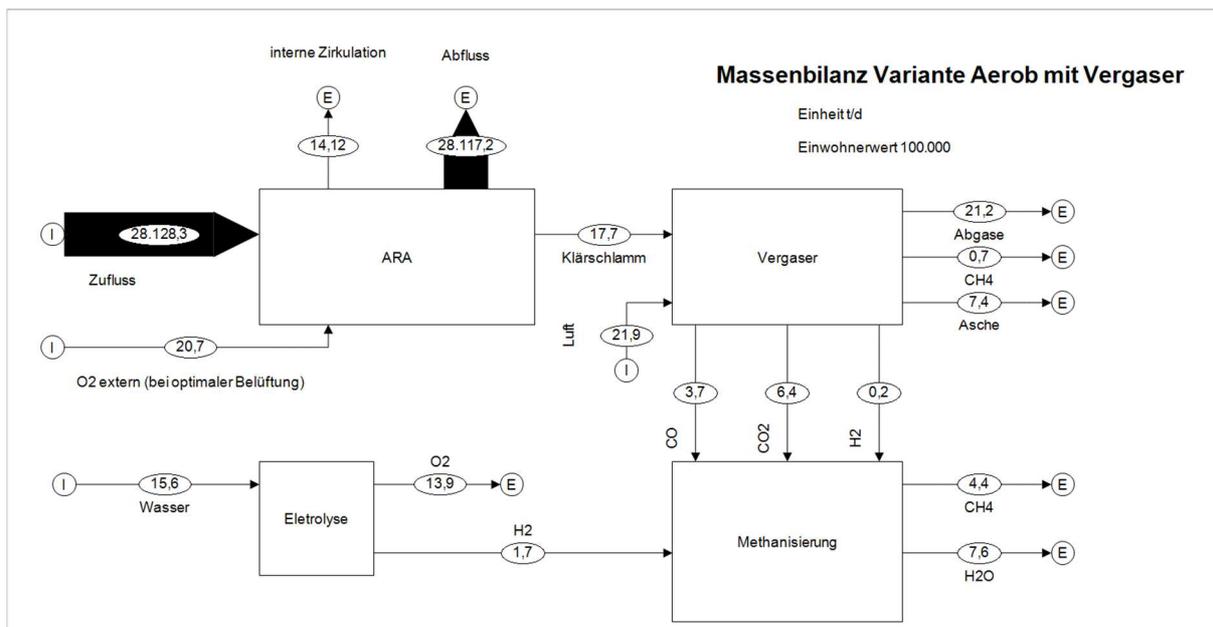


Abbildung 43: Massenbilanz Variante Aerob mit Vergaser

Unter Verwendung einer Energiebilanz kann in Variante Aerob mit Vergaser tieferer Einblick in den Prozess gewonnen werden. Durch Verbund mit einer aeroben ARA erreicht die Methanisierung einen Wirkungsgrad von 87%. Die Elektrolyse bietet einen energetischen Wirkungsgrad von 68% und die Vergasung 45%. Der verhältnismäßig niedrige Wirkungsgrad der Vergasung ist auf denselben Grund zurückzuführen. Denn aufgrund des fehlenden Faulturms in aeroben Abwasserreinigungen entsteht Klärschlamm mit höheren Heizwerten, was dazu führt, dass die Abwärme im Vergaser größer ist. Der energetische Gesamtwirkungsgrad des Systems beträgt 51%. Werden einzelne Ströme betrachtet so fällt auf, dass der Energiebedarf der Elektrolyse in Variante Anaerob mit Vergaser um 9% kleiner als jener der Elektrolyse der Variante Aerob mit Vergaser. Zusätzlich sind Einsparungen im Energieverbrauch durch Anreicherung der Gebläseluft möglich und machen pro Tag rund 3.300 kWh aus. Dies entspricht 36% des Energieverbrauchs der Belüftung. Der Wärmebedarf der ARA kann auch in Variante Aerob mit Vergaser wieder mit den Abwärmeströmen gedeckt werden.

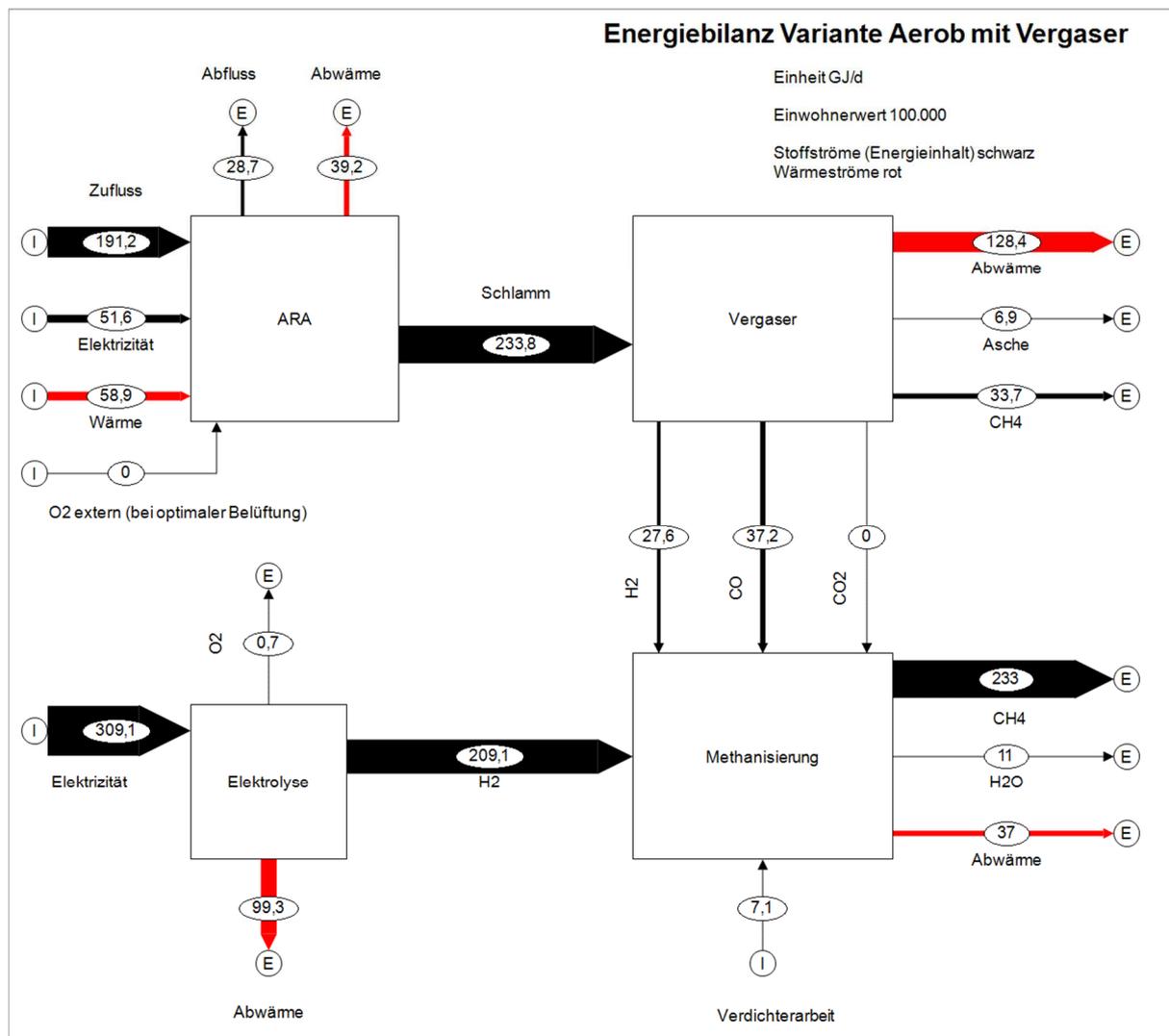


Abbildung 44: Energiebilanz Variante Aerob mit Vergaser

Um weiter ins Detail zu gehen wird nun die Exergiebilanz der Variante Aerob mit Vergaser betrachtet, welche in nachfolgender Abbildung zu sehen ist. Zu allererst werden wieder die exergetischen Wirkungsgrade betrachtet welche 94% für die Methanisierung, 72% für die Elektrolyse und 86% für die Vergasung. Im Vergleich zu Variante Anaerob mit Vergaser besitzt Vergasung einen sehr hohen exergetischen Wirkungsgrad. Das hat den Grund, dass Klärschlamm in größeren Mengen produziert wird und dieser gleichzeitig einen höheren Heizwert als in Variante Anaerob mit Vergaser aufweist. Denn in Variante Anaerob mit Vergaser wird zugunsten von Faulgas, Klärschlamm mit einem geringeren Heizwert produziert. Der hohe Heizwert des Klärschlammes in Variante Aerob mit Vergaser führt zu einer größeren produzierten Wärmemenge auf hohem Temperaturniveau. So kann schlussgefolgert werden, dass die aerobe Prozessführung eine exergetisch wertvollere im Vergleich zur anaeroben Prozessführung ist. Der exergetische Gesamtwirkungsgrad des Systems beträgt somit 72%.

Dies gilt allerdings nur dann, wenn die Abwärmeströme genutzt werden. Im Gesamten gehen 170 GJ pro Tag an Exergie verloren. In dieser Variante entstehen 0,03 t Methan pro GJ verlorener Exergie.

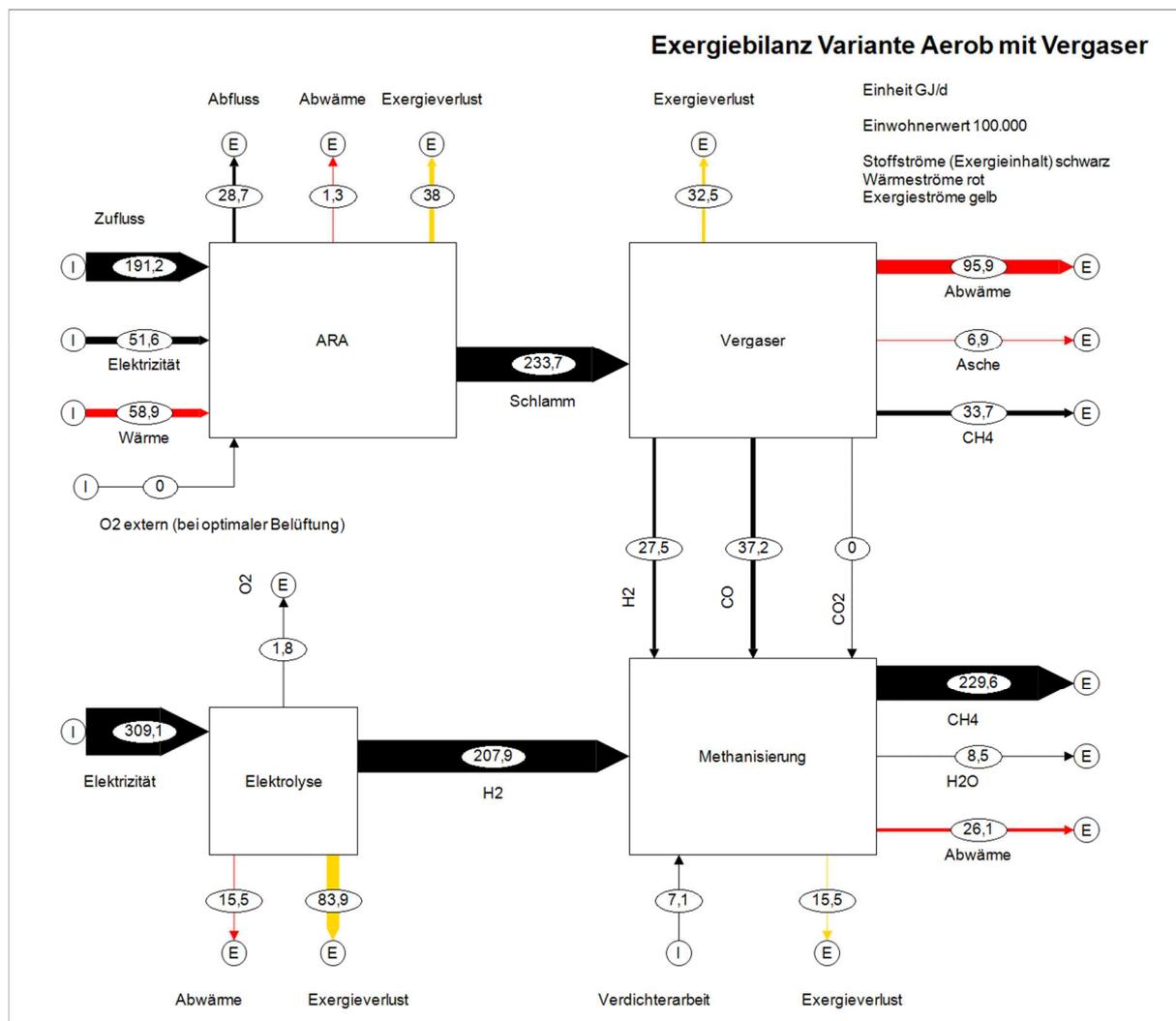


Abbildung 45: Exergiebilanz der Variante Aerob mit Vergaser

Die Zusammensetzung der Exergieverluste ist in nachfolgender Abbildung dargestellt. Den größten Anteil besitzt in Variante Aerob mit Vergaser die Elektrolyse mit 50%. Den nächst größeren Anteil an Exergieverlust besitzt die Abwasserreinigung mit 22%. An letzter Stelle befinden sich die Vergasung mit einem Anteil von 19% und die Methanisierung mit einem Anteil von 9%.

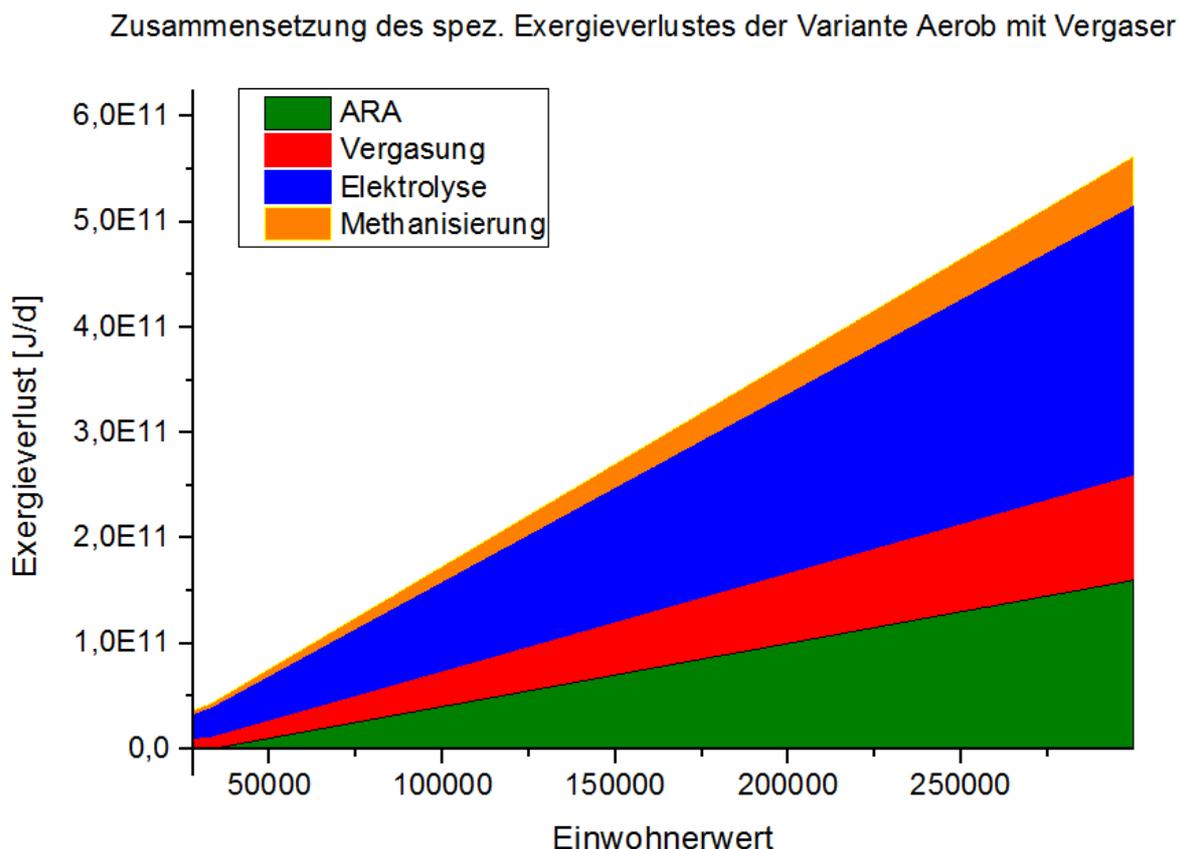


Abbildung 46: Zusammensetzung des spez. Exergieverlustes der Variante Aerob mit Vergaser

6.3.3 Anaerobe Abwasserreinigung ohne Vergasung mit integrierter Power-to-Gas Anlage (Variante Anaerob ohne Vergaser)

Diese Variante ist eine interessante Möglichkeit Power-to-Gas in ARAs zu integrieren. Denn durch die deutlich geringeren Massenströme fällt die Dimensionierung der Reaktoren kleiner aus. Aufgrund der kleineren Massenströme bietet es sich an, anstatt der katalytischen Methanisierung, eine biologische Methanisierung zu implementieren. Diese bringt zwar geringere Umsätze mit sich, aber operiert auf niedrigeren Temperaturniveau und ist weniger anfällig für Störstoffe. [9] In dieser Arbeit wurde die biologische Prozessroute allerdings nicht betrachtet. Die gesamte Ausbeute an Methan beläuft sich auf 1,3 t pro Tag und beträgt somit nur rund 23% der Variante Anaerob mit Vergaser und 29% Variante Aerob mit Vergaser. Folglich werden auch der Strombedarf und die produzierte Sauerstoffmenge geringer. Ein Vorteil dieser Variante ist auch, dass keine thermische Klärschlamm-trocknung benötigt wird.

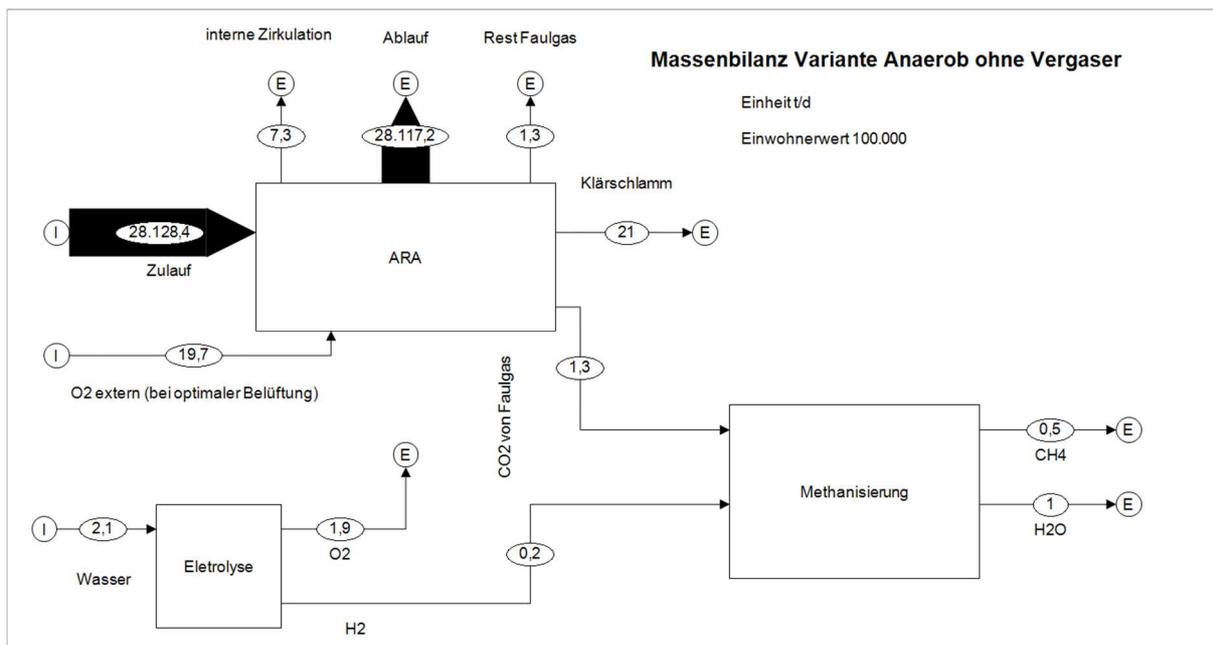


Abbildung 47: Massenbilanz Variante Anaerob ohne Vergaser.

Eine Betrachtung der Energiebilanz zeigt, dass sich der energetische Wirkungsgrad der Methanisierung auf 89% beläuft, insofern der vollständige Wärmehalt der austretenden Ströme genutzt wird. Der energetische Wirkungsgrad der Elektrolyse beträgt 68%. Ein Nachteil dieser Variante ist, dass der Wärmebedarf der Abwasserreinigung nicht vollständig mit den Abwärmeströmen gedeckt werden kann. Für Variante Anaerob ohne Vergaser beträgt der energetische Gesamtwirkungsgrad 53%. Wird der Sauerstoffstrom aus der Elektrolyse in die Kläranlage integriert, können 473,9 kWh eingespart werden, was 5% des Energieverbrauchs der Druckbelüftung entspricht.

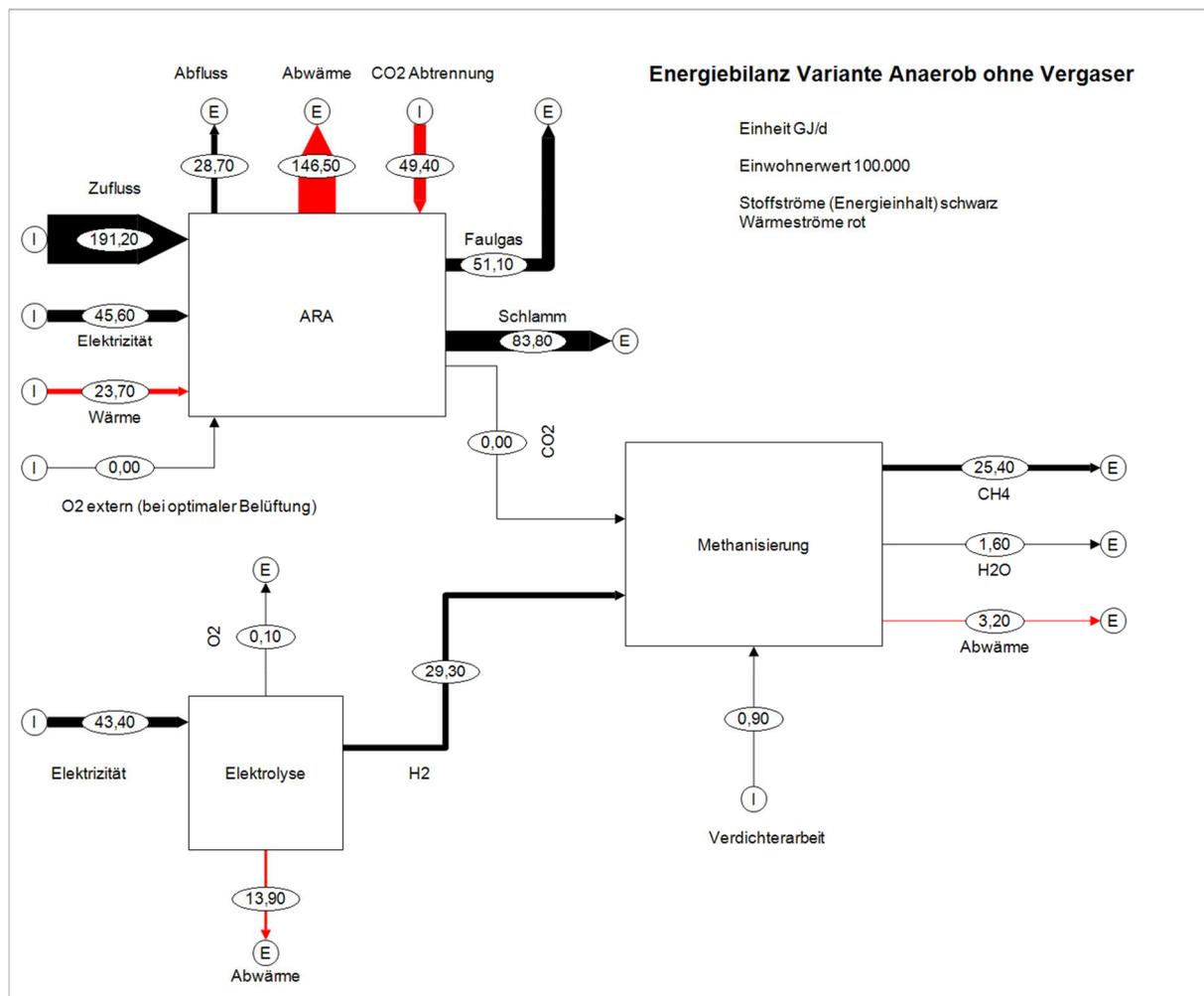


Abbildung 48: Energiebilanz Variante Anaerob ohne Vergaser

Eine weitere Betrachtungsmöglichkeit des Gesamtsystems liefert wieder die Exergiebilanz der Variante Anaerob ohne Vergaser. Denn aus ihr können die exergetischen Wirkungsgrade berechnet werden, welche Aussagen über die Nutzung der theoretisch verfügbaren Arbeit ermöglichen. In Variante Anaerob ohne Vergaser beträgt der exergetische Wirkungsgrad 95% in der Methanisierung und 72% in der Elektrolyse. Der exergetische Gesamtwirkungsgrad des Systems beträgt somit 56%. Im gesamten beläuft sich der Exergieverlust des Systems auf 155 GJ pro Tag, was ein Verhältnis von Methan zu Exergieverlust von 0,01 kg/GJ ergibt. In Abbildung 49 ist die Exergiebilanz der Variante Anaerob ohne Vergaser graphisch dargestellt.

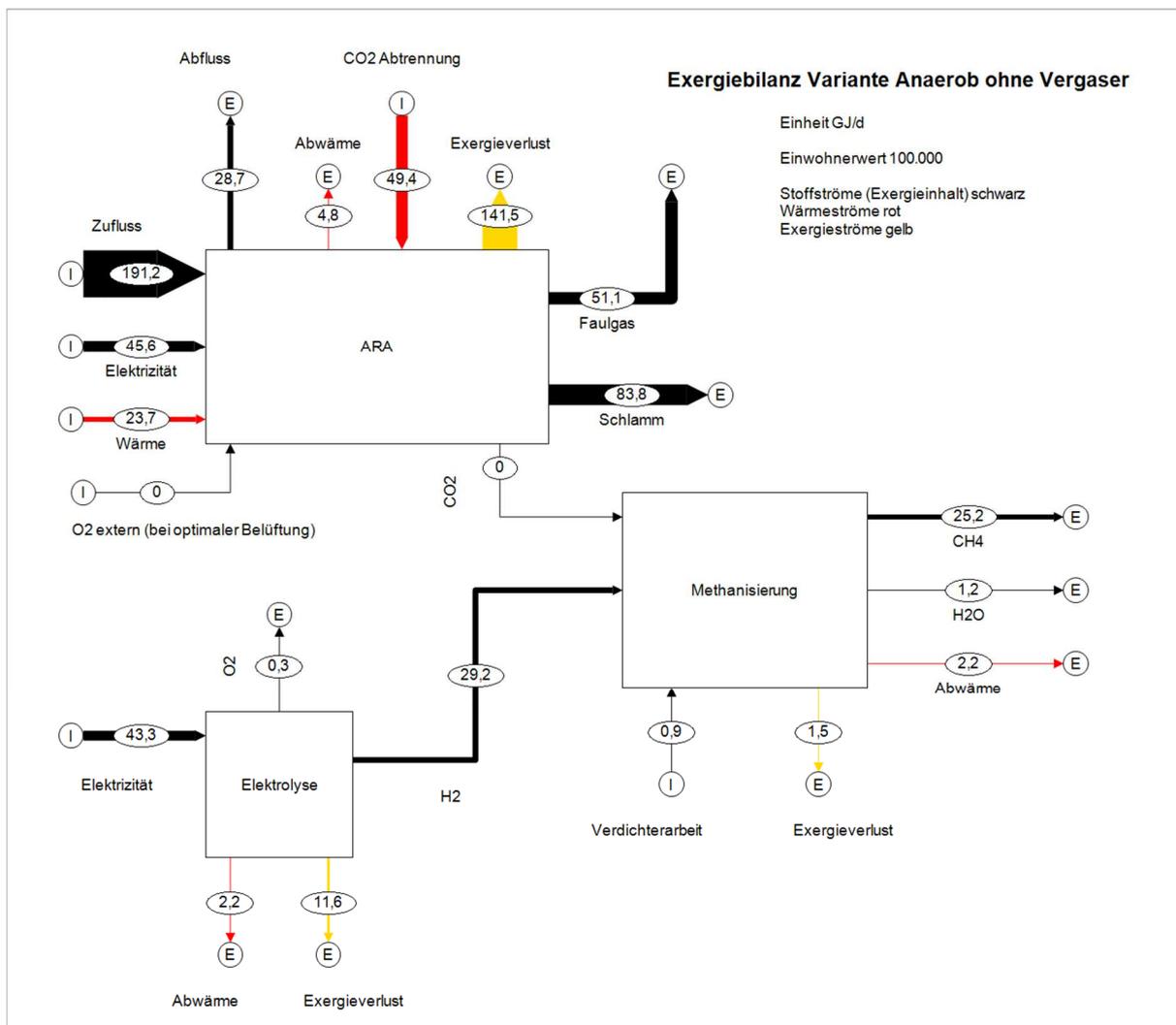


Abbildung 49: Exergiebilanz Variante Anaerob ohne Vergaser

Die Zusammensetzung des gesamten Exergieverlustes sieht für Variante Anaerob ohne Vergaser schon etwas anders aus, da auf eine Vergasung verzichtet wird. Somit besitzt die Abwasserreinigung mit 91% den größten Anteil gefolgt von der Elektrolyse mit 8%. Die restlichen 1% Verlust werden durch die Methanisierung verursacht. In nachfolgender Abbildung werden die prozentualen Anteile im Verhältnis zu den Einwohnerwerten graphisch dargestellt.

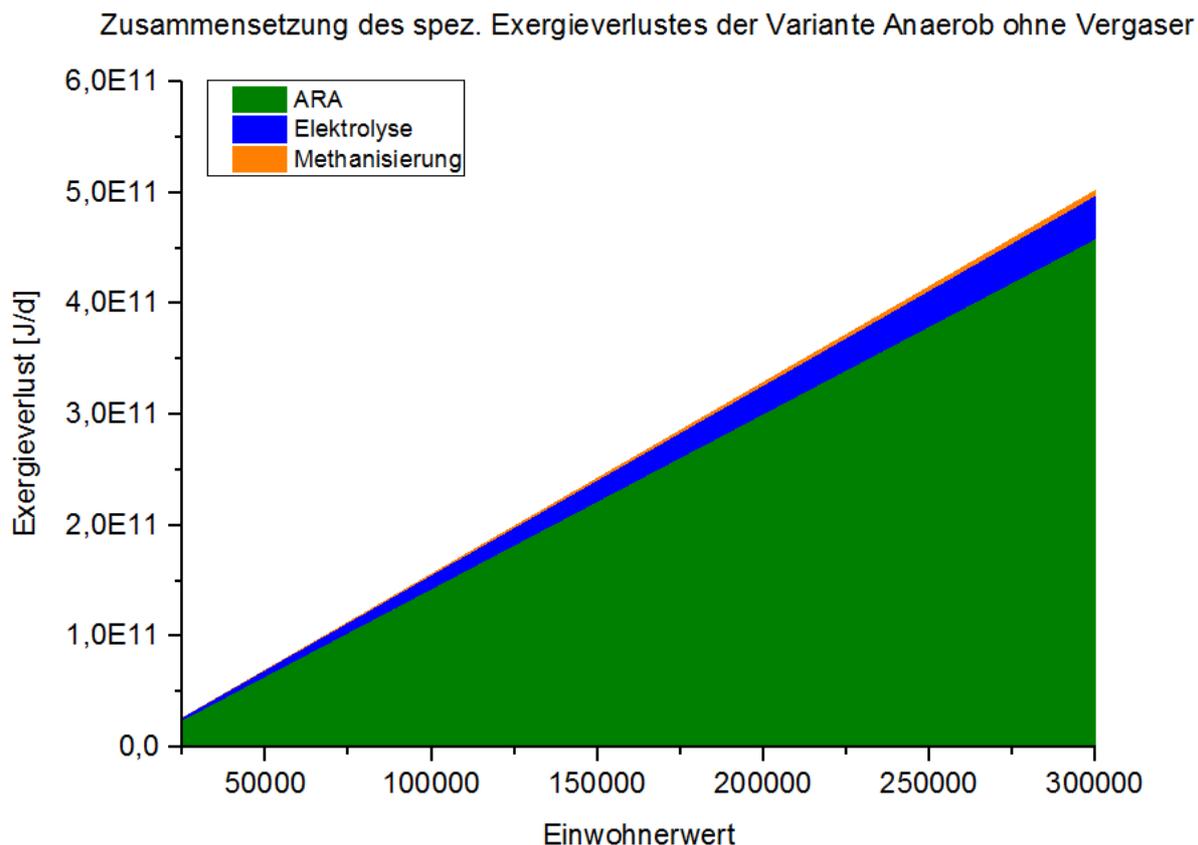


Abbildung 50: Zusammensetzung des Exergieverlustes der Variante Anaerob ohne Vergaser

6.3.4 Direkter Vergleich der Varianten

Zur besseren Vergleichbarkeit werden in diesem Kapitel die Varianten bezüglich dem Exergieverlust, der produzierten Methanmenge, der produzierten Sauerstoffmenge, dem Strombedarf der Elektrolyse und der Abwärme der Methanisierung und der Vergasung verglichen. Dazu wurden Grafiken mit Kennlinien erstellt. Die Werte zur Erstellung der Grafiken stammen aus Matlab/Simulink und wurden mit den korrespondierenden Einwohnerwerten aufgetragen. In weiterer Folge wurde ein linearer Fit erzeugt. Anhand dieser Geraden können Abschätzungen bezüglich der untersuchten Charakteristika für unterschiedlichen Einwohnerwerte gemacht werden.

Der Gesamtexergieverlust ist die Summe der Exergieverluste der einzelnen Aggregate und ist gegen den Einwohnerwert in Abbildung 51 aufgetragen. Zu erkennen ist, dass Variante Anaerob mit Vergaser den größten Exergieverlust mit sich bringt und Variante Anaerob ohne Vergasung den kleinsten. Den größten Einfluss auf den Verlust hat in Variante Anaerob mit Vergaser die anaerobe ARA, welche im Vergleich zu Variante Aerob mit Vergaser, Faulgas zugunsten von Klärschlamm produziert. Faulgas hat zwar einen größeren Nutzen, jedoch geht

im Faulungsprozess Energie verloren. Außerdem ist in der Vorliegenden Konfiguration eine CO₂-Abtrennung inkludiert, welche einen hohen Energiebedarf besitzt und somit den Exergieverlust erhöht. Hinzu kommt, dass Variante Anaerob mit Vergaser geringere Mengen an Klärschlamm mit niedrigerem Heizwert produziert.

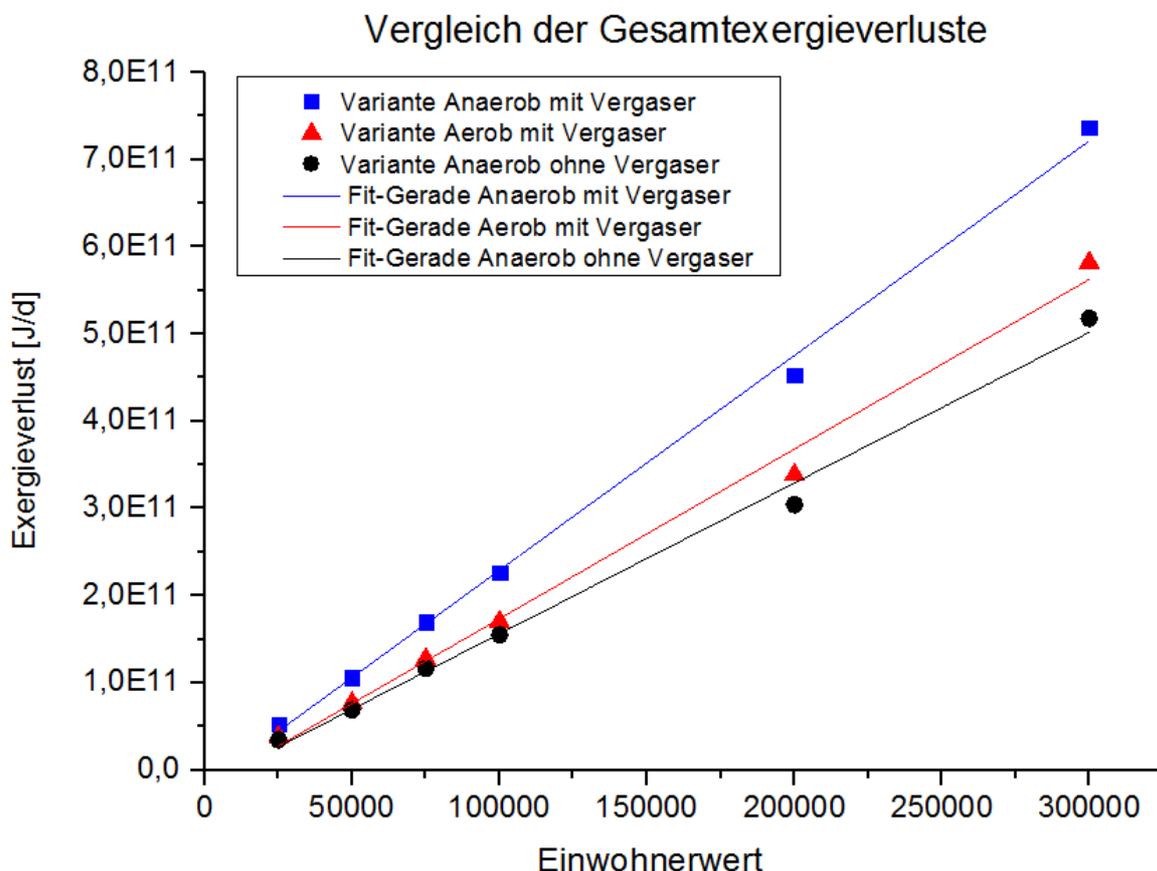


Abbildung 51: Vergleich der Gesamtexergieverluste

Allerdings bringt Variante Anaerob mit Vergaser nicht nur einen größeren Gesamtexergieverlust mit sich, sondern auch eine größere Menge an produziertem Methan, wie in Abbildung 52 erkennbar ist. Denn auch im Faulgas ist bereits Methan enthalten. Zwar kann durch das größere Klärschlammaufkommen mehr Kohlenmonoxid und Kohlendioxid für die Methanisierung produziert werden aber es reicht dennoch nicht aus, um die Gesamtmethanmenge aus Variante Anaerob mit Vergaser zu übertreffen. Insbesondere Anlagengrößen ab einem Einwohnerwert von 100000 profitieren von diesem Vorteil, den dort kommt die größere Steigung der geraden von Variante Anaerob mit Vergaser zu tragen. Die Methanmenge in Variante Anaerob ohne Vergaser ist im Vergleich die kleinste.

Vergleich der produzierten Gesamtmethanmenge

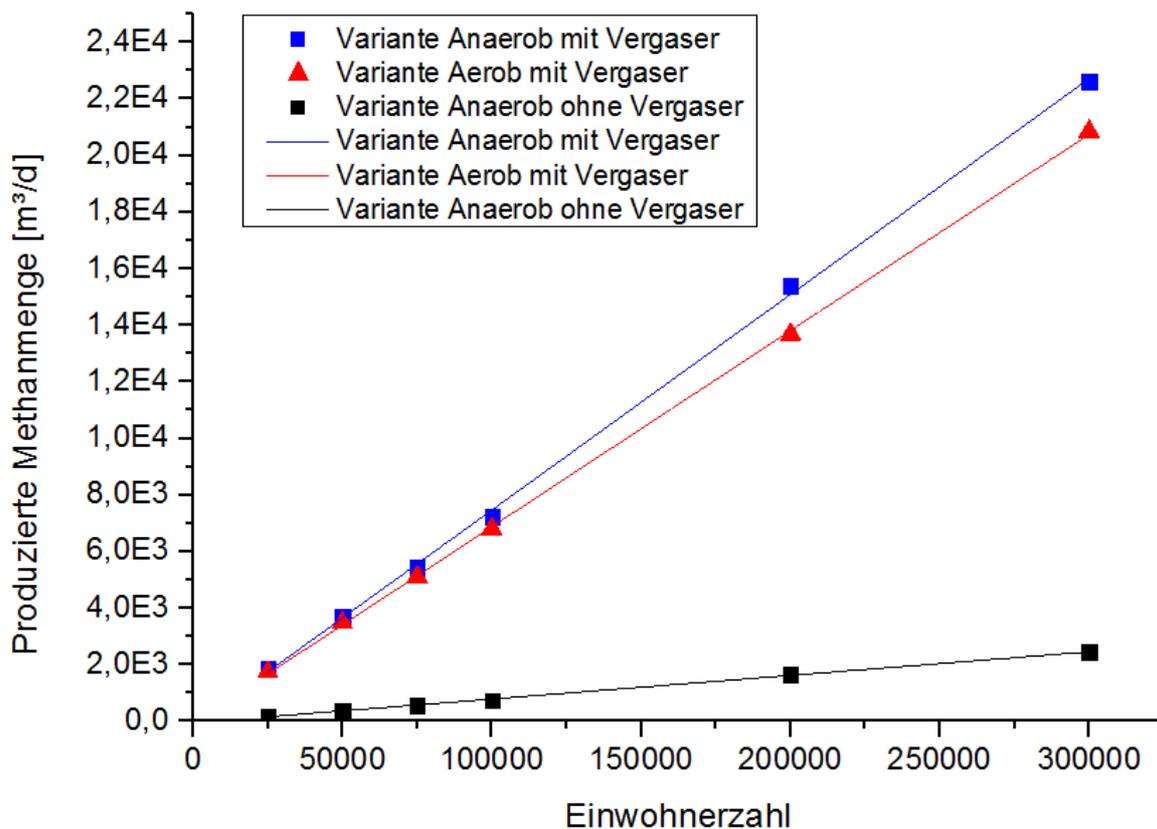


Abbildung 52: Vergleich der Gesamtmethanmenge

Das höhere Klärschlammaufkommen in Variante Aerob mit Vergaser führt zu einer größeren Menge an produzierten Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in der Vergasung. Dies wiederum verursacht einen höheren Wasserstoffbedarf, damit eine vollständige Methanisierung ablaufen kann. Dieser erhöhte Wasserstoffbedarf, geht einher mit einer höheren Menge an Sauerstoff, welche Variante Aerob mit Vergaser im Vergleich zu den anderen Varianten produziert. In Anbetracht des Sauerstoffbedarfs einer aeroben ARA stellt die größere verfügbare Menge an Sauerstoff einen Vorteil dar. Allein mit dem Sauerstoff der Elektrolyse können 36% des Energiebedarfs der Druckbelüftung eingespart werden. Variante drei profitiert am wenigsten vom Sauerstoffstrom der Elektrolyse, denn gerade einmal 5% des Energiebedarfs können eingespart werden. Es ist allerdings zu beachten, dass Luft für die Belüftungsbecken nur bis zu einem bestimmten Anteil angereichert werden kann, denn zu hohe Sauerstoffkonzentrationen in der Luft bringen Nachteile in der Korrosionsbeständigkeit von Maschinen und Anlagen. In nachfolgender Abbildung ist die Sauerstoffproduktion graphisch dargestellt.

Vergleich der produzierten Sauerstoffmengen

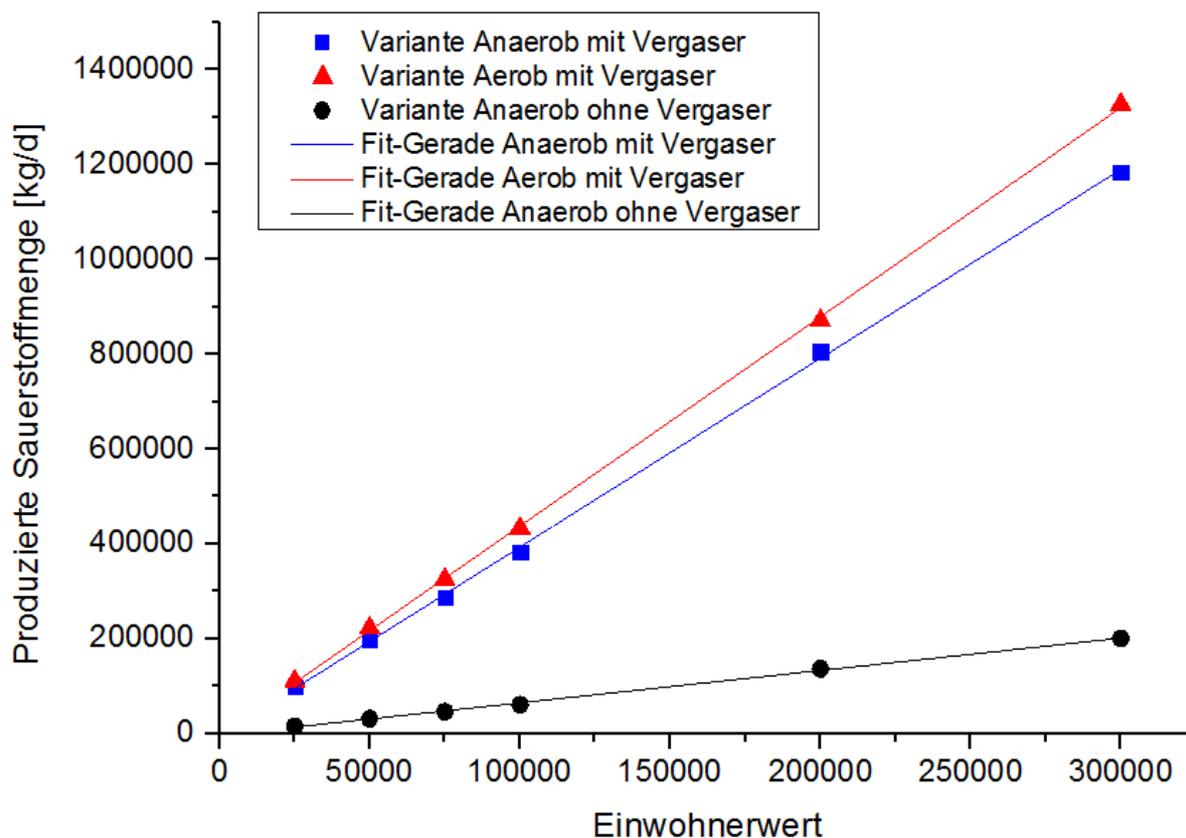


Abbildung 53: Vergleich der produzierten Sauerstoffmengen

Zusätzlich verursacht eine größere Sauerstoffproduktion auch einen größeren Strombedarf der Elektrolyse. Somit hat Variante Aerob mit Vergaser den größten Strombedarf und Variante Anaerob ohne Vergaser den kleinsten. Diese bedeutet, dass Variante Aerob mit Vergaser die größten Mengen an Überschussstrom als chemische Energie speichern kann. So kann in Variante Anaerob mit Vergaser 16% weniger Strom als in Variante Aerob mit Vergaser gespeichert werden. In Abbildung 54 wird der Strombedarf der Elektrolysen in einem Diagramm veranschaulicht.

Vergleich des Strombedarfs der Elektrolysen

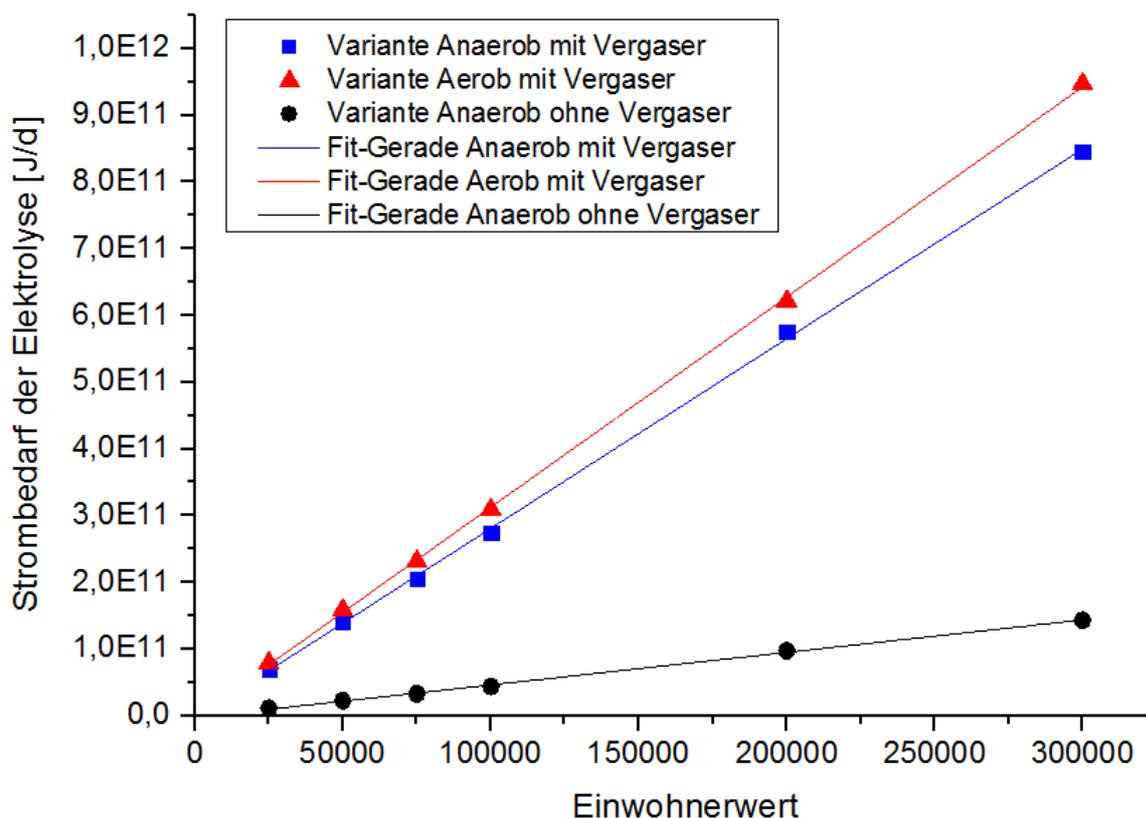


Abbildung 54 : Vergleich des Strombedarfs

Bei der Produktion von Wasserstoff wird Wärme frei. Das heißt, je mehr Wasserstoff produziert wird, desto größer ist auch der Abwärmestrom. Variante Aerob mit Vergaser besitzt die größte Produktionskapazität für Wasserstoff und somit auch den größten Abwärmestrom in der Elektrolyse. Ein Nachteil dieses Stroms ist, dass er nur ein Temperaturniveau von 60°C besitzt und sich daher nur für Niedertemperaturanwendungen eignet, wie zum Beispiel die Beheizung von Infrastruktur. In Abbildung 55 wird ein Diagramm dargestellt, welches die Abwärmeströme der Elektrolysen der verschiedenen Varianten vergleicht.

Vergleich der Abwärmeströme der Elektrolysen

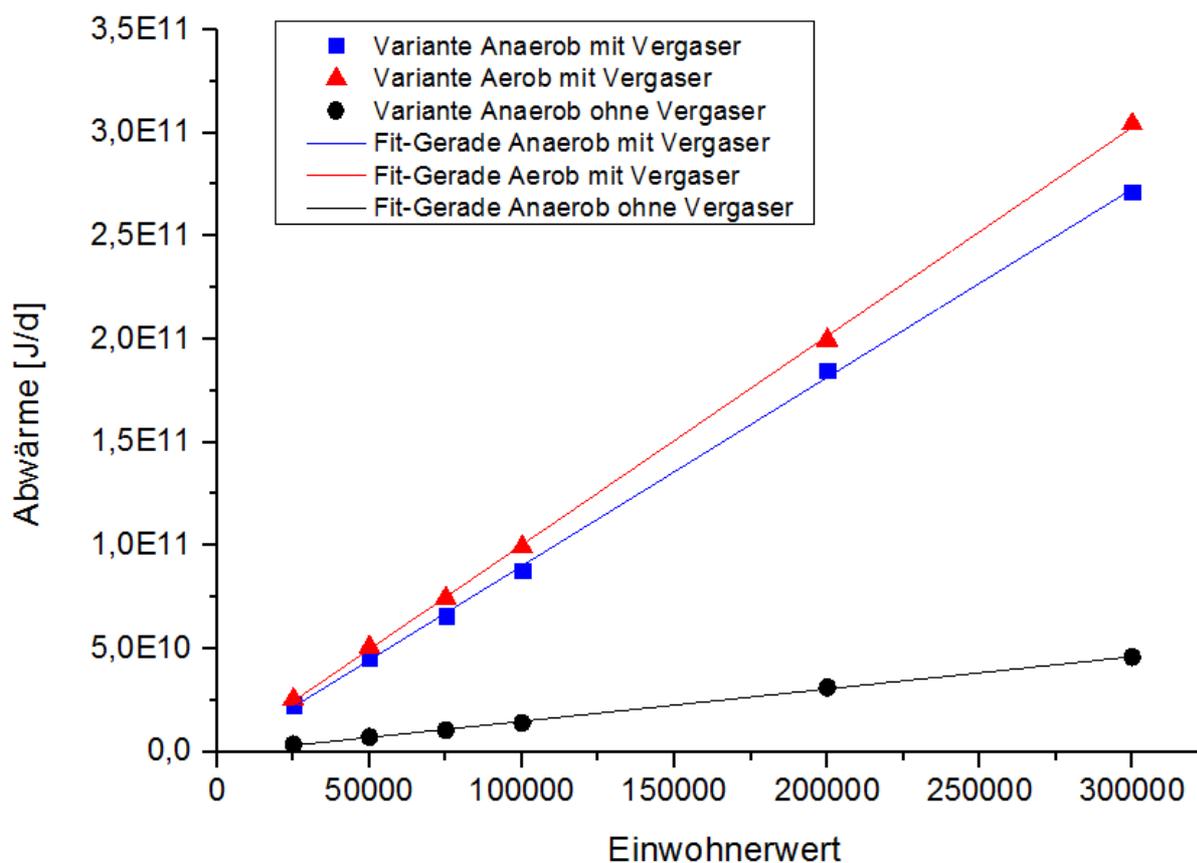


Abbildung 55: Vergleich der Abwärmeströme der Elektrolyse

Großen Einfluss auf den Gesamtexergieverlust hat nicht nur die Heizwertdifferenz zwischen Klärschlamm und Faulgas, sondern auch die Abwärmeströme aus Vergasung und Methanisierung. Aufgrund des größeren Klärschlammstroms in die Vergasung wird mehr Wärme als in anderen Varianten erzeugt. Die Vergasung wird auf sehr hohen Temperaturen von zirka 900°C betrieben, wodurch der austretende Abwärmeströme einen hohen Exergieanteil besitzt. In Variante Aerob mit Vergaser kann folglich am meisten Abwärme produziert werden, welche anderswertig in der Klärschlamm-trocknung oder zur Dampferzeugung genutzt werden könnte. Variante Anaerob ohne Vergaser ist in nachfolgenden Diagramm nicht angeführt, da sie keine Vergasung besitzt.

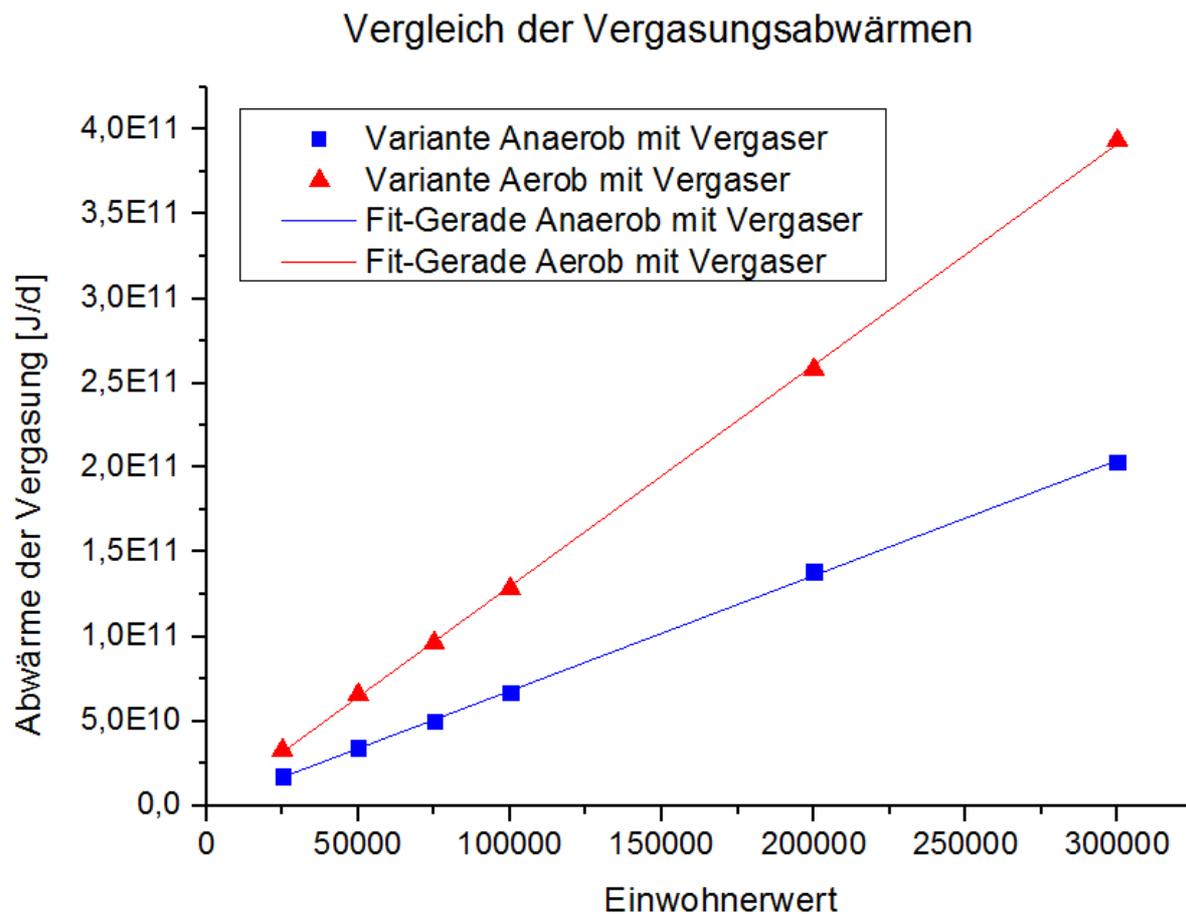


Abbildung 56: Vergleich der Vergasungsabwärmen

Variante Aerob mit Vergaser produziert nicht nur in der Vergasung größere Abwärmeströme, sondern auch in der Methanisierung. Die Methanisierung wird auf einem Temperaturniveau von 700°C betrieben. Dadurch entsteht ein hoch exergetischer Abwärmestrom in der Methanisierung, welcher zu einer besseren Exergiebilanz beiträgt. Im Falle der Methanisierung bringt Variante Anaerob ohne Vergaser wieder den geringsten Abwärmestrom mit sich. Generell kann gesagt werden, dass auch dieser Strom sich ausgezeichnet zur Verwendung in der Klärschlamm-trocknung oder für einen Dampferzeuger eignet. Für die Beheizung der Infrastruktur sollte eher Wärme mit niedrigerem Temperaturniveau genutzt werden, um die Qualität dieser Energie gut zu nutzen. In Abbildung 57 werden die Abwärmeströme der Methanisierung miteinander verglichen.

Vergleich der Abwärme der Methanisierungen

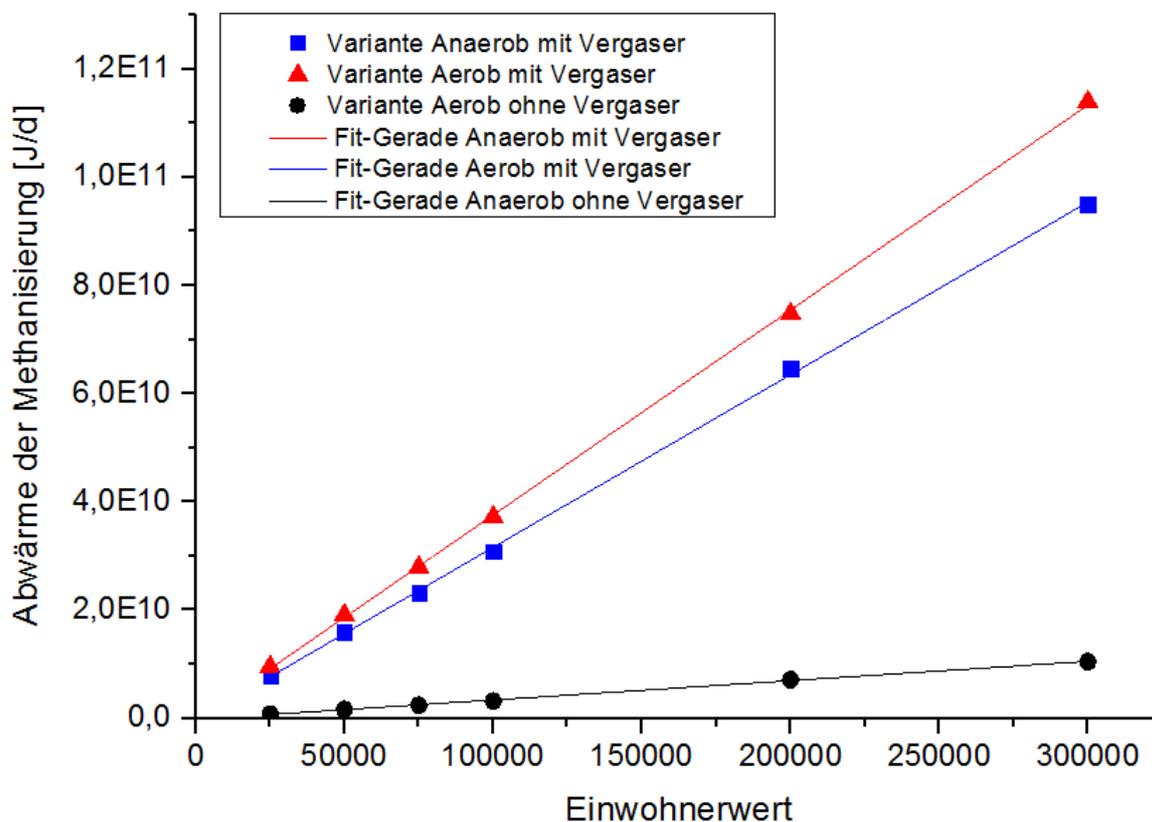


Abbildung 57: Vergleich der Abwärme der Methanisierungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass jede einzelne Variante im Vergleich ihre Vorteile bietet. Variante Anaerob mit Vergaser kann zwar mit der größten produzierbaren Methanmenge überzeugen zeigt aber Schwachstellen bezüglich des Exergieverlustes und dem produzierbaren Sauerstoff. Variante Aerob mit Vergaser überzeugt mit ihren großen Abwärmeströmen hoher Temperatur und mit der größeren Speicherkapazität von Strom als chemische Energie. Variante Anaerob ohne Vergaser kann aufgrund der kleineren Massenströme auch kleiner ausgelegt werden, was dabei hilft Kosten in der Errichtung einzusparen. Dies wird in dieser Arbeit aber nicht berechnet. Würden die Anlagen rein aufgrund ihres Exergieverlustes gewählt, so müsste Variante Anaerob ohne Vergaser die erste Wahl, gefolgt von Variante Aerob mit Vergaser sein. Soll aber die Produktion einer maximalen Methanmenge im Vordergrund stehen, dann ist Variante Anaerob mit Vergaser die erste Wahl. Geht es darum so viel Überschussenergie, wie möglich zu speichern, steht Variante Aerob mit Vergaser an erste Stelle. Die Vorteile dieser verschiedenen Kombinationen steigen mit zunehmenden Einwohnerwerten an. Existiert bereits eine bestehende Abwasserreinigung mit aerober oder anaerober Schlammstabilisierung so kann grundsätzlich gesagt werden, dass

eine nachträgliche Integration eines Power-to-Gas Systems klare Vorteile bietet. Ein Großteil des Wärmebedarfs der Abwasserreinigung könnte gedeckt werden und es besteht ein zusätzliches Potential der Integration weiterer Systeme zur Nutzung der heißen Abwärmeströme. Außerdem kann in der Elektrolyse entstandener Sauerstoff ins Belebungsbecken eingeleitet werden, um in weiterer Folge den Energieverbrauch der Belüfter zu senken. Zusätzlich besteht die Möglichkeit Biogas in einem Blockheizkraftwerk zu verstromen und somit die CO₂-Abtrennung einzusparen. Dieser Strom könnte in der Elektrolyse zur Produktion von reinem Methan genutzt werden. Eine weitere Möglichkeit die CO₂-Abtrennung einzusparen, ist die Verwendung einer Entschwefelungsanlage für Biogas. Denn dadurch könnte Biogas direkt in die Methanisierung eingeleitet werden ohne die Katalysatoren durch Schwefel zu beschädigen. Diese beiden Maßnahmen besitzen das Potential den Exergieverlust in Variante Anaerob mit Vergaser zu senken, was aber in dieser Arbeit nicht analysiert wurde. Abwasserreinigungsanlagen existieren in fast jeder Stadt und somit stellen in Gegenden, wo viel überschüssige erneuerbare Energie vorhanden ist, alle drei Varianten eine Option zur Speicherung dieser Energie dar. Auch die im Klärschlamm enthaltene Energie würde nicht verloren gehen und könnte sinnvoll eingesetzt werden. Tabelle 5 zeigt die Bewertung der Varianten.

Tabelle 5: Bewertung der Varianten

	Variante Anaerob mit Vergaser	Variante Aerob mit Vergaser	Variante Anaerob ohne Vergaser
Exergieverlust	+++	++	+++
Methanproduktion	++	++	+
Sauerstoffproduktion	++	+++	+
Einsparung durch O₂	++	+++	+
Strombedarf Elektrolyse	++	+	+++
Abwärme Elektrolyse	++	+++	+
Abwärme Methanisierung	++	+++	+
Abwärme Vergasung	++	+++	+

+++ = sehr gut, ++ = mittel, + = schlecht

Die Anzahl der Bewertungen der Eigenschaften mit „sehr gut“ ist nicht gleichbedeutend mit der Wichtigkeit der Eigenschaften. Abhängig von den Bedürfnissen des Gesamtsystems ist dies individuell zu betrachten. Die Tabelle soll dabei als Entscheidungshilfe dienen.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Der hohe Energiebedarf von Kläranlagen stellt weltweit eine Herausforderung dar und besitzt großes Optimierungspotential. Eine Integration von Vergasung und Power-to-Gas Systemen in Abwasserreinigungsanlagen bietet eine hervorragende Möglichkeit sich dieser Herausforderung anzunehmen. Dadurch können wertvolle Produkte wie Methan gewonnen werden und ungenutzte Stoff- und Energieströme Anwendung finden. Durch die Nutzung dieser Synergien könne effiziente Gesamtsysteme gestaltet werden.

Basierend auf einem theoretischen Grundlagenteil, welcher die Themengebiete Exergie, Power-to-Gas und Abwasserreinigung umfasst, sollten Integrationsmöglichkeiten von Power-to-Gas in Abwasserreinigungsanlagen ermittelt werden. Schon bei der Erstellung des Theorieteils wurde klar, dass nur 3 Varianten für die Aufgabenstellung der Arbeit relevant waren:

- **Variante Anaerob mit Vergaser:** PtG integriert in eine anaerobe Abwasserreinigungsanlage inklusive Vergasung
- **Variante Aerob mit Vergaser:** PtG integriert in eine aerobe Abwasserreinigungsanlage inklusive Vergasung
- **Variante Anaerob ohne Vergaser** PtG integriert in eine anaerobe Abwasserreinigungsanlage ohne Vergasung

Jede dieser Varianten bringt ihre eigenen Vor- und Nachteile bei einer Integration von Power-to-Gas mit sich und muss aus diesem Grund separat analysiert werden. Diese Arbeit befasst sich also mit der Erstellung eines stationären Modells in Matlab/Simulink für jede der drei Varianten. Die Analyse der Massenströme allein ist nur wenig aussagekräftig, weshalb auch eine energetische und exergetische Betrachtung Teil der Modellierung ist.

Damit stationäre Modelle zur Evaluierung in Matlab/Simulink aufgebaut werden können, bedarf es mathematischem Hintergrund. Folglich widmet sich der Mittelteil der Arbeit den mathematischen und physikalischen Grundlagen für die benötigten Bilanzen. Dafür wurden für jedes einzelne Aggregat Bilanzgebiete aufgestellt und deren eintretende und austretende Ströme definiert. Mit Hilfe dieser Methodik wurden Massen-, Energie- und Exergiebilanzen aufgestellt und erklärt, welche als Programmcode in Matlab implementiert wurden.

Der darauffolgende Teil beschäftigt sich kurz mit der Erstellung des Simulinkmodells und den Inputdaten, welche in späterer Folge simuliert werden sollten. Diese Inputdaten stammen aus einem Excel-Berechnungstool für statische und quasi-dynamische Massen- und Energiebilanzen von Abwasserreinigungsanlagen. Auch die Simulation der Abwasserreinigung

benötigte Inputdaten, doch hier mussten nur sogenannte Einwohnerwerte definiert werden. Die ausgewählten Einwohnerwerte sind: 25.000, 50.000, 75.000, 100.000, 200.000, 300.000. Die daraus erhaltenen Datensätze der Abwasserreinigungsanlagen wurden ins Simulinkmodell eingespeist, um die verschiedenen Varianten der Integration von Power-to-Gas in Abwasserreinigungsanlagen zu simulieren.

Der letzte Teil der Arbeit beinhaltet die Analyse der drei unterschiedlichen Varianten. Dazu wurden basierend auf den Simulationsergebnissen pro Variante Massenfluss-, Energiefluss- und Exergieflussdiagramme in STAN2 erstellt. Jedes einzelne Flussdiagramm wurde ausführlich diskutiert und die wichtigsten Aspekte herausgehoben. Zum Schluss wurden, zur besseren Vergleichbarkeit, Diagramme erstellt, um die drei Varianten gegenüberzustellen. Nur die wichtigsten Aspekte der Analyse sind in diesen Diagrammen dargestellt.

Schlussfolgernd kann gesagt werden, dass keine der drei Varianten als eindeutig beste bewertet werden kann. Je nach individuellem Gesamtsystem ergeben sich gewisse Vor- und Nachteile, welche in Tabelle 5 übersichtlich dargestellt sind. Deshalb muss von Fall zu Fall entschieden werden welche Art von Gesamtsystem als die richtige angesehen wird. Variante Anaerob mit Vergaser hat deutlich ihre Stärke in der Methanproduktion und Variante Aerob mit Vergaser eignet sich optimal für die Speicherung von Überschussenergie und zur Erzeugung von Wärme. Variante Anaerob ohne Vergaser hingegen verzeichnet geringe Exergieverluste und einem geringen Strombedarf. Zusätzlich kann die Anlage deutlich kleiner ausgelegt werden. Die Analyse bietet eine Entscheidungshilfe zu Planung der Integration von Power-to-Gas Anlagen in Abwasserreinigungsanlagen, abhängig von den benötigten Produkten und der vorhandenen erneuerbaren Energie.

8 AUSBLICK

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen deutlich, dass weitere Untersuchungen und ein Ausbau der Simulation nötig sind, um genauere Aussagen über die Sinnhaftigkeit der Integration von Power-to-Gas Anlagen in Abwasserreinigungsanlagen zu treffen. Die in dieser Arbeit erstellten Modelle befinden sich in einem stationären Zustand, was es unmöglich macht Aussagen über die Anfahr- und Ausschaltvorgänge des Gesamtsystems zu machen. Denn diese Vorgänge sind gerade im Zusammenhang mit Power-to-Gas eine Herausforderung, da nicht immer ein Überschuss erneuerbarer Energien vorhanden ist. Eine Analyse wert, wäre auch das System unter Einbindung der Jahreszeiten in die Simulation, denn auch diese haben großen Einfluss auf die Charakteristika von Kläranlagen. In den analysierten Varianten dieser Arbeit wurde CO₂ durch Abscheider abgetrennt, um zu verhindern, dass im Faulgas enthaltener Schwefel die Katalysatoren der Methanisierung zerstört. Diese CO₂-Abscheider sind jedoch sehr energieintensiv und machen einen Großteil des Exergieverlustes der Kläranlagen aus. Um die Effizienz der Abwasserreinigungen zu steigern wäre eine Machbarkeitsstudie für die direkte Verwendung von Faulgas in der Methanisierung eine mögliche Forschungsfrage für zukünftige Arbeiten.

Zusätzlich wäre es interessant, das System um eine Nutzung der Abwärme von Vergasung und Methanisierung zu erweitern. So könnte zum Beispiel ein ORC- Prozess, zur Steigerung der Effizienz, in das Gesamtsystem integriert werden.

9 ANHANG

Tabelle 6: Ergebnisse der Simulation Teil 1

Variante Anaerob

Einwohnerzahl	Exergeiverlust [J/d]	Abwasserreinigung				
		Exergieverlust [J/d]	Energieverlust [J/d]	Menge Klärschlamm [m ³ /d]	Menge Faulgas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]
25000	5,30E+10	2,62E+10	2,72E+10	2,12	561,65	196,5775
50000	1,06E+11	5,21E+10	5,39E+10	4,25	1123,3	393,155
75000	1,70E+11	9,18E+10	9,50E+10	6,19	1644,4	575,54
100000	2,27E+11	1,22E+11	1,27E+11	8,25	2192,53	767,3855
200000	4,53E+11	2,34E+11	2,42E+11	17,14	4911,6	1719,06
300000	7,36E+11	4,15E+11	4,29E+11	25,15	7230,73	2530,7555

Variante Aerob

Einwohnerzahl	Exergeiverlust [J/d]	Abwasserreinigung				
		Exergieverlust [J/d]	Energieverlust [J/d]	Menge Klärschlamm [m ³ /d]	Menge Faulgas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]
25000	3,85E+10	4,67E+09	4,87E+09	3,24	0	0
50000	7,67E+10	9,00E+09	9,40E+09	6,49	0	0
75000	1,27E+11	2,85E+10	2,96E+10	9,49	0	0
100000	1,70E+11	3,80E+10	3,94E+10	12,65	0	0
200000	3,39E+11	7,33E+10	7,61E+10	25,44	0	0
300000	5,82E+11	1,77E+11	1,84E+11	37,44	0	0

Variante Anaerob o. V.

Einwohnerzahl	Exergeiverlust gesamt [J/d]	Abwasserreinigung				
		Exergieverlust [J/d]	Energieverlust [J/d]	Menge Klärschlamm [m ³ /d]	Menge Faulgas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]
25000	3,46E+10	3,11E+10	3,22E+10	5,21	561,65	196,5775
50000	6,90E+10	6,21E+10	6,42E+10	10,41	1123,3	393,155
75000	1,16E+11	1,06E+11	1,10E+11	15,18	1644,4	575,54
100000	1,55E+11	1,42E+11	1,46E+11	20,24	2192,53	767,3855
200000	3,04E+11	2,74E+11	2,84E+11	42,03	4911,6	1719,06
300000	5,18E+11	4,73E+11	4,90E+11	61,70	7230,73	2530,7555

Tabelle 7: Ergebnisse der Simulation Teil 2

Variante Anaerob

Einwohnerzahl	Vergaser							Elektrolyse				Methanisierung		
	Exergieverlust [J/d]	Luftbedarf [m ³ /d]	Menge Gas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]	Menge CO [m ³ /d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Abwärme [J/d]	Exergieverlust [J/d]	Energiebedarf [J/d]	Menge O ₂ [kg/d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Exergieverlust [J/d]	Abwärme [J/d]	Menge CH ₄ [m ³ /d]
25000	4333291772	4,19E+03	4,93E+03	6,86E+02	6,17E+02	5,38E+02	1,71E+10	1,91E+10	7,03E+10	9,85E+04	4,82E+03	3,36E+09	7,93E+09	1,49E+03
50000	8687023600	8,41E+03	9,89E+03	1,37E+03	1,24E+03	1,08E+03	3,43E+10	3,83E+10	1,41E+11	1,97E+05	9,65E+03	6,73E+09	1,59E+10	2,99E+03
75000	12652394372	1,22E+04	1,44E+04	2,00E+03	1,80E+03	1,57E+03	5,00E+10	5,58E+10	2,05E+11	2,88E+05	1,41E+04	9,81E+09	2,32E+10	4,36E+03
100000	16863045811	1,63E+04	1,92E+04	2,67E+03	2,40E+03	2,09E+03	6,67E+10	7,44E+10	2,74E+11	3,83E+05	1,88E+04	1,31E+10	3,09E+10	5,81E+03
200000	35034255176	3,39E+04	3,99E+04	5,54E+03	4,99E+03	4,35E+03	1,38E+11	1,56E+11	5,76E+11	8,06E+05	3,94E+04	2,74E+10	6,47E+10	1,22E+04
300000	51406739655	4,98E+04	5,85E+04	8,14E+03	7,32E+03	6,38E+03	2,03E+11	2,30E+11	8,45E+11	1,18E+06	5,79E+04	4,02E+10	9,49E+10	1,79E+04

Variante Aerob

Einwohnerzahl	Vergaser							Elektrolyse				Methanisierung		
	Exergieverlust [J/d]	Luftbedarf [m ³ /d]	Menge Gas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]	Menge CO [m ³ /d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Abwärme [J/d]	Exergieverlust [J/d]	Energiebedarf [J/d]	Menge O ₂ [kg/d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Exergieverlust [J/d]	Abwärme [J/d]	Menge CH ₄ [m ³ /d]
25000	8,32E+09	5,61E+03	6,60E+03	9,17E+02	8,25E+02	7,19E+02	3,29E+10	2,15E+10	7,92E+10	1,11E+05	5,42E+03	3,98E+09	9,52E+09	1,74E+03
50000	1,67E+10	1,12E+04	1,32E+04	1,84E+03	1,65E+03	1,44E+03	6,59E+10	4,31E+10	1,59E+11	2,22E+05	1,09E+04	7,97E+09	1,91E+10	3,49E+03
75000	2,44E+10	1,64E+04	1,93E+04	2,69E+03	2,42E+03	2,11E+03	9,63E+10	6,30E+10	2,32E+11	3,25E+05	1,59E+04	1,17E+10	2,79E+10	5,10E+03
100000	3,25E+10	2,19E+04	2,58E+04	3,58E+03	3,22E+03	2,81E+03	1,28E+11	8,40E+10	3,09E+11	4,33E+05	2,12E+04	1,55E+10	3,72E+10	6,80E+03
200000	6,53E+10	4,40E+04	5,18E+04	7,20E+03	6,48E+03	5,65E+03	2,58E+11	1,69E+11	6,22E+11	8,71E+05	4,26E+04	3,12E+10	7,47E+10	1,37E+04
300000	9,96E+10	6,71E+04	7,90E+04	1,10E+04	9,87E+03	8,61E+03	3,94E+11	2,57E+11	9,47E+11	1,33E+06	6,49E+04	4,76E+10	1,14E+11	2,08E+04

Variante Anaerob o. V.

Einwohnerzahl	Vergaser							Elektrolyse				Methanisierung		
	Exergieverlust [J/d]	Luftbedarf [m ³ /d]	Menge Gas [m ³ /d]	Menge CO ₂ [m ³ /d]	Menge CO [m ³ /d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Abwärme [J/d]	Exergieverlust [J/d]	Energiebedarf [J/d]	Menge O ₂ [kg/d]	Menge H ₂ [m ³ /d]	Exergieverlust [J/d]	Abwärme [J/d]	Menge CH ₄ [m ³ /d]
25000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,02E+09	1,11E+10	1,56E+04	7,61E+02	4,31E+08	8,13E+08	1,90E+02
50000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6,03E+09	2,22E+10	3,11E+04	1,52E+03	8,62E+08	1,63E+09	3,80E+02
75000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	8,83E+09	3,25E+10	4,55E+04	2,23E+03	1,26E+09	2,38E+09	5,57E+02
100000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,18E+10	4,34E+10	6,07E+04	2,97E+03	1,68E+09	3,17E+09	7,42E+02
200000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	2,64E+10	9,71E+10	1,36E+05	6,65E+03	3,77E+09	7,11E+09	1,66E+03
300000	0	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	3,88E+10	1,43E+11	2,00E+05	9,79E+03	5,55E+09	1,05E+10	2,45E+03

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] BANOS, R.: *Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review*. In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2011), Volume 15, Issue 4, S. 1753–1766. URL <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.008>
- [2] FRICKE, Klaus: *Energieeffizienz kommunaler Kläranlagen*. URL www.umweltbundesamt.de – Überprüfungsdatum 2017-10-21
- [3] SCHÄFER, Michael ; GRETZSCHEL, Oliver ; SCHÜTZ, Stefan: *The natural gas grid infrastructure as a suitable storage for renewable energy produced by wastewater treatment plants*, S. 1–10
- [4] WALL, Göran: *Exergy- A useful concept within resource accounting*
- [5] INSTITUT FÜR TECHNISCHE VERBRENNUNG: *Entropie, 2. Hauptsatz der Thermodynamik*
- [6] SCOTT, D.: *EXERGY*. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003), Nr. 4, S. 369–375
- [7] WEIGAND, Berndhard ; KÖHLER, Jürgen ; WOLFERSDORD, Jens von: *Thermodynamik Kompakt*. 3., aktualisierte Auflage. Berlin- Heidelberg : Springer, 2013
- [8] PAVELKA, Michal ; KLIKA, Václav ; VÁGNER, Petr ; MARŠÍK, František: *Generalization of exergy analysis*. In: *Applied Energy* 137 (2015), S. 158–172
- [9] GÖTZ, Manuel ; LEFEBVRE, Jonathan ; MÖRS, Friedemann ; MCDANIEL KOCH, Amy ; GRAF, Frank ; BAJOHR, Siegfried ; REIMERT, Rainer ; KOLB, Thomas: *Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review*. In: *Renewable Energy* 85 (2016), S. 1371–1390
- [10] LEHNER, Markus (Hrsg.); TICHLER, Robert (Hrsg.); STEINMÜLLER, Horst (Hrsg.); MARKUS, Koppe (Hrsg.): *Power-to-Gas: Technology and Business Models* : Springer (SpringerBriefs in Energy)
- [11] MÜLLER, Immanuel Christian ; RÖNTZSCH, Lars: *Grafik Elektrolysezelle*. URL <https://www.ifam.fraunhofer.de/de/Institutsprofil/Standorte/Dresden/Wasserstofftechnologie/elektrolyse.html> – Überprüfungsdatum 2017-10-21
- [12] STEINMÜLLER, Horst (et al.): *Power to Gas - eine Systemanalyse : Markt- und Technologiescouting und -analyse*. Endbericht Februar 2014. 2014. – Endbericht Februar 2014

- [13] RÖNSCH, Stefan ; SCHNEIDER, Jens ; MATTHISCHKE, Steffi ; SCHLÜTER, Michael ; GÖTZ, Manuel ; LEFEBVRE, Jonathan ; PRABHAKARAN, Praseeth ; BAJOHR, Siegfried: *Review on methanation – From fundamentals to current projects*. In: *Fuel* 166 (2016), S. 276–296
- [14] KOPYSCINSKI, Jan ; SCHILDHAUER, Tilman J. ; BIOLLAZ, Serge M.A.: *Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009*. In: *Fuel* 89 (2010), Nr. 8, S. 1763–1783
- [15] RÖNSCH, Stefan ; ORTWEIN, Andreas: *Methanisierung von Synthesegasen - Grundlagen und Verfahrensentwicklungen*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 83 (2011), Nr. 8, S. 1200–1208
- [16] KRAUTWALD, Judith: *Biologische Methanisierung : Methanogenese als mikrobiologische alternative zur katalytischen Methanisierung*. In: *Aqua & Gas* (2016), 7/8, S. 18–23
- [17] BAYERISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT (Hrsg.): *Abwärmenutzung im Betrieb : Klima schützen - Kosten senken*. Augsburg, 2012
- [18] DRAXLER, Josef: *Abwasserreinigung*. Montanuniversität Leoben: Institut für Verfahrenstechnik des Industriellen Umweltschutzes. 2007
- [19] GUJER, Willi: *Siedlungswasserwirtschaft*. Berlin : Springer, 2007
- [20] WIECHMANN, BENJAMIN, ET AL: *Klärschlammnutzung in der Bundesrepublik Deutschland*. 2013
- [21] FÖRSTNER, Ulrich: *Umweltschutztechnik*. Berlin- Heidelberg : Springer, 2007
- [22] AGIS, Hermann: *Energieoptimierung von Kläranlagen Pilotprojekt*. 2001
- [23] TU-KAISERSLAUTERN ; UNIVERSITÄT LUXEMBURG ; INGENIEURGESELLSCHAFT DR.: *Umstellung von Kläranlagen auf Schlammfäulung*. Rheinland-Pfalz, 2014
- [24] GRETZSCHEL, O. ; ET AL: *Schlammfäulung statt aerober Stabilisierung? : Studie zur Wirtschaftlichkeit*. URL http://www.siekmann-ingenieure.de/files/wwt-3-2012-fachartikel_gretzschel.indd_.pdf
- [25] KREBBER, Katrin Mikola: *Optimierung der Energiebilanz von Membranbioreaktoren*. Aachen. Dissertation. 2013
- [26] VISMANN, Ulrich: *Wendehorst Bautechnische Zahlentafel. 35*. Wiesbaden : Springer Vieweg, 2015
- [27] BAYRISCHES LANDESAMT FÜR UMWELT: *Verfahren der biologischen Abwasserreinigung : Technik der kommunalen Kläranlagen in Bayern*. Augsburg, 2013

- [28] BISCHOFBERGER, Wolfgang (Hrsg.); ET AL. (Hrsg.); Botho Böhnke. 2. (Mitarb.): *Anaerobtechnik*. Berlin : Springer, 2005
- [29] HABERKERN, Bernd ; MAIER, Werner ; SCHNEIDER, Ursula: *Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen*. Dessau-Roßlau : Umweltbundesamt, 2008
- [30] VETTER, Helmut ; BURGER, Sabine: *Energetische Optimierung der Klärschlammaufbereitung*. Ittingen : Bundesamt für Energie, 2006
- [31] KÜGLER, Ingo ; ÖHLINGER, Andreas ; WALTER, Birgit: *Dezentrale Klärschlammverbrennung*. Wien : Umweltbundesamt, 2004
- [32] SCHOLZ, Reinhard ; BECKMANN, Michael ; SCHULENBURG, Frank: *Abfallbehandlung in thermischen Verfahren : Verbrennung, Vergasung, Pyrolyse, Verfahrens- und Anlagenkonzepte*. Stuttgart Leibzig Wiesbaden : B. G. Teubner
- [33] KARL, Jürgen: *Dezentrale Energiesysteme : Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. München : Oldenbourg Verlag, 2006
- [34] HAMMER, Andreas ; DOLETSCHKE, Marianne: *Thermische Energietechnik* : Montanuniversität Leoben: Lehrstuhl für Thermoprozesstechnik, 2013
- [35] ZEYMER, Martin ; HERMANN, André ; THRÄN, Daniela: *Messen und Bilanzieren an Holzvergasungsanlagen*. In: *Energetische Biomassenutzung 2017*, Band 14
- [36] GÓMEZ-BAREA, A. ; LECKNER, B.: *Modeling of biomass gasification in fluidized bed*. In: *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010), Nr. 4, S. 444–509
- [37] -: *Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen*
- [38] -: *26. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen*. 2013
- [39] MERGELMEYER, M. ; KOLISCH G.: *Verbesserung der Klärgasnutzung : Steigerung der Energieausbeute auf kommunalen Kläranlagen*. 2014
- [40] LEHRMANN, Falko: *Überblick über die thermische Klärschlammbehandlung : Trocknung, Monoverbrennung und Mitverbrennung*. URL <http://www.vivis.de/component/search/?searchword=kl%C3%A4rschlammbehandlung&ordering=newest&searchphrase=all&limit=20>
- [41] BAJOHR ET AL: *Kopplung der PtG-Technologie mit thermochemischer Biomassevergasung: Das KIC-Projekt "DemoSNG"*
- [42] BAIER, U. ; RUESCH PFUND, F. ; SCHOETELER, B.: *Integration of Power-to-Gas Plants into Local Energy Concepts*. In: *3rd International conference on Renewable Energy Gas Technology* (2016)

- [43] BAIER, Ursula ; KRAUTWALD, Judith: *Biologische Methanisierung* (2016)
- [44] HUEMER, Michaela: Systemanalyse : Intergration von Power to Gas in Kläranlagen. Analysen möglicher Synergieeffekte. In: *14. Symposium Energieinnovation Graz*.
- [45] DRAXLER, Josef ; SIEBENHOFER, Matthäus: *Verfahrenstechnik in Beispielen : Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*. Wiesbaden : Springer, 2014
- [46] HERTWIG, Klaus ; MARTENS, Lothar: *Chemische Verfahrenstechnik : Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*. 2. Auflage. München : Oldenbourg Verlag, 2012
- [47] WIKIBOOKS: *Tabellensammlung Chemie/ spezifische Wärmekapazitäten*. URL https://de.wikibooks.org/wiki/Tabellensammlung_Chemie/_spezifische_W%C3%A4rme_kapazit%C3%A4ten
- [48] MEINERT, J.: *Formelsammlung : für das Grundstudium Maschinenbau, Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*. 8. Aufl. 2009
- [49] LUCAS, Klaus: *Thermodynamik : Die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen*. 7. korrigierte Auflage : Springer, 2008
- [50] TRIMIS, D. ; ANGER, Stephan: *Potenzial der thermisch integrierten Hochtemperaturelektrolyse und Methanisierung für die Enrgiespeicherung durch Power-to-Gas*, S. 50–59
- [51] CERBE, Günter: *Technische Thermodynamik : Theoretische Grundlagen und praktische Anwendungen*. 16. aktualisierte Auflage. München : Carl Hanser Verlag, 2010
- [52] CHEMIE.DE: *Gasgemisch : Gemischeigenschaften*. URL <http://www.chemie.de/lexikon/Gasgemisch.html> – Überprüfungsdatum 2017-10-22
- [53] FITZSIMONS, L. ; HERRIGAN, M. ; MCNAMARA, G. ; DOHERTY, E. ; PHELAN, T. ; CORCORAN, B. ; DELAURÉ, Y. ; CLIFFORD, Eoghan: *Assessing the thermodynamic performance of Irish municipal wastewater treatment plants using exergy analysis: a potential benchmarking approach*. In: *Journal of Cleaner Production* 131 (2016), S. 387–398
- [54] HERBORNER PUMPENTECHNIK GMBH & Co KG: *Bild von Kläranlage*. URL <https://www.herborner-pumpen.de/de/anwendung-klaeranlage/pumpen-fuer-hebewerk-klaeranlage.php> – Überprüfungsdatum 2017-08-10
- [55] MEDIENWERKSTATT WISSENSKARTEN: *Bild von Faulturm*. URL http://www.medienwerkstatt-online.de/lws_wissen/vorlagen/showcard.php?id=1636 – Überprüfungsdatum 2017-08-10

- [56] GB GASIFIED: *Bild von Vergaser*. URL <http://www.gbgasified.com/model.html> –
Überprüfungsdatum 2017-08-10
- [57] BBC: *Bild von Elektrolyse*. URL
http://www.bbc.co.uk/schools/gcsebitesize/science/add_gateway_pre_2011/periodictable/electrolysisrev1.shtml – Überprüfungsdatum 2017-08-10
- [58] HERBER, Lukas: *Windenergie*. URL <https://prezi.com/n5slskqsj-bm/windenergie/>. –
Aktualisierungsdatum: 2017-08-10
- [59] FOGLER, Scott: *Essentials of chemical Reaction Engineering: Mole Balances*. URL
<http://www.informit.com/articles/article.aspx?p=1652026&seqNum=4> –
Überprüfungsdatum 2017-08-10
- [60] K. SCHOPF ; T. KIENBERGER: *Abwasserreinigungsanlagen als Flexibilitätsoption innerhalb kommunaler Energienetze*. In: *Elektrotechnik und Informationstechnik* (2017), Nr. 3, S. 252–258
- [61] SPLIETHOFF, Hartmut: *Power Generation from Solid Fuels*. Berlin- Heidelberg : Springer, 2010
- [62] KAIL, Christoph: *Lehrstuhl für Thermische Kraftanlagen mit Heizkraftwerk Analyse von Kraftwerksprozessen mit Gasturbinen unter energetischen, exergetischen und ökonomischen Aspekten*. München, TU München, Fakultät für Maschinenbau. Dissertationsschrift. 1998