

Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

## **MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ – Erweiterungsphase**

**KURZBERICHT**

Im Auftrag von:

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,  
Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes Nordrhein-Westfalen



Bevollmächtigter Vertreter:



Projektleitung:



Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft an der RWTH Aachen (fiw) e.V. · [www.fiw.rwth-aachen.de](http://www.fiw.rwth-aachen.de)  
Kackertstraße 15 – 17 · 52056 Aachen · Fon 0241 80 2 68 25 · Fax 0241 80 2 28 25 · [fiw@fiw.rwth-aachen.de](mailto:fiw@fiw.rwth-aachen.de)

# **MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ – Erweiterungsphase**

Aachen, im Oktober 2018  
FIW an der RWTH Aachen



Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Bochum, im Oktober 2018  
Ruhr Universität Bochum



Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Wichern

## **Fachliche Begleitung:**

Landesamt für Natur, Umwelt  
und Verbraucherschutz NRW



## **Bietergemeinschaft:**

Energie und Klimaschutz NRW, FiW und andere

## **Bevollmächtigter Vertreter:**

Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft  
an der RWTH Aachen e.V.

Kackertstraße 15 – 17, 52056 Aachen

Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Dr.-Ing. Kristoffer Ooms

Dr.-Ing. Henry Riße

Tel.: 0241 80 2 68 25

Fax: 0241 87 09 24

Email: [fiw@fiw.rwth-aachen.de](mailto:fiw@fiw.rwth-aachen.de)

Web: [www.fiw.rwth-aachen.de](http://www.fiw.rwth-aachen.de)



## **Projektbearbeitung:**

Ruhr-Universität Bochum  
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelt-  
technik

Universitätsstr. 150, 44801 Bochum

Prof. Dr.-Ing. M. Wichern

Dr.-Ing. Manfred Lübken

M.Sc. Heinz Hiegemann

Tel.: +49 (0)234 - 32 23049

Email: [siwawi@rub.de](mailto:siwawi@rub.de)



## **Projektpartner:**

Emschergenossenschaft

Abteilung Abwasser (23-AW 20)

Kronprinzenstraße 24

D-45128 Essen



Studie bitte wie folgt zitieren:

Hiegemann, H., Lübken, M., Klein, D., Schmelz, K.-G., Ooms, K., Wichern, M. (2018); „Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellen-Technik für den Kläranlagenbetrieb – Phase 2.1“; Abschlussbericht MULNV: Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (AZ IV-7-042 600 003 H)

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen .....	II
Abbildungsverzeichnis .....	VI
Tabellenverzeichnis .....	VII
1 Einführung / Zielsetzung.....	1
2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund .....	4
3 Material und Methoden.....	7
3.1 Laborversuche .....	7
3.2 255 L MBZ-Prototyp .....	8
3.3 Datenauswertung .....	10
3.4 Energiebilanz / Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen.....	10
4 Ergebnisse und Diskussion .....	13
4.1 Laborversuche .....	13
4.2 255 L MBZ-Prototyp .....	15
4.3 Energiebilanz / Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen.....	20
5 Zusammenfassung und Ausblick .....	22
6 Literaturverzeichnis .....	23

## I Abkürzungen

AC	Aktivkohle (Activated Carbon)	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	[mg/L]
AFS <sub>Eli</sub>	AFS-Elimination	[%]
AFS <sub>zu</sub>	Zulaufkonzentration AFS	[mg/L]
A <sub>Kat</sub>	Kathodenfläche	[m <sup>2</sup> ]
AOB	Ammonium-oxidierende Bakterien	
ASM3	Activated Sludge Model No. 3	
AW	Abwasser	
b	Anzahl übertragener Elektronen	
B <sub>A</sub>	Flächenbelastung	[g <sub>CSB, zu</sub> /(m <sup>2</sup> <sub>An</sub> *d)]
b <sub>exo</sub>	Sterberate der Exoelektrogenen	[1/d]
b <sub>H</sub>	Sterberate der Heterotrophen	[1/d]
B <sub>R</sub>	Raumbelastung	[g <sub>CSB, zu</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>MBZ</sub> *d)]
BSB <sub>5</sub>	Biochemischer Sauerstoffbedarf (Analysezeit 5 Tage)	
C	Zellkapazität	[F]
C <sub>ab</sub>	Ablaufkonzentration	[mg/L]
CBE	Kombiniertes bioelektrochemisches-elektrisches Modell	
CC	Kohlenstoffgewebe (Carbon Cloth)	
CE	Coulomb'sche Effizienz	[%]
C <sub>s</sub>	Sauerstoffsättigungskonzentration	[mg O <sub>2</sub> /L]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg O <sub>2</sub> /L]
CSB <sub>Eli</sub>	CSB-Elimination	[%]
CSB <sub>hom</sub>	Homogenisierter CSB	[mg O <sub>2</sub> /L]
CSB <sub>zu</sub>	Zulaufkonzentration CSB	[mg O <sub>2</sub> /L]
C <sub>zu</sub>	Zulaufkonzentration	[mg/L]
DC/DC	Gleichstrom/Gleichstrom (direct current/direct current)	
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall	
EEC	Äquivalenter elektrischer Stromkreis	
F	Faraday-Konstante	[96.485 C/mol]
FA	Freies Ammoniak (NH <sub>3</sub> -N)	[mg N/L]
FA-MBZ	MBZ, welche erhöhten FA-Konzentrationen ausgesetzt wurden	
f <sub>SI</sub>	Produktion von S <sub>I</sub> während der Hydrolyse	[-]

$f_{X_i}$	Produktion von $X_i$ durch Biomassezerfall	[-]
GF	Glasfaser	
GFB	Graphitfaserbürste	
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)	[h]
I	Stromstärke	[mA]
$i_{NBM}$	Stickstoffgehalt der Biomasse	[g <sub>N</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
$i_{NSS}$	Stickstoffgehalt $S_s$	[g <sub>N</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
$i_{NX_i}$	Stickstoffgehalt $X_i$	[g <sub>N</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
$i_{NX_s}$	Stickstoffgehalt $X_s$	[g <sub>N</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
KA	Kläranlage	
$K_{HYD}$	Hydrolyserate	[1/d]
$K_L$	Sauerstofftransferkoeffizient / Belüftungskoeffizient	[cm/s]
$K_{L,A}$	Sauerstofftransferkoeffizient / Belüftungskoeffizient	[1/s]
$K_{Mox}$	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen der oxidierten Mediatorform ( $M_{ox}$ )	[mg <sub>Mox</sub> /L]
$K_{NH_4-N,exo}$	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen für Ammoniumstickstoff ( $S_{NH_4-N}$ )	[mg N/L]
$K_{NOX-N}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für Nitrit- und Nitratstickstoff ( $S_{NOX-N}$ )	[mg N/L]
$K_{O_2,H}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für den gelösten Sauerstoff ( $S_{O_2}$ )	[mg <sub>O_2</sub> /L]
$K_{S,exo}$	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen für den gelösten, abbaubaren CSB ( $S_s$ )	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$K_{S,H}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für den gelösten, abbaubaren CSB ( $S_s$ )	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$K_{X,HYD}$	Halbwertskonstante der Hydrolyse	[-]
$LD_{Kat}$	Leistungsdichte, kathodenspezifisch	[mW/m <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> ]
$LD_{Vol}$	Leistungsdichte, volumenspezifisch	[mW/m <sup>3</sup> ]
LF	Leitfähigkeit	[mS/cm]
M	Molare Masse	[g/mol]
m	Je Mol Mediator transportierbare Elektronen	[mol-e <sup>-</sup> /mol- $M_{ox}$ ]
MBZ	Mikrobielle Brennstoffzelle	
MKULNV	Ministerium für (Klimaschutz), Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW	
$M_{NADH}$	Molare Masse der Mediatoren (NADH/NAD <sup>+</sup> )	[mg <sub>Mox</sub> /mol <sub>Mox</sub> ]

$M_{ox}$	Oxidierter Mediatorform	$[mg_{Mediator}/L]$
MPP	Maximum Power Point	
MPPT	Maximum Power Point Tracking	
$M_{red}$	Reduzierter Mediatorform	$[mg_{Mediator}/L]$
MULNV	Ministerium für, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (ehemals MKULNV)	
NADH/NAD <sup>+</sup>	Nicotinamidadenindinukleotid in reduzierter und oxidierter Form	
$NER_{CSB}$	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	$[kWh_{el}/kg_{CSB,abb}]$
$NER_{Vol}$	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	$[kWh_{el}/m^3_{behandelt}]$
$N_{ges}$	Gesamt-Stickstoff	$[mg\ N/L]$
$N_{ges,Eli}$	$N_{ges}$ -Elimination	$[\%]$
$N_{ges,zu}$	Zulaufkonzentration $N_{ges}$	$[mg\ N/L]$
$NH_3-N$	Ammoniakstickstoff	$[mg\ N/L]$
$NH_4^+-N$	Ammoniumstickstoff	$[mg\ N/L]$
NOB	Nitrit-oxidierende Bakterien	
NRW	Nordrhein-Westfalen	
OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)	$[V]$
ORR	Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)	
P	Leistung	$[W]$
pH	pH-Wert	
PMS	Power Management Systeme	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
Q	Volumenstrom	$[m^3/d]$
$Q_{zu}$	Zulaufvolumenstrom	$[L/h]$
R	Universelle Gaskonstante	$[kg \cdot m^2 / (s^2 \cdot mol \cdot K)]$
$R_1$	Ohm'sche Widerstand	$[\Omega]$
$R_2$	Aktivierungswiderstand	$[\Omega]$
$R_{ext}$	Externer Widerstand	$[\Omega]$
$R_{int}$	Interne Widerstand	$[\Omega]$
RUB	Ruhr-Universität Bochum	
$S_{CSB}$	Gelöste bzw. filtrierte CSB	$[mg_{CSB}/L]$
SD	Standardabweichung (standard deviation)	
$S_I$	gelöster, inerter CSB	$[mg_{CSB}/L]$



$S_{N_2}$	elementarer Stickstoff	[mg N/L]
$S_{NH_4-N}$	Ammoniumstickstoff	[mg N/L]
$S_{NOX-N}$	Nitrit- und Nitratstickstoff	[mg N/L]
$S_{O_2}$	Konzentration an gelöstem Sauerstoff	[mg/L]
SS	Edelstahl (Stainless Steel)	
$S_s$	Gelöster, abbaubarer CSB	[mg <sub>CSB</sub> /L]
SS/AC	Edelstahl/Aktivkohle (Stainless Steel / Activated Carbon)	
$S_{TDS}$	Salzkonzentration	[g/L]
T	Temperatur	[°C]
U	Spannung	[V]
V	Volumen	[L]
VK	Vorklärung	
$V_{MBZ}$	MBZ-Volumen	[m <sup>3</sup> ]
VSÖ	Versuchsanlage Ölbachtal	
$X_{CSB}$	Partikuläre CSB	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$X_{exo}$	Exoelektrogene Biomassekonzentration	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$X_H$	Heterotrophe Biomassekonzentration	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$X_I$	partikulärer, inerter CSB	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$X_M$	Methanogene Biomassekonzentration	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$X_S$	Partikulärer, abbaubarer CSB	[mg <sub>CSB</sub> /L]
$Y_{exo}$	Ertragskoeffizient der Exoelektrogenen	[g <sub>CSB</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
$Y_H$	Ertragskoeffizient der Heterotrophen	[g <sub>CSB</sub> /g <sub>CSB</sub> ]
$Y_{Med}$	Ertragskoeffizient der Mediatoren	[mg <sub>Mox</sub> /mg <sub>CSB</sub> ]
$\Delta$ CSB	Abgebaute CSB-Konzentration	[g/L]
$\eta_D$	Anoxischer Reduktionsfaktor	[-]
$\mu_{max,exo}$	Maximale Wachstumsrate der Exoelektrogenen	[1/d]
$\mu_{max,H}$	Maximale Wachstumsrate der Heterotrophen	[1/d]

## II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der drei Komponenten einer Luftkathode .....	5
Abbildung 2: Foto (links) und Explosionszeichnung (rechts) einer der verwendeten 300 mL-MBZ .....	7
Abbildung 3: Schematische Darstellung des eintauchbaren Elektrodenmoduls (links), des Moduls im Becken (Mitte) und der Anordnung der Strömungspumpen, Wärmeaustauschers und der Überlaufrinne im Reaktor (rechts).....	9
Abbildung 4: Auf (Recio-Garrido et al. 2016) basierendes konzeptionelles Modell bestehend aus bioelektrochemischen Teilmodell und EEC-Teilmodell, wobei $X_{exo}$ , $X_M$ , $X_H$ , $M_{ox}$ , $M_{red}$ , $X_S$ , $S_S$ bzw. $f_{XI}$ die Exoelektrogenen, die acetoklastischen Methanogenen, die Heterotrophen, die oxidierte und reduzierte Mediatorform, den partikulären und gelösten CSB bzw. der Produktion der inerten partikulären Stofffraktion ( $X_i$ ) und $C$ , $R_1$ , $R_2$ die Zellkapazität, das ohmschen Überpotential und den Aktivierungswiderstand kennzeichnet .....	11
Abbildung 5: Gemessene Spannung (a) und Stromstärke (b) vor und nach dem Aufwärtswandler.....	13
Abbildung 6: Verlauf der mittleren Leistungsdichten der 300 mL MBZ bei unterschiedlichen FA-Konzentrationen .....	14
Abbildung 7: Gemessener und theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf während der Tracer-Versuche mit und ohne Strömungspumpen .....	16
Abbildung 8: Anstieg der Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Stromstärken .....	17
Abbildung 9: Verlauf der Leistung, Leitfähigkeit (oben), Temperatur (Mitte) und pH-Wert (unten) über den Versuchszeitraum.....	18
Abbildung 10: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahmen (Mitte und links) der Ablagerungen auf den Kathoden .....	19
Abbildung 11: Simulationsergebnisse des CBE-Modells für die 255 L-MBZ, bei unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten (44 h, 22 h, 12 h) aus Littfinski et al. (2019) .....	21

### III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gujer-Petersen-Matrix für die 255 L-MBZ.....	12
Tabelle 2: Nährstoffelimination und Energierückgewinnung der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden.....	15
Tabelle 3: CSB-Elimination, mittlere Leistungsdichten und Energierückgewinnung der MBZ mit und ohne GF-Separator.....	15
Tabelle 4: Experimentell gemessener Sauerstoff-Flux durch die Kathoden in den 255 L MBZ-Prototyp und ermittelte Belüftungskoeffizienten.....	16
Tabelle 5: Betriebsdaten, Nährstoffelimination und energetische Kennwerte des 255 L MBZ-Prototyps.....	19
Tabelle 6: Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 42,6 h.....	20

# 1 Einführung / Zielsetzung

In Deutschland werden jährlich etwa 9,8 Milliarden m<sup>3</sup> kommunales Abwasser (AW) in insgesamt 9307 Abwasserbehandlungsanlagen gereinigt (DESTATIS 2015). Mehr als ein Viertel dieser Abwassermenge (ca. 2,51 Mrd. m<sup>3</sup>) fällt alleine in Nordrhein-Westfalen (NRW) an und wird hier in 627 kommunalen Kläranlagen (KA) aufbereitet (MKULNV 2014). Die biologische Reinigung von kommunalem Abwasser erfolgt in aller Regel aerob/anoxisch mit Hilfe von Mikroorganismen und künstlicher Belüftung. Diese Technologien sind bewährt und seit Jahrzehnten erfolgreich im Einsatz. Neben einer guten Reinigungsleistung zeichnen sie sich allerdings auch durch einen hohen Energieverbrauch aus, der besonders im Zuge der aeroben Prozesse anfällt. Somit gehörte die Abwasserbehandlung im Jahre 2014 zu den größten „Energieverbrauchern“ der Kommunen und benötigt deutschlandweit etwa 4.400 Gigawattstunden (GWh) und in NRW etwa 1.200 GWh elektrische Energie im Jahr (ebd.). Allein der Energiebedarf für die Kläranlagen in NRW würde ausreichen, um alle Haushalte einer Großstadt mit 600.000 Einwohnern, wie etwa Düsseldorf, ein Jahr lang mit Strom zu versorgen. Vor dem Hintergrund des stetig steigenden Energiebedarfs unserer Gesellschaft ist es daher unerlässlich, das energetische Potential des „Rohstoffes“ Abwasser so gut es geht auszunutzen und den Energiebedarf kommunaler Kläranlagen durch neue und innovative Technologien weiter zu reduzieren. Diese Maßnahmen führen in Kombination mit Betriebsoptimierungen und Ertüchtigung der Betriebstechnik bereits jetzt dazu, dass die Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen im Durchschnitt stetig weniger Energie benötigt. Seit die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) im 24. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen im Jahre 2011 auch die einwohnerspezifischen Energieverbräuche der Kläranlagen analysiert hat, ist dieser Wert im bundesweiten Schnitt von 34,0 kWh<sub>el</sub>/(E\*a) (DWA 2011) auf 31,9 kWh<sub>el</sub>/(E\*a) (DWA 2016) gesunken. Mit Hilfe der anaeroben Behandlung des in dem Prozess der Abwasserbehandlung anfallenden Schlammes ist es zurzeit möglich, in etwa 1 kWh elektrische Energie pro kg abgebautem organischen Substrat rückzugewinnen (1 kg<sub>CSB,abb</sub> → 350L CH<sub>4</sub> → 1 kWh<sub>el</sub>). Jedoch liegt dieser Wert deutlich unter dem theoretischen energetischen Potential der Abwasserinhaltsstoffe, welcher mit 3,86 kWh/kg<sub>CSB,abb</sub> angenommen werden kann (Owen 1982).

An genau dieser Stelle setzt der vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW) finanzierte Forschungsauftrag an. Neben der oben erwähnten Optimierung bereits existenter Prozessschritte bieten mikrobielle Brennstoffzellen (MBZ) einen innovativen neuartigen Ansatz, dieses Defizit weiter zu reduzieren. Mit Hilfe von MBZ lässt sich chemische Energie aus den Abwasserinhaltsstoffen direkt in elektrische Energie umwandeln. MBZ könnten in die vorhandene Abwasserbehandlung integriert werden und somit neben dem Faulturm einen zusätzlichen Beitrag zur Steigerung der energetischen Effizienz leisten.

Der gesamte Forschungsauftrag wurde in zwei Phasen unterteilt, wobei die zweite Phase aufgrund der vielversprechenden Ergebnisse noch einmal erweitert wurde.

In Phase 1 des Projektes wurden unterschiedliche MBZ-Konfigurationen unter verschiedenen Bedingungen (versch. Elektrodenmaterialien, Abwasserzusammensetzung, Temperatur) im Labormaßstab (28 – 1000 mL) getestet, um eine Optimierung des Betriebes der MBZ, vor allem der Stromausbeute, zu erreichen und die geeignetste MBZ-Konfiguration für einen kontinuierlichen halbtechnischen Einsatz auf einer kommunalen KA zu ermitteln. Hierbei hat sich eine Einkammer-MBZ ohne Membran unter Verwendung einer Luftkathode (Kohlenstoffgewebe), beladen mit einem Platin-Katalysator (10 Gew.-%), und Graphitfilz-Anode als leistungsstärkste Konfiguration herausgestellt (Kletke et al. 2012; Kletke 2018).

Ziel von Phase 2 des Projektes war es, die Technik der mikrobiellen Brennstoffzellen für eine praxisnahe Anwendung auf kommunalen Kläranlagen in NRW zu etablieren und die Reaktorkonfiguration vom Labormaßstab in einen halbtechnischen Prototyp-Maßstab zu skalieren. Aufbauend auf den Ergebnissen aus Phase 1 wurden in der zweiten Phase daher weitere Optimierungen der Einkammer-MBZ Konfiguration, wie z.B. der Einfluss der Kathodenoberfläche, der Einsatz neuartiger Anoden- und Kathodenmaterialien und kostengünstigerer Katalysatoren im Labormaßstab durchgeführt (Hiegemann et al. 2015b; Hiegemann et al. 2016).

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend beim Prozess des sogenannten „Up-Scalings“ auf einen 11 L MBZ-Prototypen übertragen, in welchem die effektivsten Materialien verbaut und dessen Konfiguration anschließend für den Betrieb auf der KA Bottrop weiter angepasst und optimiert wurde. Letztendlich sind vier 11 L MBZ über einen Zeitraum von einem Jahr auf der KA Bottrop mit vorgeklärtem Abwasser gemeinsam mit der Emschergenossenschaft betrieben worden. Im internationalen Vergleich war dies die erste Studie, welche sich mit einem 45 L MBZ-System beschäftigte und welches unter realen Bedingungen über ein Jahr lang in den Kläranlagenbetrieb integriert wurde.

Die vielversprechenden Ergebnisse aus der zweiten Phase waren daher Anlass, diese noch einmal zu erweitern, um einen weiteren Schritt Richtung praktischer Anwendung zu gehen. Ziel war es, ein MBZ System zu entwickeln, welches gleiche oder aber bessere Leistung und Energierückgewinnung erzielt und durch optimierte Reaktorkonfiguration und -bauweise praxisrelevante Kennwerte aufweist, im Besonderen was das einwohnerspezifische Reaktorvolumen angeht. In Phase 2.1 wurde daher ein 255 L MBZ-System geplant, gebaut und betrieben, bei dem Reaktor und Elektrodenmodul getrennt voneinander sind (Hiegemann et al. 2019). Hierbei wird das Elektrodenmodul (2x Anode, 2x Kathode), in welchem die ersten maschinell gefertigten Edelstahl-Aktivkohle-Kathoden im m<sup>2</sup>-Maßstab verbaut sind, ins Abwasser getaucht. In Folge müsste im realen Praxiseinsatz also kein zusätzliches Reaktorvolumen bereitgestellt werden. Nach Kenntnis der Autoren ist das in dieser Studie verwendete tauchbare MBZ-Elektrodenmodul das weltweit erste und größte seiner Art. Idee dieser Konfiguration ist es, dass in der Praxis somit Module z.B.

in die Vorklärung von kommunalen Kläranlagen gehängt werden könnten und somit die Investitionskosten für zusätzliche Infrastruktur eingespart werden könnte. Des Weiteren erlaubt diese Bauweise eine hohe Packungsdichte der Elektroden, die sich positiv auf das einwohnerspezifische Reaktorvolumen auswirkt.

Die Versuche im Rahmen der Phase 2.1. wurden in zwei Arbeitspakete gegliedert. In Arbeitspaket 4 wurden ergänzende Versuchsreihen zur Ammoniakhemmung und Voruntersuchungen bezüglich der verwendeten Kathoden im Labormaßstab mit 300 mL MBZ durchgeführt. Arbeitspaket 5 umfasste alle Versuche mit dem 255 L MBZ-Prototyp sowie die Weiterentwicklung des mathematischen Modells und die Aufstellung der Energiebilanzen.

## 2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund

Mikrobielle Brennstoffzellen (MBZ) sind bioelektrochemische Systeme (BES), die unter anaeroben Bedingungen, die in organischen Substanzen enthaltene chemische Energie (3,86 kWhel/kgCSB; (Owen 1982) mit Hilfe von exoelektrogenen bzw. anodophilen Bakterien, die wie der Name schon suggeriert, als Biofilm an der Anode wachsen, in elektrische Energie konvertieren (Molognoni et al. 2016). Die an der Anode befindlichen Bakterien oxidieren die organischen Substanzen und geben die dabei freiwerdenden Elektronen an die Anode, welche als Elektronenakzeptor fungiert, ab. Durch ein Potentialgefälle zwischen Anode und Kathode werden die Elektronen durch einen externen Stromkreis zur Kathode transferiert, wo sie zusammen mit Sauerstoff und Protonen zu Wasser reduziert werden.

Wie bei allen biologischen Systemen hängt die Aktivität der Mikroorganismen von einer Vielzahl von Einflussfaktoren ab, dazu zählen nach (Henze et al. 1997) unter anderem der pH-Wert, die Temperatur und toxische Substanzen. Zu den toxischen Substanzen zählt auch freies Ammoniak (FA), welches bei einer Vielzahl an Mikroorganismen, darunter methanogene Archaeen (Angelidaki und Ahring 1994; Koster 1986), acetogene Bakterien (Calli et al. 2005), Ammonium-oxidierende Bakterien (AOB) wie z.B. *Nitrosomonas* und Nitrit-oxidierende Bakterien (NOB) wie z.B. *Nitrobacter* (Anthonisen et al. 1976) oder aber auch Anammox-Bakterien (Aktan et al. 2012) bei Konzentrationen von bereits wenigen mg/L hemmende Effekte hervorruft. Die hemmende Wirkung von freiem Ammoniak basiert im Wesentlichen darauf, dass das ungeladene  $\text{NH}_3$ -Molekül relativ einfach durch die Zellmembran der Mikroorganismen diffundieren und sich hier in Lipiden lösen kann (Gallert und Winter 1997). Der neutrale intrazelluläre pH-Wert sorgt dafür, dass die Ammoniak-Moleküle Protonen aufnehmen und sich das Dissoziationsgleichgewicht wieder Richtung Ammonium-Ion ( $\text{NH}_4^+$ ) verschiebt. Auf diese Weise wird die Zelle durch zwei Mechanismen negativ beeinflusst. Zum einen stellt sich ein Protonenungleichgewicht ein, weshalb die Zelle mit Hilfe von Kalium ( $\text{K}^+$ )-Antiportern und unter enormen Energieaufwand Protonen ein- und Kalium-Ionen ausschleust, um den intrazellulären pH-Wert zu stabilisieren. Ist die FA-Konzentration zu groß, steigt der intrazelluläre pH-Wert soweit an, dass es zu einer Inhibierung kommt (Sprott et al. 1984).

Der zweite hemmende Mechanismus basiert darauf, dass das intrazellulär geformte  $\text{NH}_4^+$ -Ion cytosolische Enzymzentren blockiert, was den Stoffwechsel der Bakterien zum Erliegen bringen kann (Sprott und Patel 1986).

Während zu Beginn der MBZ-Forschung Anfang der 2000er Jahre angesichts der hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Stabilität und Flexibilität hauptsächlich Kohlenstoffgewebe als Basis für Luftkathoden verwendet wurde, verschob sich die Forschung, ähnlich

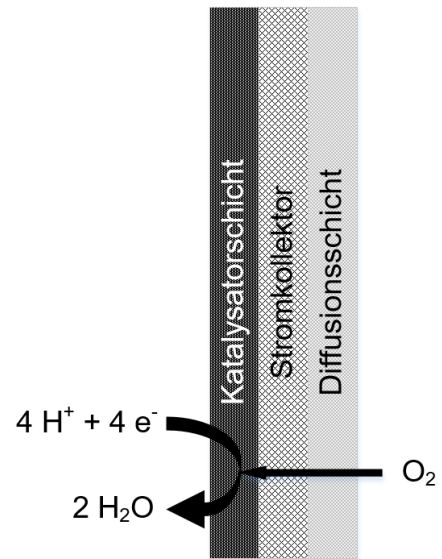
wie bei Platin als Katalysator, aufgrund der hohen Kosten für größere Systeme bald zu metallischen Grundgerüsten. Metallgewebe sind kostengünstig und weisen ebenfalls eine hervorragende Leitfähigkeit auf. Zu den untersuchten Metallen gehören Nickelgewebe und -schaum (Zhang et al. 2009; Cheng und Wu 2013), Kupfergewebe (Zhang et al. 2012) und Edelstahlgewebe. Letztere Variante lieferte bessere Leistungen und bietet sowohl preislich gesehen, als auch von den Materialeigenschaften her viele Vorteile gegenüber den anderen Metallen, weswegen die meisten Studien Luftkathoden betreffend heutzutage auf Edelstahlgewebe als Basis und Stromkollektor zurückgreifen (Wang et al. 2017; Merino-Jimenez et al. 2016). Zusammen mit Aktivkohle (AC) als Katalysator, welche eine ähnliche ORR-Aktivität wie Platin aufweist und das bei einem Bruchteil des Preises sowie dem rasanten Anstieg an dokumentierten Ergebnissen hinsichtlich des Einsatzes von AC-Katalysatoren scheint die SS/AC-Kathode die präferierte Luftkathode darzustellen.

Die Anordnung der Elektroden kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Aktuell stellt jedoch die sogenannte SEA- (separator electrode assembly) die zu bevorzugende MBZ-Konfiguration dar. Hierbei lässt sich durch das Zwischenschalten eines Separators der Abstand zwischen Anode und Kathode drastisch senken, wodurch sich eine kompakte Bauweise realisieren lässt und der ohmsche Widerstand reduziert wird (Wu et al. 2016).

Dem Separator bzw. der Wahl des Separatormaterials wird somit eine Schlüsselrolle zugeordnet, indem er/es:

- einem möglichen **Kurzschluss** vorbeugt
- die **Sauerstoffdiffusion** unterbindet (Steigerung der Coulombschen Effizienz, CE) oder zulässt, sodass die Nitrifikation prinzipiell ablaufen kann
- dem kathodischen **Biofouling** entgegenwirkt, sodass sich kein oder nur ein abgewähtes Mischpotential ausbilden und letztlich ein stabiler Langzeitbetrieb sichergestellt werden kann
- eine höhere **Packungsdichte** der Elektroden, aufgrund des geringen Elektrodenabstandes ermöglicht

Neben der Möglichkeit der Reihenschaltung von MBZ (siehe Abschlussbericht der Phase 2 in Kapitel 2.1.4) gibt es grundsätzlich zwei weitere Ansätze, die erzeugte Spannung auf ein Niveau anhebt, das es erlaubt, elektrische Geräte direkt zu betreiben. Die erste Variante, die Ausgangsspannungen von MBZ-Systemen zu erhöhen ist die Verwendung von Kondensator-Schaltkreisen.



**Abbildung 1: Schematische Darstellung der drei Komponenten einer Luftkathode**



Die effektivste Art und Weise, die Spannung zu erhöhen scheint dabei im Moment die periodische Ladung und Entladung von Kondensatoren zu sein.

Eine weitaus geeignetere Methode scheint die Verwendung von sogenannten Aufwärtswandlern, oder auch DC/DC-Konvertern zu sein. Durch elektronische Hochfrequenz-Verschaltung einer Spule, einer Diode und eines Kondensators wird die Eingangsspannung auf ein höheres Niveau gehoben (Albach 2011). Moderne Power Management Systeme (PMS) sind mittlerweile in der Lage, die bis dato für MBZ nicht in betracht kommenden Arbeitsspannungen von 0,7-0,8 V der Aufwärtswandler drastisch zu reduzieren. Bei diesen PMS werden lediglich Arbeitsspannungen von 0,02-0,3 V benötigt. Der Niederleistungs-Gleichspannungswandler (bq25504EVM-674) von Texas Instruments (TI) liegt dabei in dem zu erwartenden Spannungsbereich und ist in der Lage, die Niederspannung der MBZ auf einen akzeptablen Spannungspegel anzuheben.

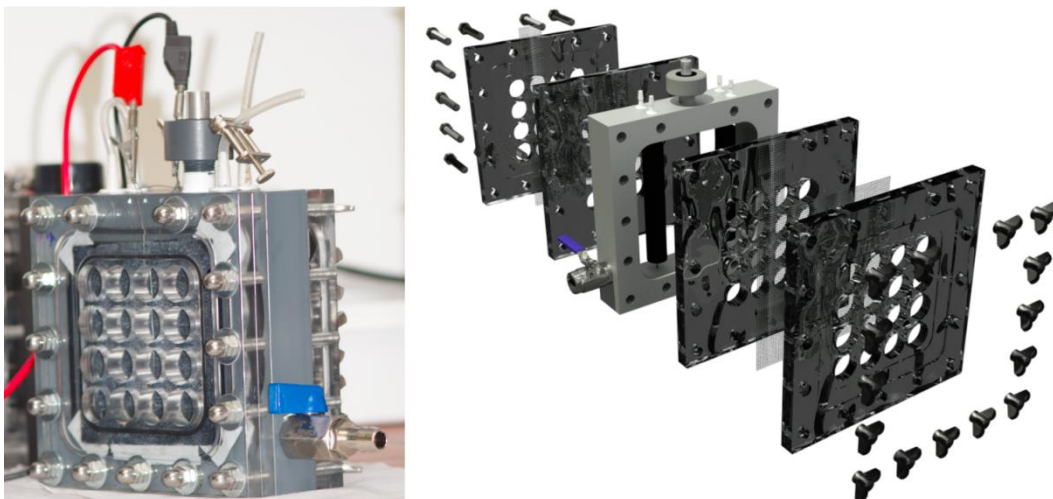
Die Überführung vom Labormaßstab in den halbtechnischen bzw. technischen Maßstab stellt nachwievor problematisch. Basierend auf der Annahme, dass es weltweit ca. 50 MBZ-Anlagen geben könnte, welche Reaktoren >10 L verwenden (die entweder noch nicht veröffentlicht wurden, oder aber aufgrund unzufriedenstellender Ergebnisse nicht publiziert wurden), entspricht das einem Anteil von gerade einmal 0,5 % aller bei Web of Science gelisteten und veröffentlichten Studien ([www.webofknowledge.com](http://www.webofknowledge.com), Suchbegriff: „microbial fuel cell“, Results: 9.749). Diese geringe Gesamtzahl an Studien, die sich mit der praxisbezogenen Forschung an hochskalierten MBZ-Systemen beschäftigt, zeigt, dass es bis heute noch kaum Erfahrungen im Bereich des tatsächlich praktischen Einsatzes gibt. Dementsprechend scheint das in dieser Studie verwendete eintauchbare Elektrodenmodul mit einem Arbeitsvolumen von 255 L das bislang größte, einteilige Einkammer-MBZ-System zu sein, welches unter praktischen Bedingungen betrieben wurde.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Laborversuche

Die Versuchsreihen mit den 300 mL MBZ wurden alle in einem auf 21 °C klimatisierten Labor auf der Versuchsanlage Ölbachtal (VSÖ) im Batch-Modus durchgeführt. Als Substrat wurde, soweit nicht anders beschrieben, „synthetisches Abwasser 1“ nach DIN EN ISO 11733 (OECD-Medium, DIN EN ISO 11733) verwendet, welches je nach Versuchsreihe unterschiedlich hoch konzentriert wurde.

Die eingesetzten MBZ-Reaktoren bestehen aus einem PVC-Kern mit einem Füllvolumen von 300 mL ( $10 \times 10 \times 3 \text{ cm}^3$ ). In diesem Innenstück wurden zwei Graphitfaserbürsten (GFB) – Anoden ( $d = 2,5 \text{ cm}$ ,  $h = 8 \text{ cm}$ ; Fa. The Mill-Rose Company, USA) mittig befestigt, um einen möglichst großen Bereich der Kathodenfläche abzudecken (Lanas und Logan 2013). Die GFB wurden vor dem Einbau in die MBZ für 30 Minuten bei 450 °C hitzebehandelt, um die Oberfläche / Porosität der einzelnen Fasern zu vergrößern (Feng et al. 2010). Die Zylinder-äquivalente Oberfläche der zwei Bürsten pro Zelle lag bei  $145,3 \text{ cm}^2$  ( $A = 2 * (2\pi r^2 + 2\pi rh)$ ). An die Außenseiten des Kernelements wurden 5 mm starke Kathodenhalterungen aus Plexiglas angeschraubt. Die Kathoden wurden zwischen jeweils zwei der Kathodenhalter geklemmt. Die zwei Kathoden befanden sich auf den gegenüberliegenden Seiten des Kernstückes und wurden mit einem Kupferdraht parallel verbunden. Eine der verwendeten 300 mL-MBZ ist auf dem Foto (links) und der Explosionszeichnung (rechts) in Abbildung 2 dargestellt.



**Abbildung 2: Foto (links) und Explosionszeichnung (rechts) einer der verwendeten 300 mL-MBZ (Hiegemann et al. 2016)**

Die Kathoden bei den Versuchen zur Ammoniakhemmung bestanden aus Kohlenstoffgewebe (CC-G-N, 30% PTFE, 10x10 cm, projizierte Fläche =  $64 \text{ cm}^2$ , Fa. Quintech, Göppingen, DE)

und waren auf der dem Medium zugewandten Seite mit  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  Platin (Pt/C 10 Gew.-% auf Vulcan XC-72R Graphit, Fa. Quintech, Göppingen, DE) und auf der Luftseite mit vier PTFE-Diffusionslagen beschichtet (Cheng et al. 2006).

Alle anderen Versuche, sowohl im Labormaßstab, als auch mit dem 255 L MBZ-Prototyp wurden mit maschinell hergestellten SS/AC-Kathoden (VitoCORE<sup>®</sup>, Fa. VITO NV, BEL) durchgeführt. Im Labormaßstab betrug die projizierte ebenfalls  $64 \text{ cm}^2$ .

Mit den beschriebenen Reaktorkonfigurationen sind die nachfolgenden Versuchsreihen durchgeführt worden.

- Spannungssteigerung mit Hilfe des Niederleistungs-Gleichspannungswandlers (bq25504EVM-674) von Texas Instruments (TI)
- Versuche zur Ammoniak-Hemmung exoelektrogener Biofilme
- Untersuchung der VitoCORE<sup>®</sup> SS/AC-Kathoden
- Einfluss eines Glasfaserseparators auf die Leistungsausbeuten

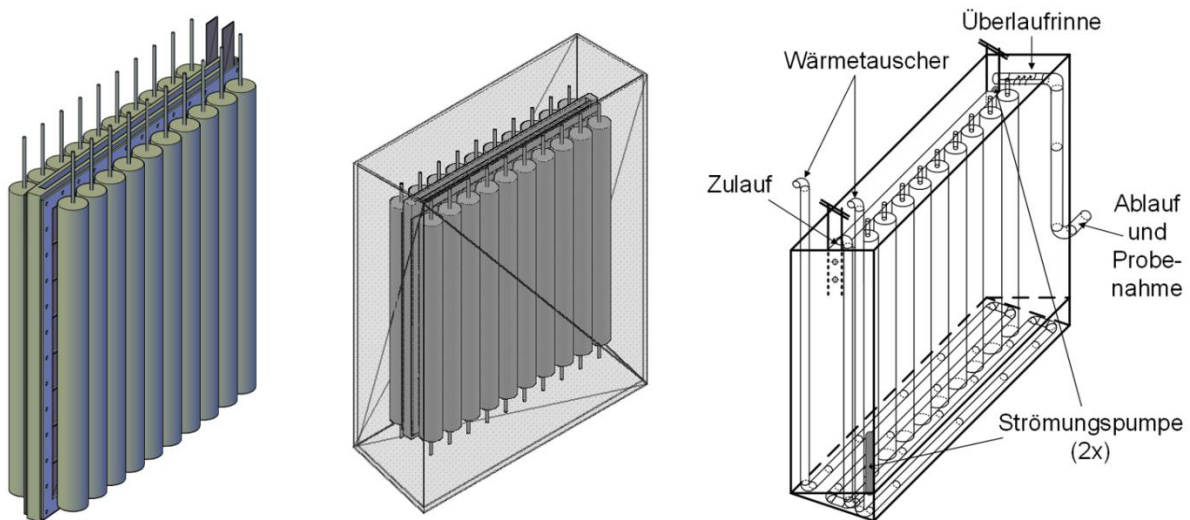
### 3.2 255 L MBZ-Prototyp

Im Gegensatz zu den bisher in diesem Forschungsauftrag verwendeten Einkammer-MBZ und auch im Gegensatz zu allen anderen großskaligen MBZ-Systemen, wurde in dieser Studie das Konzept der Einkammer-MBZ „umgedreht“. Anstatt, dass man einen Reaktor baut, in dem sich die Elektroden befinden und durch den man das Abwasser leitet wurde hier ein Elektrodenmodul geplant, bei dem sich die Anoden und die Katalysatorschicht der Kathoden an der Außenseite befinden und die Diffusionsschicht im Innern eines tauchbaren PVC-Kerns, dessen Oberseite offen und somit zugänglich zur Umgebungsluft ist. Diese Konfiguration erlaubt es, das gesamte Modul samt Anoden und Kathoden in einen Abwasserstrom zu tauchen und würde somit im praktischen Betrieb weder ein eigenes Becken, noch Beschickungspumpen benötigen. Für diese hier präsentierte „Proof of Concept“-Studie wurde jedoch ein definiertes Volumen benötigt, damit klare Aussagen über hydraulische Aufenthaltszeiten, Nährstoffeliminationen und Energierückgewinnungen getroffen werden können. Daher wurde ein Reaktorbecken geplant und gebaut, in welches das Elektrodenmodul eingetaucht wird und welches es erlaubt, die Bedingungen in einem realen Abwasserstrom so realistisch wie eben möglich abzubilden. Vor diesem Hintergrund wurden zwei regelbare Strömungspumpen (Gyre XF-230, Fa. Maxspect, CHN) installiert, um die Bedingungen eines vollständig durchmischten Rührkesselreaktors nachzubilden und somit eine homogene Substratkonzentration an jeder Stelle des Reaktors zu gewährleisten. Außerdem wurden am Boden des Reaktors PVC-Rohrschlangen als Wärmeaustauscher verlegt, durch die mit Hilfe eines Thermostats (ED-F34, Fa. Julabo, DE) definiert temperiertes Wasser geleitet werden kann, um die Temperaturen in der MBZ an die der Vorklärung anzupassen.

Der Rahmen des Elektrodenmoduls wurde aus einem 35 mm starken PVC-Block gefertigt, in welchen an der geschlossenen Unterseite eine 10 mm breite und zur Mitte hin abgeschrägte Nut gefräst wurde, die dazu dient, Kondenswasser, welches sich an der Diffusionsschicht der Kathoden bildet, aus dem Inneren des Moduls abzuleiten. Auf der Unterseite befindet sich ein Schnellverbindungsstecker, an den ein Drainageschlauch angeschlossen wird, um dieses Kondenswasser abzupumpen. Die großskaligen Kathoden (VitoCORE®, Vito NV, BEL) bestehen aus insgesamt 16 einzelnen Kathoden mit einer aktiven Fläche von jeweils 18 x 18 cm, die auf ein Edelstahlblech geschweißt wurden. Die aktive Kathodenfläche ergibt sich pro Kathode also zu 0,52 m<sup>2</sup>, also insgesamt zu 1,04 m<sup>2</sup>. Die Kathoden wurden jeweils zwischen zwei 3 mm starke Edelstahlbleche montiert, welche auf den PVC-Rahmen geklebt wurden. Vor jede Kathode wurden 10 GFB (Fa. The Mill-Rose Company, USA) mit einem Durchmesser von 7,6 cm und einer eingesponnenen Länge von 85 cm parallel geschaltet. Jede einzelne Anode weist somit eine zylinderäquivalente Oberfläche von 0,21 m<sup>2</sup> auf, was in einer Gesamt-Anodenfläche von 4,2 m<sup>2</sup> resultiert.

Abzüglich des vom Kathodenmodul, den Anoden und der Wärmetauscherschlange verdrängten Wasservolumens hat der Reaktor noch ein Arbeitsvolumen von 255 Liter.

Vor der Inbetriebnahme des Reaktors auf der KA Bottrop sind Vorversuche auf der Versuchsgelände Ölbachtal durchgeführt worden. Ziel war es das Strömungsregime mittels Tracer-Versuche festzustellen, die Sauerstoffdiffusionsrate sowie die kathodische Sauerstoffreduktionsrate zu bestimmen.



**Abbildung 3: Schematische Darstellung des eintauchbaren Elektrodenmoduls (links), des Moduls im Becken (Mitte) und der Anordnung der Strömungspumpen, Wärmetauschers und der Überlaufrinne im Reaktor (rechts)**

### 3.3 Datenauswertung

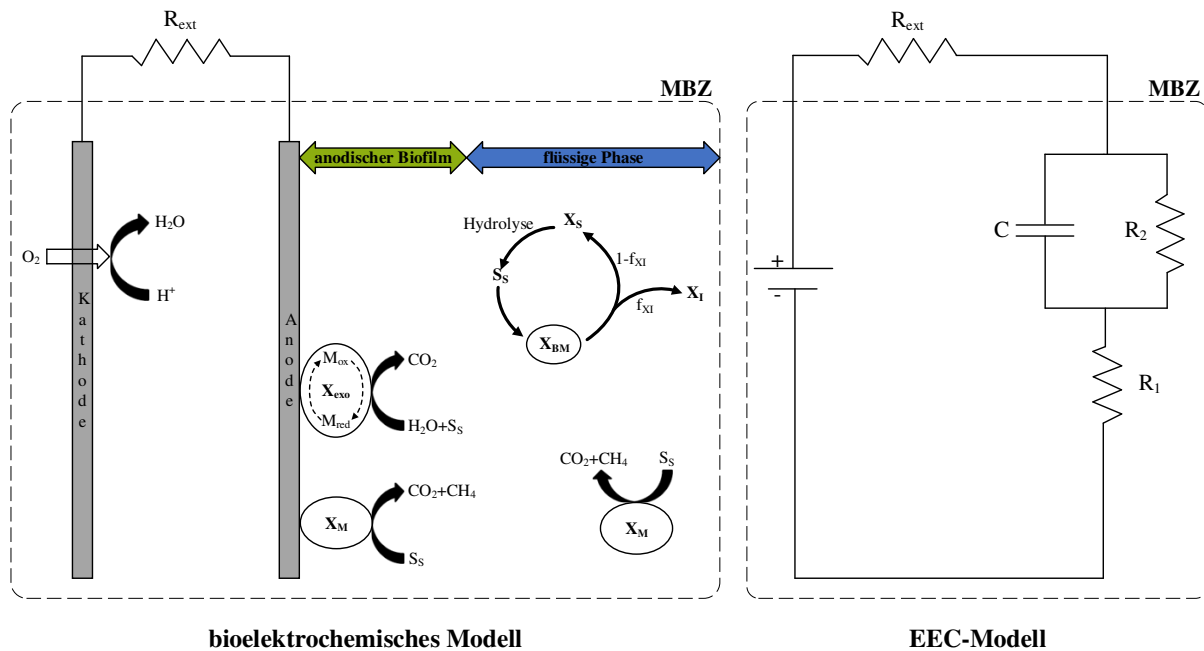
Mit Hilfe der gemessenen Zellspannung  $U$  (mV) und dem angelegten externen Widerstand  $R_{\text{ext}}$  ( $\Omega$ ) wurde die Stromstärke  $I$  (mA) über das Ohm'sche Gesetz  $I=U/R_{\text{ext}}$  berechnet. Um die anoden- bzw. kathodenspezifische Stromdichte ( $\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{An}}$  bzw.  $\text{mA}/\text{m}^2_{\text{Kat}}$ ) zu berechnen, wurde die Stromstärke auf die zylinder-äquivalente Anodenfläche ( $\text{cm}^2$ ) bzw. auf die planare Kathodenfläche ( $\text{m}^2$ ) normiert. Die Leistung  $P$  (mW) wurde zunächst mit  $P=U^2/R_{\text{ext}}$  berechnet und anschließend mit  $P=U^2/(R_{\text{ext}} \cdot V_{\text{MBZ}})$  auf das Reaktorvolumen ( $\text{mW}/\text{m}^3$ ) bzw. mit  $P=U^2/(R_{\text{ext}} \cdot A_{\text{Kat}})$  auf die projizierte Kathodenfläche ( $\text{mW}/\text{m}^2$ ) normiert, um die Leistungsdichte zu erhalten (Logan et al. 2006). Die Eliminationsraten (%) der untersuchten Abwasserparameter wurden basierend auf den Zu- ( $c_{\text{zu}}$ ) und Ablaufkonzentrationen ( $c_{\text{ab}}$ ) mithilfe von  $\text{Eli.}=(1-(c_{\text{ab}}/c_{\text{zu}})) \cdot 100$  bestimmt. Die Coulomb'sche Effizienz (CE, %), welche angibt, wieviel des abgebauten Substrates innerhalb eines Batch-Zyklus wirklich in Strom umgewandelt wird, wurde für die Versuchsreihen, die im Batch-Betrieb stattfanden mit  $\text{CE}_{\text{batch}} = \left( (M \int_0^t I dt) / (FbV_{\text{MBZ}}\Delta\text{CSB}) \right) \cdot 100$  und für die 255 L MBZ, welche kontinuierlich beschickt wurde, mit  $\text{CE}_{\text{cont.}} = \left( (M \cdot I) / (F \cdot b \cdot Q \cdot \Delta\text{CSB}) \right) \cdot 100$  berechnet. Hierbei ist  $M$  das Molekulargewicht von Sauerstoff (32 g/mol),  $I$  der über die Dauer eines Batch-Zyklus  $t$  (s) integrierte Strom (A),  $F$  die Faraday-Konstante (96.485 C/mol),  $b$  die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül Sauerstoff (4),  $V_{\text{MBZ}}$  das Reaktorvolumen (L),  $Q$  die Beschickungsrate (L/s) und  $\Delta\text{CSB}$  die abgebaute CSB-Konzentration (g/L). Die Energierückgewinnung (NER: Normalized Energy Recovery) pro abgebauter Masse an Substrat ( $\text{NER}_{\text{CSB}}$ ,  $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB}}$ ) oder pro behandeltem Abwasservolumen ( $\text{NER}_{\text{Vol}}$ ,  $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{m}^3_{\text{beh.}}$ ) innerhalb eines Batch-Zyklus kann mit  $\text{NER}_{\text{CSB, batch}} = (\bar{P} \cdot t) / (V_{\text{MBZ}} \cdot \Delta\text{CSB})$  und  $\text{NER}_{\text{Vol, batch}} = (\bar{P} \cdot t) / V_{\text{MBZ}}$  ermittelt werden, wobei  $\bar{P}$  die mittlere Leistung innerhalb eines Batch-Zyklus der Dauer  $t$  (h) ist. Für den kontinuierlichen Betrieb lassen sich die Energierückgewinnungen mit Gleichung  $\text{NER}_{\text{CSB, cont.}} = \bar{P} / (Q \cdot \Delta\text{CSB})$  und  $\text{NER}_{\text{Vol, cont.}} = \bar{P} / Q$  berechnen, wobei  $Q$  der Beschickungsvolumenstrom in  $\text{m}^3/\text{h}$  ist.

### 3.4 Energiebilanz / Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Ergebnisse des 255 L MBZ-Prototyps wird die energetische Bilanzierung einer Modell-KA mit integriertem großtechnischem MBZ System wie im Abschlussbericht von Phase 2 durchgeführt (Hiegemann et al. 2015a). Um das Kläranlagenmodell mit integriertem MBZ System detaillierter zu beschreiben, ist es notwendig, den an eine experimentelle Datengrundlage gebundenen stationären Modellansatz durch einen dynamischen Ansatz zur Beschreibung mikrobieller Brennstoffzellen zu ersetzen. Demzufolge stellt

der nächste Schritt die Entwicklung eines dynamischen Modells dar, mit dessen Hilfe unterschiedliche Lastfälle modelliert und deren Auswirkungen in Hinblick auf die nachfolgende biologische Reinigungsstufe untersucht werden können.

Die präzisierte dynamische Modellierung der biologischen und elektrochemischen Vorgänge wurde basierend auf dem kombinierten bioelektrochemischen-elektrischen Modell (combined bioelectrochemical-electrical model, CBE-Modell) von (Recio-Garrido et al. 2016) vorgenommen. Mit Hilfe des CBE-Modells ist es möglich, sowohl nichtlineare elektrische als auch biomassebezogene Dynamiken abzubilden. Das CBE-Modell besteht aus zwei Teilmodellen, dem bioelektrochemischen Modell und der Abstraktion der MBZ in einen äquivalenten elektrischen Stromkreis (equivalent electrical circuit, EEC). Das bioelektrochemische Teilmodell wurde erstmalig von (Pinto et al. 2010) vorgestellt, während das EEC-Modell von (Coronado et al. 2013) beschrieben wurde. Die Vorteile beider Modelle fasst (Recio-Garrido et al. 2016) in einem Modell zur Beschreibung einer Einkammer-MBZ zusammen, welches als Basismodell fungiert.



**Abbildung 4:** Auf (Recio-Garrido et al. 2016) basierendes konzeptionelles Modell bestehend aus bioelektrochemischen Teilmodell und EEC-Teilmodell, wobei  $X_{exo}$ ,  $X_M$ ,  $X_H$ ,  $M_{ox}$ ,  $M_{red}$ ,  $X_S$ ,  $S_S$  bzw.  $f_{XI}$  die Exoelektrogenen, die acetoklastischen Methanogenen, die Heterotrophen, die oxidierte und reduzierte Mediatorform, den partikulären und gelösten CSB bzw. der Produktion der inerten partikulären Stofffraktion ( $X_I$ ) und  $C$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  die Zellkapazität, das ohmschen Überpotential und den Aktivierungswiderstand kennzeichnet

Das bioelektrochemische Teilmodell basiert mathematisch auf der allgemeinen Massenbilanz für einen idealen Rührkesselreaktor, wobei die Stoffumwandlungskomponente mit Hilfe der Gujer-Petersen-Matrix (siehe Tabelle 1) beschrieben wird. Diese beinhaltet die stöchiometrischen Koeffizienten sowie einen kinetischen Vektor (Brdjanovic 2015). Außerdem wurde das vorgestellte Basismodell um weitere Prozesse, wie die Hydrolyse, die Sauerstoffdiffusion und -reduktion sowie die Stickstofffreisetzung/-inkorporation ergänzt.

Tabelle 1: Gujer-Petersen-Matrix für die 255 L-MBZ

Komponente Prozess	X <sub>s</sub>	X <sub>i</sub>	S <sub>s</sub>	S <sub>i</sub>	M <sub>ox</sub>	S <sub>O2</sub>	S <sub>NH4-N</sub>	S <sub>NOX-N</sub>	S <sub>N2</sub>	X <sub>exo</sub>	X <sub>H</sub>	Reaktionskinetik
	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgMed}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgO}_2}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgN}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgN}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgN}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	$\frac{\text{mgCSB}}{\text{L}}$	
aerobe Hydrolyse	-1		+1	f <sub>SI</sub>			i <sub>NXS</sub> - i <sub>NSS</sub>					$k_{\text{HYD}} \frac{\frac{X_s}{X_H}}{K_{X,\text{HYD}} + \frac{X_s}{X_H}} X_H$
exoelektrogenes Wachstum			$-\frac{1}{Y_{\text{exo}}}$		$-\frac{Y_{\text{Med}}}{Y_{\text{exo}}}$		-i <sub>NBM</sub>			+1		$\mu_{\text{max,exo}} \frac{S_s}{S_s + K_{S,\text{exo}}} \frac{M_{\text{ox}}}{M_{\text{ox}} + K_{M_{\text{ox}}}} \frac{S_{\text{NH4-N}}}{S_{\text{NH4-N}} + K_{\text{NH4-N,exo}}} X_{\text{exo}}$
Lysis Exoelektrogene	1 - f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>					i <sub>NBM</sub> - f <sub>XI</sub> i <sub>NXI</sub>			-1		b <sub>exo</sub> X <sub>exo</sub>
Mediatorreaktivierung					+1							$60M_{\text{NADH}} \frac{I_{\text{MBZ}}}{\text{mFV}}$
aerobes heterotrophes Wachstum			$-\frac{1}{Y_H}$			$1 - \frac{1}{Y_H}$	-i <sub>NBM</sub>				+1	$\mu_{\text{max,H}} \frac{S_{\text{O}_2}}{S_{\text{O}_2} + K_{\text{O}_2,\text{H}}} \frac{S_s}{S_s + K_{S,\text{H}}} X_H$
anoxisches heterotrophes Wachstum			$-\frac{1}{Y_H}$				-i <sub>NBM</sub>	$-\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$	$\frac{1 - Y_H}{2,86Y_H}$		+1	$\mu_{\text{max,H}\eta\text{D}} \frac{K_{\text{O}_2,\text{H}}}{K_{\text{O}_2,\text{H}} + S_{\text{O}_2}} \frac{S_{\text{NOX-N}}}{S_{\text{NOX-N}} + K_{\text{NOX-N}}} X_H$
Lysis Heterotrophe	1 - f <sub>XI</sub>	f <sub>XI</sub>					i <sub>NBM</sub> - f <sub>XI</sub> i <sub>NXI</sub>				-1	b <sub>H</sub> X <sub>H</sub>
Wiederbelüftung						+1						$K_{L,A}(C_s - S_{\text{O}_2})$
Sauerstoffreduktion						-1						0,01575I <sub>MBZ</sub>
Beschreibung der Stofffraktionen	partikulärer, abbaubarer CSB	partikulärer, inerte CSB	gelöster, abbaubarer CSB	gelöster, inerte CSB	oxidierte Mediatorform	gelöste Sauerstoff	Ammoniumstickstoff	Nitrit- und Nitratstickstoff	elementarer Stickstoff	exoelektrogene Biomasse	heterotrophe Biomasse	

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Laborversuche

In der nachfolgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Steigerung der Ausgangsspannung mit Hilfe des vorgestellten Aufwärtswandlers dargestellt. Dabei konnte die Ausgangsspannung nahezu konstant auf einem Niveau von  $2,52 \pm 0,05$  V gehalten werden. Die von der MBZ generierte Spannung lag im Mittel bei  $0,11 \pm 0,03$  V und übersteigt somit die geforderte minimale Eingangsspannung von 0,1 V. Werden die Stromstärken vor und nach dem Aufwärtswandler verglichen, zeigt sich, dass die Stromstärke vor dem Aufwärtswandler fortlaufend von 18 auf 7 mA abfällt, wohingegen nach dem Aufwärtswandler eine Stromstärke von  $\sim 4$  mA vorliegt. Die ausgeprägten Fluktuationen der Spannung sowie der Stromstärke (in Abbildung 5 nur für den geschlossenen Stromkreis dargestellt) vor dem Aufwärtswandler können auf das automatisierte MPPT zurückgeführt werden.

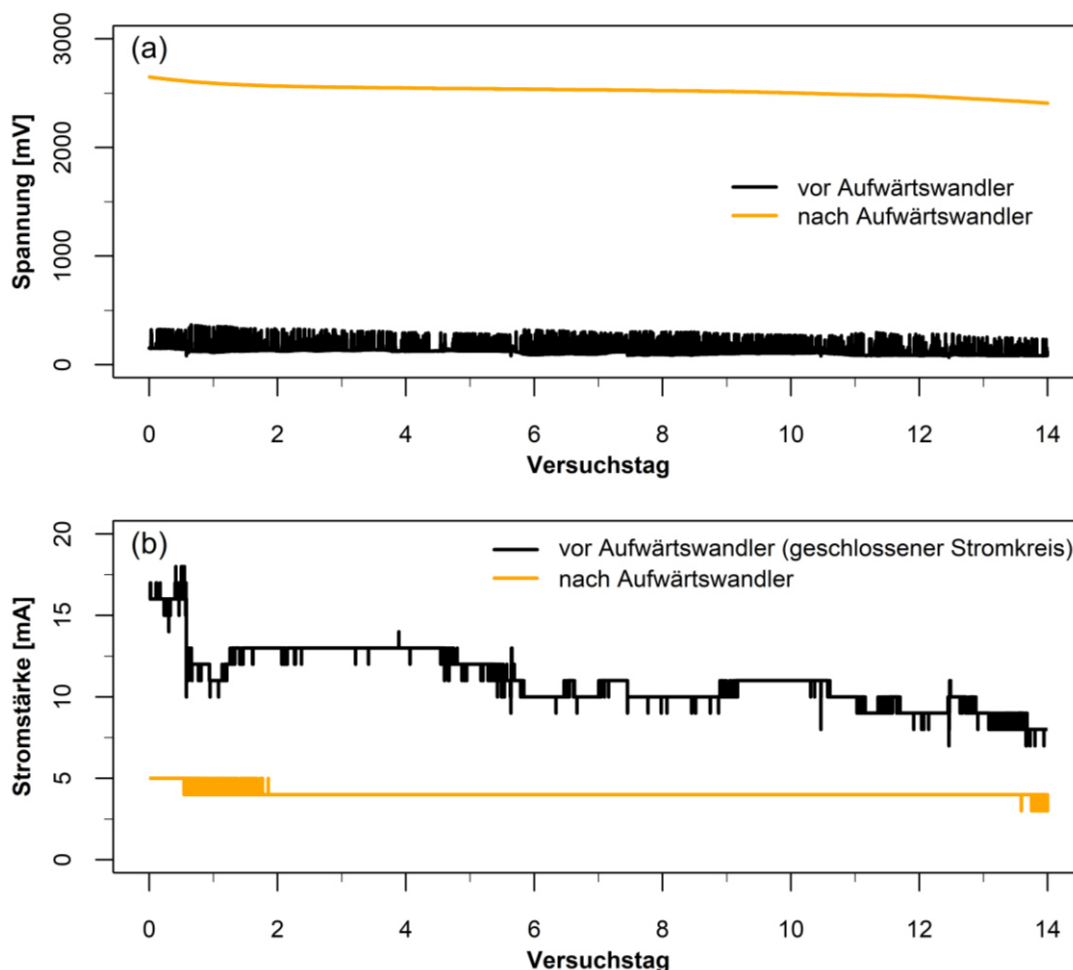
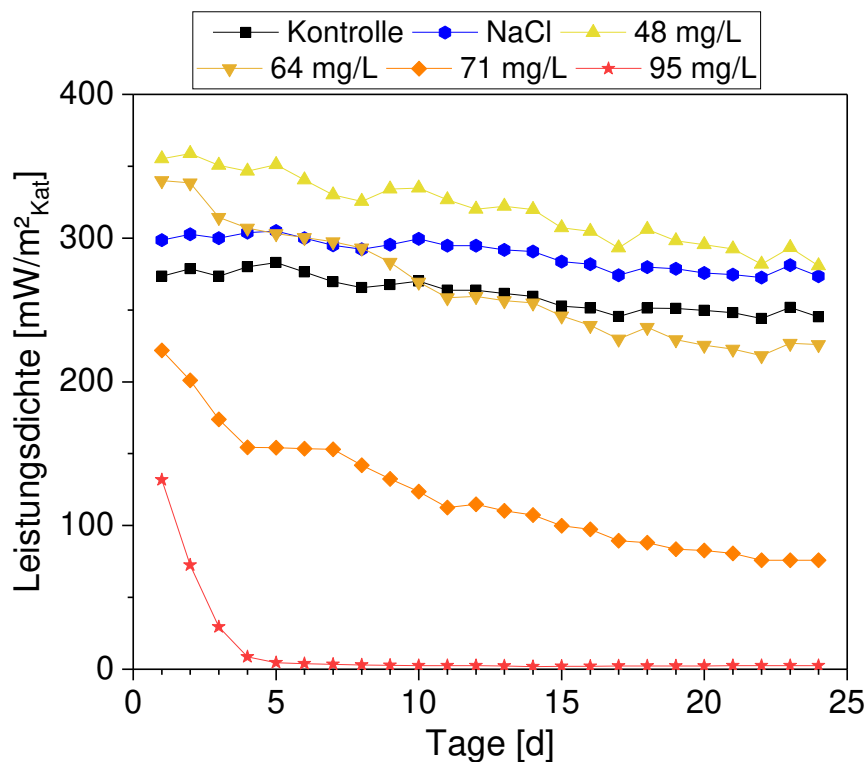


Abbildung 5: Gemessene Spannung (a) und Stromstärke (b) vor und nach dem Aufwärtswandler



Der Verlauf der mittleren Leistungsdichten der einzelnen MBZ mit unterschiedlichen FA-Konzentrationen ist Abbildung 6 zu entnehmen. Dieser Verlauf, besonders derer, die FA-Konzentrationen von  $> 64$  mg/L ausgesetzt wurden, ähnelt denen des 45 L MBZ-Systems nach der Stoßbelastung mit ammoniumhaltigem Filtrat aus der Schlammwässerung (Hiegemann et al. 2018). Alle Zellen, inklusive der Kontrollen, weisen über die Zeit abfallende Leistungsdichten auf. Der Abfall der Leistung der FA-MBZ ist jedoch steiler als der der Kontrollen und nimmt mit steigender FA-Konzentration zu. Im Vergleich zum 45 L MBZ-System liegt die FA-Konzentration, welche unmittelbar einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsabgabe der MBZ hat etwas höher zwischen 64 und 71 mg/L, was einer Ammonium-Flächenbelastung von 36 - 41 g  $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^2_{\text{An}} \cdot \text{d})$  entspricht. In Bottrop wurde die Leistungsabgabe des MBZ Systems bereits bei FA-Konzentrationen zwischen 35 und 60 mg/L (im Mittel  $47 \pm 9$  mg/L), was einer mittleren Ammonium-Flächenbelastung von  $33 \pm 1$  g  $\text{NH}_4\text{-N}/(\text{m}^2_{\text{An}} \cdot \text{d})$  entspricht, signifikant gehemmt.



**Abbildung 6: Verlauf der mittleren Leistungsdichten der 300 mL MBZ bei unterschiedlichen FA-Konzentrationen**

Die erzielten Leistungsdichten der VitoCORE®-Kathoden liegen zwischen denen von Platin und den selbst hergestellten SS/AC-Kathoden. Und auch bezüglich CSB-Elimination und Energierückgewinnung liefern die MBZ, welche mit den VitoCORE®-Kathoden ausgestattet sind, Ergebnisse, die sich zwischen denen der Platin- und SS/AC-Kathoden befinden (siehe Tabelle 2).

**Tabelle 2: Nährstoffelimination und Energierückgewinnung der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden**

Katalysator:	MnO <sub>2</sub>	SS/AC	Vito	Pt
CSB <sub>zu</sub> [mg/L]	588	593	545	560
CSB <sub>Eli</sub> [%]	64,5	78,0	77,8	69,3
Mittlere LD [mW/m <sup>3</sup> ]	1.387	3.254	3.331	3.707
CE [%]	11,2	13,8	15,3	18,6
NER <sub>CSB</sub> [kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ]	0,08	0,15	0,16	0,22

Die mittleren Leistungsdichten, die mit den MBZ ohne und mit GF-Separator erzielt wurden, sind Tabelle 3 aufgelistet. Hier ist kein Einfluss des GF-Separators zu erkennen. Wie auch in den Versuchsreihen zuvor, wurden die Zu- und Abläufe der Zellen ebenfalls auf den CSB-Gehalt untersucht, um somit Rückschlüsse auf die Nährstoff-Elimination und die Energierückgewinnung zu bekommen. Auch anhand dieser Werte lässt sich kein Unterschied zwischen den MBZ mit und ohne Separator feststellen.

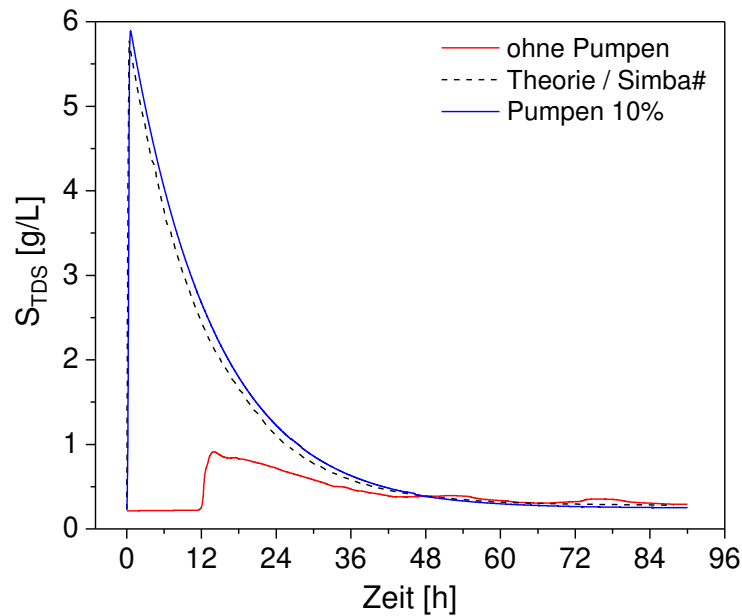
**Tabelle 3: CSB-Elimination, mittlere Leistungsdichten und Energierückgewinnung der MBZ mit und ohne GF-Separator**

Parameter	Ohne GF	Mit GF
CSB <sub>zu</sub> [mg/L]	521	521
CSB <sub>Eli</sub> [%]	66,1	63,2
Mittlere LD <sub>Vol</sub> [mW/m <sup>3</sup> ]	1.701	1.716
CE [%]	16,8	17,6
NER <sub>CSB</sub> [kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ]	0,092	0,096

## 4.2 255 L MBZ-Prototyp

Die Ergebnisse der Tracer-Versuche (ein Versuch bei ausgeschalteten Strömungspumpen, drei Versuche mit eingeschalteten Strömungspumpen), sowie der theoretische Konzentrationsverlauf in einem idealen Rührkesselreaktor durch den 255 L MBZ-Prototyp sind in Abbildung 7 gezeigt.

Man kann gut erkennen, dass ohne Strömungspumpen nicht einmal ansatzweise die zugegebene Menge an Salz (die Fläche unterhalb der Kurve) im Ablauf des Prototyps wiedergefunden wurde. Der in blau dargestellte Mittelwert der drei Versuche mit eingeschalteten Strömungspumpen hingegen bildet fast deckungsgleich den theoretisch berechneten Konzentrationsverlauf eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors wieder.



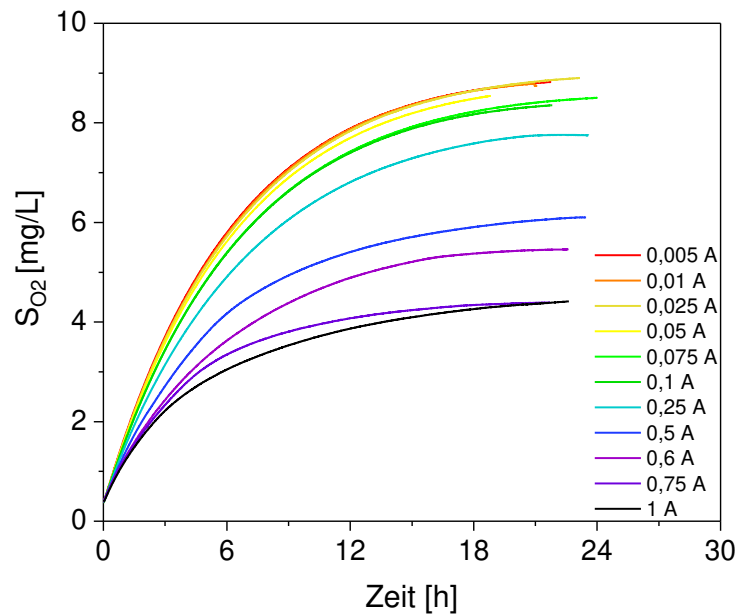
**Abbildung 7: Gemessener und theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf während der Tracer-Versuche mit und ohne Strömungspumpen**

Die Versuche zur Bestimmung des Belüftungskoeffizienten  $K_{L,A}$  über die entsprechende Sauerstoffdiffusionsrate durch die Kathoden wurden ebenfalls in drei unabhängigen Ansätzen durchgeführt. Da die Angabe vom  $K_{L,A}$ -Wert in  $1/h$  unüblich ist, wurde dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Prozessen in der Abwasserbehandlung in die gängigen Einheiten als auch in den  $K_L$ -Wert umgerechnet und zusammen mit dem tatsächlich gemessenen Sauerstoff-Flux in Tabelle 4 zusammengefasst.

**Tabelle 4: Experimentell gemessener Sauerstoff-Flux durch die Kathoden in den 255 L MBZ-Prototyp und ermittelte Belüftungskoeffizienten**

	<b>O<sub>2</sub>-Flux</b> <b>[g/(m<sup>2</sup>*d)]</b>	<b>K<sub>L,A</sub></b> <b>[1/s]</b>	<b>K<sub>L,A</sub></b> <b>[1/d]</b>	<b>K<sub>L</sub></b> <b>[cm/s]</b>	<b>K<sub>L</sub></b> <b>[m/d]</b>
<b>Mittelwert</b>	2,95	$4,18 \cdot 10^{-5}$	3,61	$1,03 \cdot 10^{-3}$	0,89
<b>SD</b>	± 0,01	± $5,50 \cdot 10^{-7}$	± 0,05	± $1,35 \cdot 10^{-5}$	± 0,01
<b>SD-%</b>	± 0,35 %		± 1,32 %		

Der letzte abiotische Parameter, der für die späteren Versuche auf der KA Bottrop bzw. für die Interpretation der Ergebnisse von Relevanz sein könnte war die ORR-Kapazität der Kathode, also wie gut das Material in der Lage ist, die Sauerstoffreduktion zu katalysieren. Die ansteigenden Sauerstoffkonzentrationen bei unterschiedlichen Stromstärken sind in Abbildung 8 aufgezeigt. Wie erwartet, liegt die sich im Reaktor einstellende Konzentration an gelöstem Sauerstoff mit steigender Stromstärke weiter unter der Sättigungskonzentration, die sich einstellen würde, wenn die Kathoden nicht von einem Strom durchflossen wären. Je größer der Stromfluss, desto niedriger die sich einstellende Sauerstoffkonzentration.



**Abbildung 8: Anstieg der Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Stromstärken**

Nachdem die oben beschriebenen Versuche zur Parameterbestimmung auf der VSÖ abgeschlossen waren, wurde der 255 L MBZ-Prototyp in die Versuchshalle auf der KA Bottrop der Emschergenossenschaft transportiert und hier aufgebaut. Der 255 L MBZ-Prototyp wurde mit dem Ablauf der Vorklärung im kontinuierlichen Betrieb bei einer Beschickungsrate von ca. 5,4 L/h und einem angelegten externen Widerstand von 50  $\Omega$  inokuliert. Nach etwa 14 Tagen wurden die externen Widerstände entfernt, so dass sich über Nacht eine konstante Leerlaufspannung einstellen konnte. Am nächsten Tag wurde dann die erste Polarisation durchgeführt, um den systeminternen Widerstand des Systems und die erzielbaren Leistungsdichten zu ermitteln.

Im Anschluss wurde der externe Widerstand für beide Elektrodenpaare auf 1,5  $\Omega$  gestellt und der Durchfluss auf  $5,98 \pm 0,12$  L/h eingestellt, was einer theoretischen HRT von  $42,6 \pm 0,84$  Stunden entspricht. Diese Flussrate wurde für 20 Tage beibehalten, bis dass die externen Widerstände wieder als Vorbereitung für eine weitere Polarisation gezogen wurden.

Nach der zweiten Polarisation, welche analog zur ersten wie oben beschrieben durchgeführt worden ist, wurde der Durchfluss auf  $11,96 \pm 0,24$  L/h eingestellt, was einer theoretischen HRT von  $21,3 \pm 0,44$  Stunden entspricht.

Nach 20 Tagen bei dieser Einstellung erfolgte die dritte Polarisation, wonach der Durchfluss ein letztes Mal auf  $21,83 \pm 0,32$  L/h eingestellt wurde, was einer theoretischen HRT von  $11,7 \pm 0,17$  Stunden entspricht. Nach 20 Tagen in dieser Einstellung wurde erneut eine Polarisation durchgeführt.

Nach dieser letzten Versuchseinstellung wurde das Wasser aus dem 255 L MBZ-Prototyp dekantiert, um zu überprüfen, inwiefern sich am Boden Schlamm angesammelt hat und um den

Zustand der Kathoden und Anoden zu überprüfen. Außerdem wurden die Kathoden bei dieser Gelegenheit gereinigt und der Glasfaserseparator erneuert. Nachdem der gesamte Versuchsaufbau wieder zusammgebaut worden ist, wurde am nächsten Tag eine letzte Polarisation durchgeführt, um zu testen, ob die Reinigung der Kathoden eine Leistungssteigerung nach sich zieht.

Die Temperatur des Thermostats wurde basierend auf der mittleren Abwassertemperatur in der VK der KA Bottrop der letzten vier Jahre im Juni auf 18,9 °C, im Juli auf 20,9 °C, im August auf 20,6 °C und im September auf 19,2 °C konstant eingestellt.

Der Verlauf der Leistung, der Leitfähigkeit, der Temperatur und des pH-Wertes im 255 L MBZ-Prototyp sind in Abbildung 9 aufgetragen. Die gestrichelten Linien stellen die Zeitpunkte dar, an denen die Beschickungsrate von 6 auf 12 L/h (Tag 35) bzw. von 12 auf 22 L/h (Tag 56) erhöht, und die theoretische HRT somit von 44 auf 22 bzw. 12 Stunden reduziert wurde. Deutlich zu erkennen, ist der kontinuierliche Abfall der Leistung des 255 L MBZ-Prototyps mit der Versuchsdauer, welche auf das Scaling, also anorganischen Ablagerungen an der Kathode (siehe Abbildung 10) zurückzuführen ist.

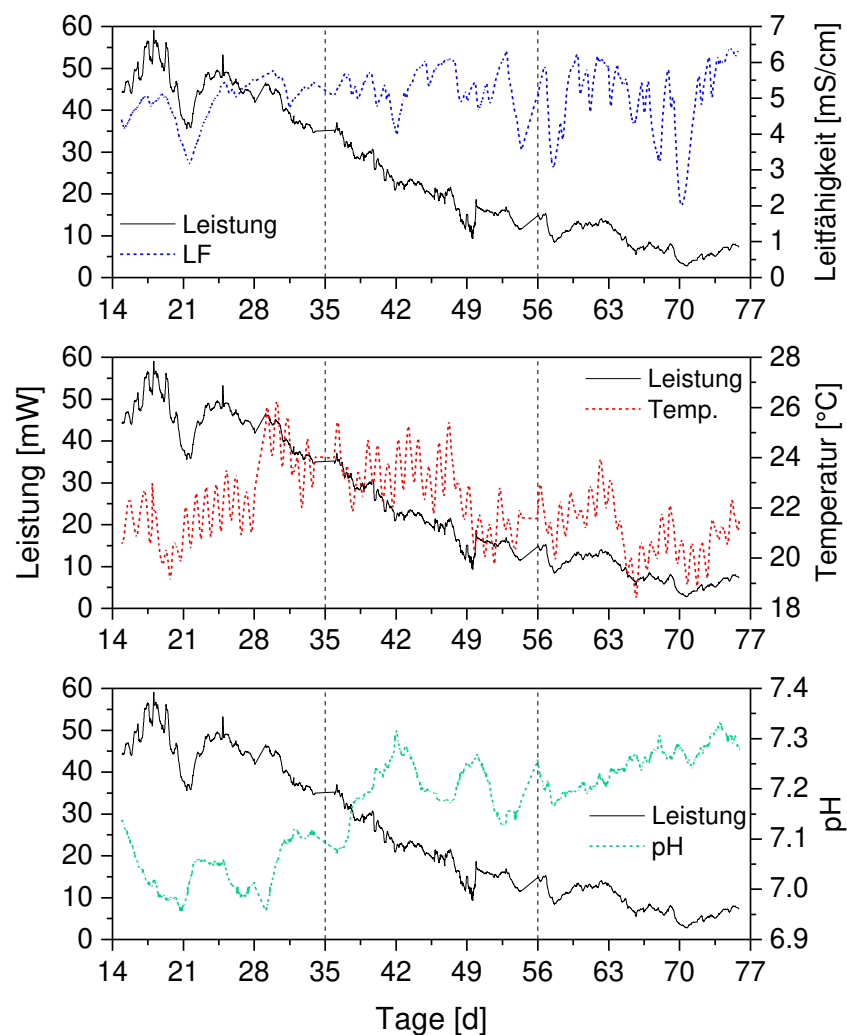


Abbildung 9: Verlauf der Leistung, Leitfähigkeit (oben), Temperatur (Mitte) und pH-Wert (unten) über den Versuchszeitraum



Abbildung 10: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahmen (Mitte und rechts) der Ablagerungen auf den Kathoden

Die Kennwerte und alle wichtigen Betriebsdaten zur Abwasserreinigung des 255 L MBZ-Prototyps, wie Temperatur, Leitfähigkeit, sowie Nährstoffkonzentrationen und –eliminationen, welche im Laufe der drei Versuchseinstellungen ermittelt wurden sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Tabelle 5: Betriebsdaten, Nährstoffelimination und energetische Kennwerte des 255 L MBZ-Prototyps

Zeitraum [Tag]	14 - 35	35 - 56	56 - 77
<b>Betriebsdaten</b>			
<b>Q<sub>zu</sub> [L/h]</b>	6,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2	21,9 ± 0,3
<b>HRT [h]</b>	42,6 ± 0,9	21,3 ± 0,4	11,6 ± 0,2
<b>T [°C]</b>	22,4 ± 1,6	22,9 ± 1,2	21,1 ± 1,0
<b>LF [mS/cm]</b>	4,9 ± 0,6	5,3 ± 0,5	5,1 ± 0,9
<b>CSB<sub>hom, zu</sub> [mg/L]</b>	141 ± 35	224 ± 14	198 ± 19
<b>B<sub>A</sub> [g<sub>CSB, zu</sub>/(m<sup>2</sup>*d)]</b>	4,8 ± 1,1	15,1 ± 1,1	24,6 ± 4,4
<b>B<sub>R</sub> [g<sub>CSB, zu</sub>/(m<sup>3</sup>*d)]</b>	79,7 ± 18,6	252,2 ± 18,1	411 ± 72,8
<b>N<sub>ges, zu</sub> [mg/L]</b>	33 ± 8	33 ± 5	33 ± 5
<b>AFS<sub>zu</sub> [mg/L]</b>	114 ± 30	130 ± 23	148 ± 30
<b>Eliminationsleistung</b>			
<b>CSB<sub>hom, Eli</sub> [%]</b>	41 ± 16	42 ± 9	28 ± 6
<b>N<sub>ges, Eli</sub> [%]</b>	24 ± 16	8 ± 14	-5 ± 19
<b>AFS<sub>Eli</sub> [%]</b>	36 ± 24	35 ± 15	8 ± 16
<b>Energetische MBZ-Performance</b>			
<b>LD<sub>Kat</sub> [mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub>]</b>	43,2 ± 5,6	21,0 ± 7,6	8,5 ± 3,7
<b>LD<sub>Vol</sub> [mW/m<sup>3</sup>]</b>	176 ± 20	85 ± 26	35 ± 13
<b>CE [%]</b>	29,5 ± 20,0	4,5 ± 0,8	2,4 ± 1,0
<b>NER<sub>CSB</sub> [kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB, abb.</sub>]</b>	0,18 ± 0,12	0,02 ± 0,01	0,008 ± 0,003

### 4.3 Energiebilanz / Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen

Insgesamt weist das aufgestellte stationäre Kläranlagenmodell vergleichbare Werte wie beim 45 L System hinsichtlich CSB- und N-Elimination, AFS-Umwandlung und NER auf. Dementsprechend ergeben sich ähnliche Ergebnisse in der energetischen Bilanz. Die Hochskalierung von 45 auf 255L ist damit als großer Erfolg zu werten. Da der Durchmesser der Anoden vergrößert wurde, lag die spezifische Anodenfläche bei  $16,7 \text{ m}^2_{\text{An}}/\text{m}^3$  und die spez. Kathodenfläche bei  $4,1 \text{ m}^2_{\text{Kat}}/\text{m}^3$  (vgl. 45 L System:  $22,2 \text{ m}^2_{\text{An}}/\text{m}^3$  und  $5,8 \text{ m}^2_{\text{Kat}}/\text{m}^3$ ). Damit waren im Vergleich geringere spezifische Anoden- und Kathodenfläche nötig, was die Investkosten positiv beeinflusst.

**Tabelle 6: Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 42,6 h**

<b>Experimentell ermittelte Eingangsdaten (255 L MBZ-Prototyp)</b>	
HRT [h]	<b>42,6</b>
T [°C]	22,4
CSB <sub>Eli</sub> [%]	41
N <sub>ges, Eli</sub> [%]	24
AFS <sub>Eli</sub> [%]	36
NER <sub>CSB</sub> [kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ]	0,18
<b>Ergebnisse der statischen Bilanzierung</b>	
B <sub>A</sub> [g <sub>CSB,zu</sub> /(m <sub>An</sub> <sup>2</sup> *d)]	14,2
B <sub>R</sub> [g <sub>CSB,zu</sub> /(m <sup>3</sup> *d)]	237
Stromerzeugung MBZ [kWh <sub>el</sub> /(E*a)]	2,29
Einsparung Schlammbehandlung [kWh <sub>el</sub> /(E*a)]	0,70 ± 17,4 %
Einsparung Belüftung [kWh <sub>el</sub> /(E*a)]	5,15 ± 39,8 %
Verlust Energie Faulgas [kWh <sub>el</sub> /(E*a)]	- 2,76 ± - 17,4 %
<b>Gesamt-Gewinn KA [kWh<sub>el</sub>/(E*a)]</b>	<b>5,38 ± 15,3 %</b>
EW-spezifisches MBZ-Volumen [L/E]	358

Die Simulationsergebnisse (Littfinski et al. 2019) zeigen, dass das CBE-Modell die bioelektrochemischen und elektrischen Prozesse von mikrobiellen Brennstoffzellen umfassend abbilden kann. Die beiden wichtigsten Variablen für die Abbildung des chemischen Sauerstoffbedarfs (Abbildungen 38e und 38f) sind die sessilen exoelektrogenen und suspendierten heterotrophen Bakterien (Abbildung 38a). Die Simulation des Ammoniumstickstoffs (Abbildung 38c) berücksichtigt die Stickstofffreisetzung durch Hydrolyse und/oder Biomassesterben und die Inkorporation in die Biomasse. Durch Messungen des einströmenden BSB<sub>5</sub>, der suspendierten Feststoffe, der gelösten und partikulären CSB-Konzentrationen war eine Zuflusscharakterisierung gemäß den CSB-Fraktionen des ASM3 möglich (Gujer et al. 1999). Demnach konnten die

CSB-Fractionen angemessen beschrieben werden (Abbildungen 38e und 38f). Darüber hinaus kann der progressive Scaling-Effekt der Kathode zur Erklärung des kontinuierlichen Spannungsabfalls der Zelle herangezogen werden (Abbildung 38b). Das anorganische Fouling wirkt sich dabei nicht nur auf das Kathodenpotential aus, sondern beeinflusst auch andere Zustandsgrößen. Die sinkende Zellspannung oder der reduzierte Stromfluss hemmt die stromabhängige Mediatorreaktivierung (Abbildung 38d), was wiederum zu einer kontinuierlichen Abnahme der Konzentration der Exoelektrogenen führt.

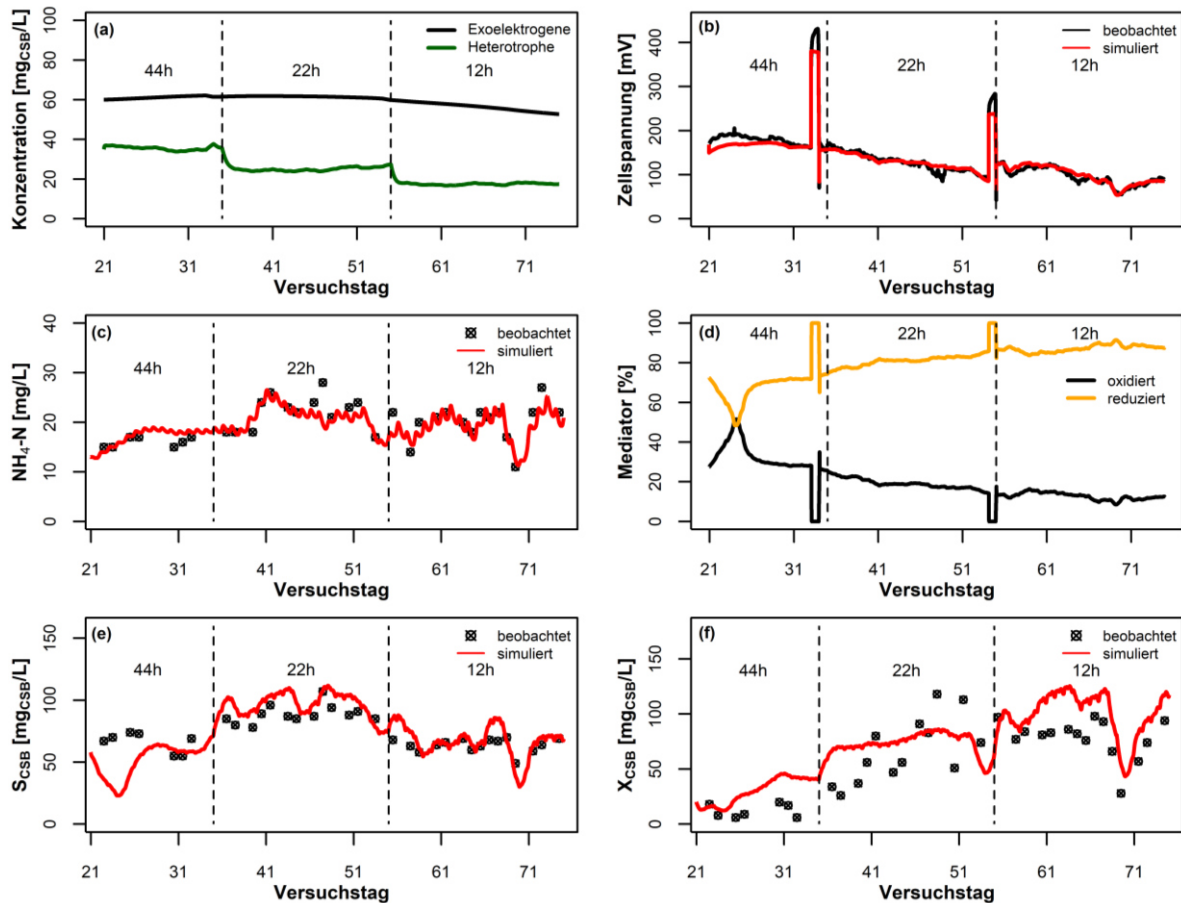


Abbildung 11: Simulationsergebnisse des CBE-Modells für die 255 L-MBZ, bei unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten (44 h, 22 h, 12 h) aus Littfinski et al. (2019)



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergänzung der zweiten Phase des Forschungsauftrages „Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ hat weitere essentielle Erkenntnisse geliefert, welche von großer Bedeutung für den großtechnischen Einsatz der MBZ-Technologie auf Kläranlagen sind.

Es konnte unter definierten Bedingungen gezeigt werden, dass die Steigerung der Ausgangsspannung der MBZ von 110 mV auf 2,5 V mit Hilfe eines Aufwärtswandlers realisierbar ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein Leistungseinbruch des MBZ-Systems bei kurzfristiger Beaufschlagung mit ammoniumhaltigem Filtratwasser aus der Schlammwässerung zu erwarten ist. Dies ist auf die erhöhten Konzentrationen von Ammonium bzw. von freiem Ammoniak zurückzuführen.

Zum anderen konnte mit dem neu konzipierten eintauchbaren Elektrodenmodul, welches das weltweit größte seiner Art ist, gezeigt werden, welches Potential diese Technologie zu bieten hat. Im ersten Betriebsmonat zeigte der 255 L MBZ-Prototyp sehr gute Leistungsausbeuten, welche über denen des 45 L MBZ-Systems lagen und die zeigen, dass die Skalierung von 45 auf 255 L ohne Leistungsverluste realisiert werden kann. Auch beim 255 L MBZ-Prototyp wurde eine signifikante Stickstoffelimination und AFS-Umwandlung festgestellt. Hochrechnungen, welche im Abschlussbericht von Phase 2 aufgestellt worden sind, konnten somit für dieses System im Praxismaßstab bestätigt werden. Für das 255 L-System wurden ähnliche Eliminationsraten wie für das 45 L MBZ-System erreicht. Die Energiebilanzen fallen somit ähnlich positiv aus. Zudem konnte ein dynamisches Modell entwickelt werden, das die biochemischen und elektrischen Prozesse mikrobieller Brennstoffzellen umfassend beschreibt. Unter Zuhilfenahme des dynamischen Modellansatzes kann die Energiebilanz künftig für ein deutlich größeres Spektrum an Belastungsszenarien durchgeführt werden, wodurch präzisere Aussagen bezüglich des Einsatzes mikrobieller Brennstoffzellen auf Kläranlagen getätigt werden können. Nichtsdestotrotz sind aufgrund der erstmaligen Anwendung des erweiterten CBE-Modells ergänzende Untersuchungen notwendig, um die Praxistauglichkeit des Modells weiter zu verifizieren.

Problematisch waren spätere Leistungseinbußen aufgrund von anorganischem Scaling der Kathoden. Um die Frage nach der Ursache der Ablagerungen zu klären, wären Versuche mit einem neuen Modul und mit Abwasser anderen Ursprungs analog zu den hier beschriebenen Versuchen wünschenswert. Laboruntersuchungen zeigen in den Ablagerungen geringe Mengen von Calcium, Kalium, Sulfat, Natrium und Magnesium im Promillbereich. Als wesentlicher Faktor ist somit nicht von Calcium- oder Magnesiumausfällungen auszugehen, weshalb die Ursache und Zusammensetzung der Ablagerungen derzeit unklar ist.

## 6 Literaturverzeichnis

- Aktan, Cigdem Kalkan; Yapsakli, Kozet; Mertoglu, Bulent (2012): Inhibitory effects of free ammonia on Anammox bacteria. In: *Biodegradation* 23 (5), S. 751–762. DOI: 10.1007/s10532-012-9550-0.
- Albach, M. (2011): Elektrotechnik. München: Pearson.
- Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (1994): Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. In: *Water Research* 28 (3), S. 727–731, zuletzt geprüft am 26.04.2017.
- Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam T. B. S.; Srinath E. G. (1976): Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. In: *J. Water pollution control federation* 48 (5), S. 835–852, zuletzt geprüft am 14.04.2016.
- Brdjanovic, Damir (2015): Applications of activated sludge models. London: IWA Publishing. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=1023340>.
- Calli, Baris; Mertoglu, Bulent; Inanc, Bulent; Yenigun, Orhan (2005): Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. In: *Process Biochemistry* 40 (3-4), S. 1285–1292. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.05.008.
- Cheng, Shaoan; Liu, Hong; Logan, Bruce E. (2006): Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. In: *Electrochemistry Communications* 8 (3), S. 489–494. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.01.010.
- Cheng, Shaoan; Wu, Jiancheng (2013): Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells. In: *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 92, S. 22–26. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2013.03.001.
- Coronado, J.; Perrier, M.; Tartakovsky, B. (2013): Pulse-width modulated external resistance increases the microbial fuel cell power output. In: *Bioresource Technology* 147, S. 65–70. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.005.
- DESTATIS (2015): Öffentliche Abwasserbehandlung und -entsorgung. Fachserie 19, Reihe 2.1.2. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt (Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung), zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- DIN EN ISO 11733, 2004: DIN EN ISO 11733: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium - Belebtschlamm-Simulationstest (ISO 11733:2004).
- DWA (2011): 24. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Stromverbrauch: 4.300 Kläranlagen unter der Lupe. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 08.07.2018.
- DWA (2016): 29. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Abwasserabfluss im Mischsystem. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 09.01.2018.
- Feng, Yujie; Yang, Qiao; Wang, Xin; Logan, Bruce E. (2010): Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 195 (7), S. 1841–1844. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.030.

- Gallert, C.; Winter, J. (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes - effect of ammonia on glucose degradation and methane production. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 48, S. 405–410, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Gujer, Willi; Henze, Mogens; Mino, Takahashi; van Loosdrecht, Mark (1999): Activated Sludge Model No. 3. In: *Water Science and Technology* 39 (1), S. 183–193. DOI: 10.1016/S0273-1223(98)00785-9.
- Henze, Mogens; Harremoës, Poul; Cour Jansen, Jes; Arvin, Erik (1997): Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Second Edition. Berlin, Heidelberg: Springer (Environmental Engineering). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-22605-6>.
- Hiegemann, H.; Lübken, M.; Schulte, P.; Schmelz, K.-G.; Gredigk-Hoffmann, S.; Wichern, M. (2015a): Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellen-Technik für den Kläranlagenbetrieb - Phase 2". Abschlussbericht (AZ IV-7-042 600 003 H): MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, zuletzt geprüft am 29.03.2017.
- Hiegemann, H.; Lübken, M.; Schulte, P.; Schmelz, K.-G.; Gredigk-Hoffmann, S.; Wichern, M. (2016): Hochskalierung mikrobieller Brennstoffzellen - Aktivkohle als Alternative zum hochpreisigen Platin. In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (8), S. 697–703, zuletzt geprüft am 22.08.2016.
- Hiegemann, Heinz; Lübken, Manfred; Schulte, Patrick; Schmelz, Karl-Georg; Gredigk-Hoffmann, Sylvia; Wichern, M. (2015b): Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb. In: *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* (236), 20/1 - 20/15, zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Hiegemann, Heinz; Lübken, Manfred; Schulte, Patrick; Schmelz, Karl-Georg; Gredigk-Hoffmann, Sylvia; Wichern, Marc (2018): Inhibition of microbial fuel cell operation for municipal wastewater treatment by impact loads of free ammonia in bench- and 45 L-scale. In: *Science of The Total Environment* 624, S. 34–39. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.072.
- Hiegemann, H., Littfinski, T., Lübken, M., Klein, D., Schmelz, K.-G., Ooms, K., Wichern, M., 2019. Submersible 255 L prototype microbial fuel cell module integrated in a full-scale wastewater treatment plant during continuous long-term operation. In preparation
- Kletke, T. (2018): Einflussfaktoren auf die Betriebsweise von mikrobiellen Brennstoffzellen in der Abwasserreinigung. Dissertation. Bochum: Gesellschaft zur Förderung des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr-Universität Bochum e.V. (Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, 73).
- Kletke, T.; Lübken, M.; Wichern, M. (2012): MBZ NRW - Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb. Phase 1. AZ IV-7-042 600 003 H. Aachen: MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Koster, I. W. (1986): Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol* 36, S. 445–455, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Lanas, Vanessa; Logan, Bruce E. (2013): Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 148, S. 379–385. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.154.

- Littfinski T., Hiegemann H., Lübken M., Gehring T., Schmelz K.-G., Wichern M. (2019): Dynamic modelling of the bioelectrochemical and electrical processes of a 255 L prototype microbial fuel cell operated with municipal wastewater. In preparation
- Logan, Bruce E.; Hamelers, Bert; Rozendal, René; Schröder, Uwe; Keller, Jürg; Freguia, Stefano et al. (2006): Microbial Fuel Cells. Methodology and Technology †. In: *Environmental Science & Technology* 40 (17), S. 5181–5192. DOI: 10.1021/es0605016.
- Merino-Jimenez, Irene; Santoro, Carlo; Rojas-Carbonell, Santiago; Greenman, John; Ieropoulos, Ioannis; Atanassov, Plamen (2016): Carbon-Based Air-Breathing Cathodes for Microbial Fuel Cells. In: *Catalysts* 6 (9), S. 127. DOI: 10.3390/catal6090127.
- MKULNV (2014): Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 17. Aufl. Düsseldorf: MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Molognoni, Daniele; Puig, Sebastià; Balaguer, M. Dolors; Capodaglio, Andrea G.; Callegari, Arianna; Colprim, Jesús (2016): Multiparametric control for enhanced biofilm selection in microbial fuel cells. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (6), S. 1720–1727. DOI: 10.1002/jctb.4760.
- Owen, W. F. (1982): Energy in wastewater treatment. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Pinto, R. P.; Srinivasan, B.; Manuel, M-F; Tartakovsky, B. (2010): A two-population bioelectrochemical model of a microbial fuel cell. In: *Bioresource Technology* 101 (14), S. 5256–5265. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.122.
- Recio-Garrido, Dídac; Perrier, Michel; Tartakovsky, Boris (2016): Combined bioelectrochemical-electrical model of a microbial fuel cell. In: *Bioprocess and biosystems engineering* 39 (2), S. 267–276. DOI: 10.1007/s00449-015-1510-8.
- Sprott, G. D.; Patel, G. B. (1986): Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. In: *Systematic and Applied Microbiology* 7 (2-3), S. 358–363.
- Sprott, G. D.; Shaw, K. M.; Jarrell, K. F. (1984): Ammonia/Potassium Exchange in methanogenic bacteria. In: *The Journal of Biological Chemistry* 259 (20), S. 12602–12608, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Wang, Zejie; Mahadevan, Gurumurthy Dummi; Wu, Yicheng; Zhao, Feng (2017): Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 356, S. 245–255. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.004.
- Wu, Shijia; Li, Hui; Zhou, Xuechen; Liang, Peng; Zhang, Xiaoyuan; Jiang, Yong; Huang, Xia (2016): A novel pilot-scale stacked microbial fuel cell for efficient electricity generation and wastewater treatment. In: *Water Research* 98, S. 396–403. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.043.
- Zhang, Fang; Chen, Guang; Hickner, Michael A.; Logan, Bruce E. (2012): Novel anti-flooding poly(dimethylsiloxane) (PDMS) catalyst binder for microbial fuel cell cathodes. In: *Journal of Power Sources* 218, S. 100–105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.088.
- Zhang, Fang; Cheng, Shaoan; Pant, Deepak; van Bogaert, Gilbert; Logan, Bruce E. (2009): Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. In: *Electrochemistry Communications* 11 (11), S. 2177–2179. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.09.024.

Web of Science. Citation report for Topic "Microbial Fuel Cells" in all databases.

<https://apps.webofknowledge.com>. Aufgerufen am 08.07.2018

Web of Science. Citation report for Topic "microbial fuel cell AND cathode AND catalyst" in all databases. <https://apps.webofknowledge.com>. Aufgerufen am 17.08.2018