

Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

## MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ - Phase 2

Im Auftrag von:

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

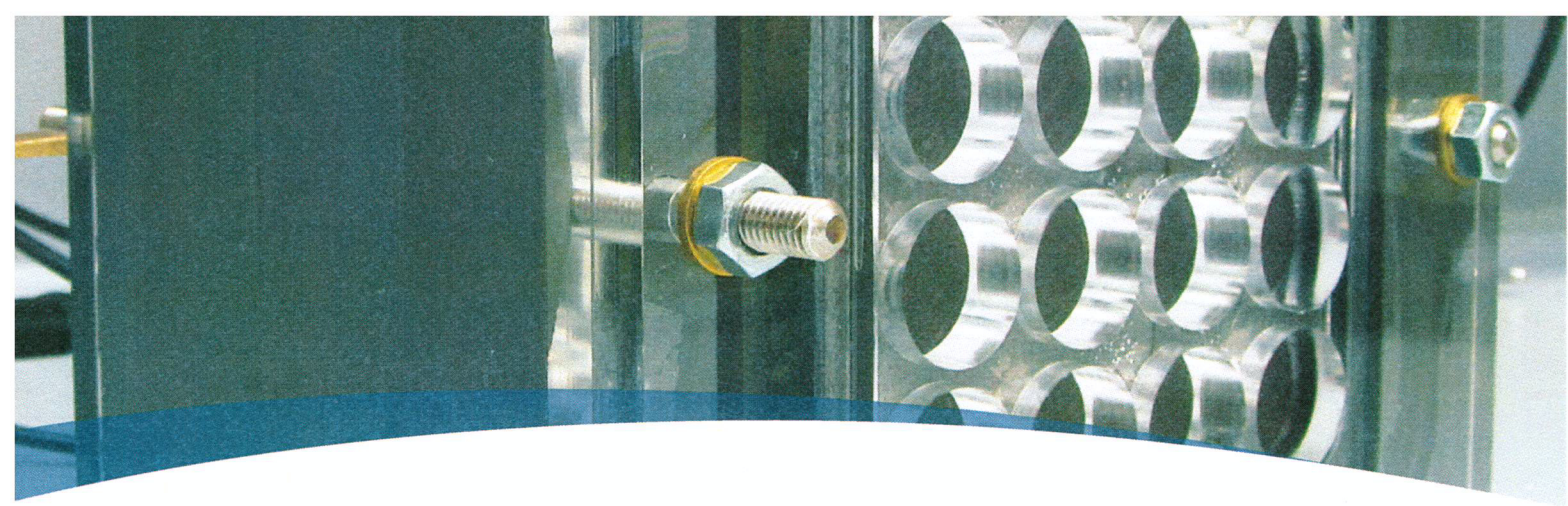


Bevollmächtigter Vertreter:



Projektleitung:





Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

## **MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ - Phase 2**

**ABSCHLUSSBERICHT**

Aachen, im November 2015  
FiW an der RWTH Aachen

Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Bochum, im November 2015  
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  
Dipl.-Ing. Sylvia Gredigk-Hoffmann  
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/Lippeverband  
Kronprinzenstraße 24  
D-45128 Essen



Studie bitte wie folgt zitieren:

Hiegemann, H., Lübken, M., Schulte, P., Schmelz, K.-G., Gredigk-Hoffmann, S., Wichern, M. (2015); „Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellen-Technik für den Kläranlagenbetrieb – Phase 2“; Abschlussbericht MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (AZ IV-7-042 600 003 H)

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen .....	III
Abbildungsverzeichnis .....	VI
Tabellenverzeichnis .....	IX
1 Einführung / Zielsetzung.....	1
2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund .....	3
2.1 Reaktor-Konfigurationen .....	4
2.1.1 Zweikammer-MBZ.....	4
2.1.2 Einkammer-MBZ .....	6
2.1.3 Röhren-MBZ .....	7
2.1.4 MBZ-Stacks .....	8
2.2 Elektrodenmaterialien.....	10
2.2.1 Anodenmaterial.....	10
2.2.1.1 Kohlenstoffhaltige Anoden.....	11
2.2.1.2 Metall-Anoden .....	13
2.2.1.3 Anodenmodifikation .....	14
2.2.2 Kathodenmaterial .....	16
2.2.3 Katalysatoren .....	18
2.3 Leistungsausbeute .....	20
2.3.1 Berechnungsgrundlagen .....	20
2.3.2 Spannungsverluste .....	24
2.3.3 Übersicht über bisher publizierte Leistungsdichten.....	25
2.4 Up-Scaling .....	27
2.4.1 Skaleneffekte .....	28
2.4.2 MBZ-Studien im Technikumsmaßstab.....	29
3 Material und Methoden.....	33
3.1 Laborversuche .....	33
3.1.1 Aufbau der verwendeten Einkammer-MBZ.....	34
3.1.2 Verwendete Anoden.....	35
3.1.3 Verwendete Kathoden / Katalysatoren .....	36
3.1.4 Synthese des MnO <sub>2</sub> -Katalysators.....	36
3.1.5 Instrumentelle Analytik .....	38
3.1.5.1 Nachweis von <i>Geobacter</i> sp. und <i>Shewanella</i> sp. auf den Anoden der Pilot MBZ mittels Fluoreszenz <i>in Situ</i> Hybridisierung (FISH).....	39

3.1.6	Betriebsweise der MBZ im Labormaßstab.....	41
3.2	10L MBZ Prototyp .....	42
3.3	MBZ-Pilotanlage KA Bottrop.....	43
3.4	Energetische Bilanzierung einer Modell-KA mit integrierter MBZ.....	45
4	Ergebnisse .....	48
4.1	Laborversuche .....	48
4.1.1	Maßnahmen zur Leistungssteigerung .....	48
4.1.1.1	Langzeitversuch mit Graphitfilz-Anode.....	49
4.1.1.2	Vergleich von Graphitfilz- und Graphitfaserbürsten-Anoden .....	51
4.1.1.3	Untersuchung von Edelstahlgewebe zur Stromabgabe.....	55
4.1.1.4	Vergleich der Effizienz und der Energierückgewinnung .....	56
4.1.2	Untersuchung alternativer ORR-Katalysatoren.....	59
4.1.2.1	Morphologische und röntgendiffraktometrische Untersuchung des MnO <sub>2</sub> ....	59
4.1.2.2	Leistungsdichten, CE und NER der untersuchten Katalysatoren.....	61
4.1.2.3	Untersuchung der Elektrodenpotentiale der ORR-Katalysatoren .....	64
4.1.2.4	Mikroskopische Untersuchungen .....	66
4.2	11L Prototyp MBZ .....	72
4.3	45L Pilot MBZ auf der KA Bottrop.....	75
4.3.1	Inokulation des Pilot-MBZ Systems .....	75
4.3.2	Polarisation der vier Pilot-MBZ .....	77
4.3.3	Versuche zur optimalen Betriebsweise der Pilot-MBZ (Ablauf VK) .....	78
4.3.4	Betrieb der Pilot-MBZ mit Trübwasser .....	83
4.4	Energetische Bilanzierung.....	88
5	Diskussion.....	93
5.1	Laborversuche .....	93
5.1.1	Leistungssteigerung der Einkammer-MBZ Konfiguration.....	93
5.1.2	Alternative ORR-Katalysatoren .....	96
5.2	MBZ-Pilotanlage KA Bottrop.....	98
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	102
7	Literatur.....	106

# I Abkürzungen

$A_{\text{Anode}}$	Anodenfläche	[m <sup>2</sup> ]
$A_{\text{Kathode}}$	Kathodenfläche	[m <sup>2</sup> ]
ACNF	Aktivkohle-Nanofasern	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	[mg/L]
AOB	Ammonium-oxidierende Bakterien	
ATP	Adenosintriphosphat	
$B_A$	Flächenbelastung	[g <sub>CSB,zu</sub> /(m <sup>2</sup> <sub>An</sub> *d)]
BB	Belebungsbecken	
BHKW	Blockheizkraftwerk	
$B_R$	Raumbelastung	[g <sub>CSB,zu</sub> /(m <sup>3</sup> <sub>MBZ</sub> *d)]
C	Coulomb	[As]
CaCO <sub>3</sub>	Kalziumcarbonat	
CE	Coulomb'sche Effizienz	[%]
CEA	Cloth Electrode Assembly	
CH <sub>4</sub>	Methan	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Ethanol	
CLSM	Confocal Laser Scanning Microscope	
CNT	Kohlenstoff Nanoröhrchen (carbon nanotubes)	
CoTMPP	Kobalt-Tetramethylphenylporphyrin	
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg O <sub>2</sub> /L]
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin	
DK	Doppelkathode	
DMAc	Essigsäuredimethylamid	
$E^0$	Standard-Potential gegen Standard-Wasserstoff-Elektrode	[V]
$E_{\text{Anode}}$	Redoxpotential Anode	[V]
$E_{\text{EMK}}$	Theoretisches maximales Zellpotential	[V]
$E_{\text{Kathode}}$	Redoxpotential Kathode	[V]
$E_{\text{MBZ}}$	Tatsächliches MBZ-Zellpotential	[V]
EGLV	Emschergenossenschaft / Lippeverband	
EK	Einzelkathode	
EMK	Elektromotorische Kraft	[V]
EW	Einwohner	[E]
F	Faraday-Konstante	[96.485 C/mol]

F	Farad	[C/V]
FePc	Eisen(II)-Phthalocyanin	
GAC	Granulierte Aktivkohle (granular activated carbon)	
GF	Graphitfilz	
GFB	Graphitfaserbürste	
GO	Graphenoxid	
GV	Glühverlust	
I	Stromstärke	[A]
IBC	Intermediate Bulk Container	
KA	Kläranlage	
KMnO <sub>4</sub>	Kaliumpermanganat	
MBZ	Mikrobielle Brennstoffzelle	
MnO <sub>2</sub>	Mangandioxid	
n	Anzahl übertragener Elektronen	
NADH	Nicotinamid-Adenin-Dinukleotid	
NER <sub>CSB</sub>	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	[kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ]
NER <sub>Vol</sub>	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	[kWh <sub>el</sub> /m <sup>3</sup> <sub>behandelt</sub> ]
N <sub>ges</sub>	Gesamt-Stickstoff	[mg/L]
NK	Nachklärung	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	Nitrat-Stickstoff	[mg/L]
NOB	Nitrit-oxidierende Bakterien	
OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)	[V]
ORR	Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)	
P	Leistung	[W]
PANI	Polyanilin	
Pc	Phthalocyanin	
PEM	Protonenaustauschmembran (proton exchange mebrane)	
PS	Primärschlamm	
Pt	Platin	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
PVDF	Polyvinylidenfluorid	
qPCR	Quantitative Polymerase Chain Reaction	
R	universelle Gaskonstante	[8,314 J/(mol*K)]
R <sub>ext</sub>	externer Widerstand	[Ω]
REM	Rasterelektronenmikroskop	
R <sub>int</sub>	interner Widerstand	[Ω]



RUB	Ruhr-Universität Bochum	
RVC	netzartig verschmolzener Kohlenstoff (reticulated vitrified carbon)	
SC	Einkammer (single-chamber)	
$S_{\text{CSB,NK}}$	Konzentration des gelösten CSB im Ablauf der NK	[g/m <sup>3</sup> ]
$S_{\text{NO}_3,\text{NK}}$	Nitrat-Konzentration im Ablauf der NK	[g/m <sup>3</sup> ]
T	Temperatur	[K]
TC	Zweikammer (two-chamber)	
$TS_{\text{BB}}$	Trockensubstanzgehalt im Belebungsbecken	[g/L]
TW	Trübwasser	
ÜSS	Überschussschlamm	
VK	Vorklärung	
$V_{\text{MBZ}}$	MBZ-Volumen	[m <sup>3</sup> ]
VVE	Vorversäuerungseindicker	
XRD	X-Ray Diffraction	
$X_{\text{TS,BB}}$	TS-Konzentration im Belebungsbecken	[kg/m <sup>3</sup> ]
$X_{\text{TS,NK}}$	TS-Konzentration im Ablauf der NK	[g/m <sup>3</sup> ]
$X_{\text{TS,PS}}$	TS-Konzentration des Primärschlamm	[%]
$X_{\text{TS,ÜS}}$	TS-Konzentration des Überschussschlamm	[%]

## II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Funktionsweise und schematischer Aufbau einer membranlosen Einkammer-MBZ mit Luftkathode.....	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Zweikammer-MBZ.....	5
Abbildung 3: Schematische Darstellung verschiedener Röhren-MBZ.....	8
Abbildung 4: MBZ-Anlage im Technikumsmaßstab an der Fosters Brauerei in Yatala, Queensland (Australien). A: Schematischer Aufbau; B: Betriebsweise der einzelnen Module; C: Bild der Anlage [RABAEY & KELLER, 2008] .....	30
Abbildung 5: Schematischer Aufbau des MBZ-Stacks. (a) Seitenansicht eines einzelnen 250L MBZ-Moduls; (b) Kombination aus vier MBZ-Modulen zu einem Quadrupol (1m <sup>3</sup> ) [FENG et al., 2014] .....	31
Abbildung 6: Foto einer der verwendeten 300mL MBZ mit zwei Kathoden .....	34
Abbildung 7: MBZ mit Graphitfilz- (links) und Graphitfaserbürsten-Anode(n) (rechts) .....	35
Abbildung 8: Autoklav zur Hydrothermalsynthese des MnO <sub>2</sub> (links) und vollständiger Versuchsaufbau (rechts).....	37
Abbildung 9: Tefloninlett mit der nach 24 h entstandenen Suspension (links) und der durch Filtration erhaltene Filterkuchen (rechts).....	38
Abbildung 10: A. Schematische Darstellung der Fluoreszenz <i>in Situ</i> Hybridisierung (FISH) (modifiziert nach AMANN, 2002). B. Konfokales Laserscanningmikroskop System (cLSM) TCS SP8 von Leica Microsystems.....	40
Abbildung 11: Anodenanordnung (links) und fertig montierter 11L MBZ Prototyp (rechts) ....	42
Abbildung 12: Foto der drei ausgefrästen PVC-Plattenmodule mit integrierter Rührwelle (links) und einer fertig montierten 11L-MBZ (rechts) .....	43
Abbildung 13: Prozessfließschema der MBZ-Pilotanlage auf der KA Bottrop .....	44
Abbildung 14: Fließschema der Modell-Kläranlage mit integriertem MBZ-System .....	47
Abbildung 15: Verlauf der Zellspannung während der Inokulation der GF-Anoden .....	49
Abbildung 16: Verlauf der Leistungsdichten während eines Bsp.-Zyklus (links) und mittlere Plateau-Leistungsdichten der einzelnen Zyklen über den gesamten Versuchszeitraum (rechts) .....	50
Abbildung 17: REM-Aufnahmen der Fasern der GFB vor (links) und nach dem Brennvorgang (rechts) .....	51
Abbildung 18: Verlauf der Zellspannung während der Inokulation der GFB-Anoden.....	52
Abbildung 19: Vergleich der Polarisierungsergebnisse von GF- und GFB-Anoden. Leistungs- (links) und Polarisationskurven (rechts) .....	53
Abbildung 20: Vergleich der mittleren Plateau-Leistungsdichten von GF- und GFB-MBZ .....	54
Abbildung 21: mittlere Plateauleistungsdichten der Versuchsreihen mit Tantal und Edelmetallgewebe (SS = stainless steel) zur Stromabgabe an die Kathode ....	56
Abbildung 22: Gemittelte Energierückgewinnungswerte (NER) der einzelnen MBZ-Konfigurationen. ....	58
Abbildung 23: REM-Aufnahme des eigens synthetisierten MnO <sub>2</sub> (links) und REM-Aufnahme der reinen $\beta$ -MnO <sub>2</sub> Phase (rechts, YANG et al., 2006).....	60
Abbildung 24: Diffraktogramm der XRD-Analyse des selbst synthetisierten MnO <sub>2</sub> . Die blau eingezeichneten Linien stehen für charakteristische Peaks der reinen $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> Phase, die roten Linien für $\beta$ -MnO <sub>2</sub> .....	61
Abbildung 25: Verlauf der mittleren Plateau-Leistungsdichten während der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Katalysatoren .....	62

Abbildung 26: Kathodenfouling an den untersuchten Kathoden (Links: Pt, Mitte: MnO <sub>2</sub> , Rechts: SS-AC) .....	64
Abbildung 27: Mittelwerte der gemessenen Elektrodenpotentiale der drei unterschiedlichen Katalysatoren.....	65
Abbildung 28: Mikroskopische Aufnahmen des Biofilms auf den Graphitfasern der Anoden. Links: CLSM (Rot: Bakterien, grün: EPS) [Edith Nettmann, RUB]. Rechts: REM [Sabine Adler, RUB].....	67
Abbildung 29: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 4-1 mit den Sonden SHE227 (rot; <i>Shewanella</i> sp.) und GEO3A-C (gelb, <i>Geobacter</i> sp.).....	68
Abbildung 30: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 4-3 mit den Sonden SHE227 (rot; <i>Shewanella</i> sp.) und GEO3A-C (gelb, <i>Geobacter</i> sp.).....	69
Abbildung 31: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 13-1 mit den Sonden SHE227 (rot; <i>Shewanella</i> sp.) und GEO3A-C (gelb, <i>Geobacter</i> sp.).....	70
Abbildung 32: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 13-3 mit den Sonden SHE227 (rot; <i>Shewanella</i> sp.) und GEO3A-C (gelb, <i>Geobacter</i> sp.).....	71
Abbildung 33: Spannungsverlauf während der Inokulation des 11L-MBZ Prototyps .....	72
Abbildung 34: Polarisations- und Leistungskurve des 11L-MBZ Prototyps .....	73
Abbildung 35: Verlauf der Leistungsdichte während der Vorversuche mit der 11L-Prototyp MBZ.....	74
Abbildung 36: Verlauf der mittleren Leistungsdichten während der Inokulation des 45L MBZ-Systems.....	75
Abbildung 37: Polarisations- und Leistungskurven der vier 11L-MBZ auf der KA Bottrop .....	77
Abbildung 38: Verlauf der mittleren Leistungsdichte, der Temperatur und der Leitfähigkeit über den Versuchszeitraum. Die gestrichelten Linien deuten die Zeiträume mit unterschiedlicher HRT an .....	80
Abbildung 39: Mittlere Leistungsdichte des 45L-MBZ Systems in Abhängigkeit der Temperatur (links) und der Leitfähigkeit (rechts).....	80
Abbildung 40: Ermittelte NER- und CE-Werte des 45L-MBZ Pilot-Systems bei HRT von 44 h (n = 24), 22 h (n = 38) und 12 h (n = 38).....	81
Abbildung 41: Übersicht der Ergebnisse der einzelnen Zyklen der Versuchsreihen mit TW VVE .....	84
Abbildung 42: Abhängigkeit der mittleren Leistungsdichte, der Coulomb'schen Effizienz und der Energierückgewinnung der einzelnen Zyklen beim Betrieb mit TW VVE bei HRT = 24 Std.....	86
Abbildung 43: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Referenz-KA (63.500 E) ohne integrierte MBZ. Orange hinterlegte Werte = theoretischer Energiegehalt; rot hinterlegte Werte = Energieverbrauch; grün hinterlegte Werte = Energieproduktion. Alle Angaben in kWh/(E*a).....	89
Abbildung 44: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Modell-KA (63.500 E) mit integrierter MBZ. Alle Angaben in kWh/(E*a) .....	89
Abbildung 45: Verlauf der ÜSS-Produktion und des O <sub>2</sub> -Bedarfs sowie der jeweiligen Energieeinsparung in Abhängigkeit der CSB-Elimination durch das MBZ-System (Annahme: HRT = 22 Std, 100% Zulauf = 24% CSB-Elimination, NER = 0,36 kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ).....	90
Abbildung 46: Verlauf der Energieproduktion durch Faulturm und MBZ, sowie des Gesamt-Energiegewinns der KA unter Berücksichtigung der Einsparungen der Belüftung und Schlammbehandlung in Abhängigkeit der CSB-Elimination durch das MBZ-System (Annahme: HRT = 22 Std, 100% Zulauf = 24% CSB-Elimination, NER = 0,36 kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ) .....	91

Abbildung 47: Stromerzeugung von MBZ mit unterschiedlichem Reaktorvolumen: (A) volumetrische Leistungsdichte, (B) volumenbezogene Energierückgewinnung, (C) substratbezogene Energierückgewinnung [in Anlehnung an GE et al., 2014] .....	95
---	----

## IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anforderungen an Elektrodenmaterialien in MBZ [LOGAN, 2008].....	10
Tabelle 2:	Spezifische Eigenschaften unterschiedlicher Anodenmaterialien.....	11
Tabelle 3:	Übersicht über die höchsten veröffentlichten MBZ-Leistungsdichten .....	26
Tabelle 4:	MBZ-Studien, in denen reales Abwasser als Substrat verwendet wurde.....	27
Tabelle 5:	Veröffentlichte Studien mit MBZ im Liter-Maßstab .....	30
Tabelle 6:	Zusammensetzung synthetisches Abwasser 1 nach DIN EN ISO 11733 .....	33
Tabelle 7:	Verwendete FISH-Sonden .....	40
Tabelle 8:	Bemessungsgrundlagen und resultierende Daten des Belebungsbeckens der Modell-KA.....	45
Tabelle 9:	Verwendete Parameter für die Biogas-Berechnungen [DWA, 2013] .....	46
Tabelle 10:	Einwohnerspezifische energetische Kennwerte der einzelnen Verbrauchergruppen der Modell-KA [DWA, 2014; MKULNV, 2014]. .....	46
Tabelle 11:	Ergebnisse der Polarisation (Leistungsoptimum bei externem Widerstand) von GF- und GFB-Anoden.....	53
Tabelle 12:	Versuchseinstellungen und Randbedingungen der Experimente zur Leistungssteigerung ( $T = 21 \pm 1 \text{ °C}$ ) .....	57
Tabelle 13:	Ergebnisse der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Katalysatoren .....	63
Tabelle 14:	Betriebsdaten (Mittelwerte) des 45L-MBZ Pilot-Systems der Versuche mit dem Ablauf der Vorklärung .....	78
Tabelle 15:	Betriebsdaten (Mittelwerte) des 45L-MBZ Pilot Systems der Versuchsreihen mit TW VVE.....	83
Tabelle 16:	Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen aller drei MBZ- Belastungsstufen (Annahme: 100% Zulauf MBZ) .....	92
Tabelle 17:	Quadratmeterpreise für die unterschiedlichen Kathoden .....	97

# 1 Einführung / Zielsetzung

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. So benötigen die 634 kommunalen Kläranlagen in NRW etwa 1.200 GWh elektrische Energie im Jahr 2012, um die anfallende Abwassermenge von ca. 2,65 Mrd. m<sup>3</sup> zu behandeln [MKULNV, 2012]. Im bundesweiten Vergleich wird ein mittlerer spezifischer Stromverbrauch von 35,2 kWh<sub>el</sub>/(E\*a) genannt [DWA, 2014]. Dieser Energieverbrauch kann nur zum Teil durch Energieeinsparmaßnahmen im Betrieb und durch die Nutzung von Biogas, das im Zuge der Fermentation von Faulschlamm gewonnen wird, reduziert werden. Das ist insofern bedauerlich, als dass es der chemische Energiegehalt des Abwassers grundsätzlich ermöglichen würde, weitaus mehr Energie aus dem Abwasser zu gewinnen und somit die jährliche energetische CO<sub>2</sub>-Emission von Kläranlagen zu reduzieren.

Hier setzt das Forschungsvorhaben im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV NRW) an. Mit mikrobiellen Brennstoffzellen (MBZ) lässt sich die chemische Energie des Abwassers über elektrochemische Reaktionen direkt in nutzbare elektrische Energie umwandeln. Die von Mikroorganismen katalysierten biochemischen Prozesse laufen in zwei Halbreaktionen ab. An der Anode wird ein kohlenstoffhaltiges Substrat (Abwasser) durch anaerobe Mikroorganismen in CO<sub>2</sub>, Protonen und Elektronen oxidiert. An der Kathode reagieren die Protonen und die Elektronen in der sogenannten Drei-Phasen-Reaktion mit Sauerstoff zu Wasser (H<sub>2</sub>O).

In Phase 1 des Projektes, welche abgeschlossen ist [KLETKE et al., 2012], wurden unterschiedliche MBZ-Konfigurationen unter verschiedenen Bedingungen (versch. Elektrodenmaterialien, Abwasserzusammensetzung, Temperatur) im Labormaßstab getestet, um eine Optimierung des Betriebes der MBZ, vor allem der Stromausbeute, zu erreichen und die geeignetste MBZ-Konfiguration für einen kontinuierlichen halbertechnischen Einsatz auf einer kommunalen Kläranlage (KA) zu ermitteln (Pilotanlage). Ergebnis der Untersuchungen aus Phase 1 war, dass die höchsten Leistungen mit einer Einkammer-MBZ ohne Membran und mit einer sogenannten „Luftkathode“, einer Kohlenstoffgewebeskathode beladen mit Platin-Katalysator (10 Gew.-%), erzielt werden konnten. Als geeignetstes Anoden-Material hat sich hierbei Graphitfilz herausgestellt.

Ziel von Phase 2 des Projektes war es, die Technik der mikrobiellen Brennstoffzellen für eine praxisnahe Anwendung auf kommunalen Kläranlagen in NRW zu etablieren.

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.

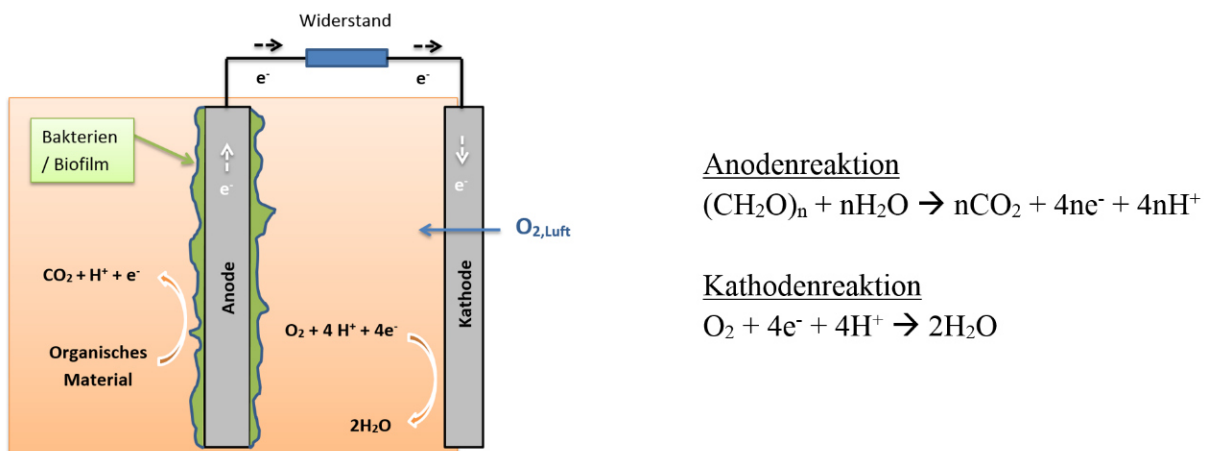
Die gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend beim Prozess des sogenannten „Up-Scalings“ auf einen 11 L MBZ-Prototypen übertragen, in welchem die effektivsten Materialien verbaut und dessen Konfiguration anschließend für den Betrieb auf der KA Bottrop weiter angepasst und optimiert wurde. Letztendlich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

Aus den Beobachtungen sind wertvolle Erkenntnisse gewonnen worden, inwiefern Faktoren wie z.B. schwankende Abwasserzusammensetzungen/Substratbelastungen und Temperaturen die Leistung, die Wartung und den Betrieb der MBZ unter realen Bedingungen beeinflussen und wie dieser weiter optimiert werden kann. Die Effektivität der MBZ wird hierbei anhand elektrochemischer Kenngrößen wie der elektrischen Leistungsdichte, der Coulomb'schen Effizienz und der Energierückgewinnung beurteilt. Darüber hinaus sind Laboranalysen des Abwassers durchgeführt worden, um die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Feststoffelimination mittels der Summenparameter CSB (chemischer Sauerstoffbedarf),  $N_{ges}$  (gesamter Stickstoff) und AFS (abfiltrierbare Stoffe) zu beurteilen.

## 2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund

Die Technologie mikrobieller Brennstoffzellen (MBZ) stellt heutzutage einen der neuesten und innovativsten Ansätze dar, um mithilfe von Mikroorganismen Elektrizität aus organisch abbaubarem Material, welches im Abwasser vorhanden ist, zu generieren. Während bei dem Prozess der konventionellen Anaerobtechnik (Schlammfäulung → Biogas → BHKW) ein Großteil der im Abwasser vorhandenen Energie beim Umweg über die Fäulung und Verbrennung verloren geht ( $1 \text{ kg}_{\text{CSB, abb}} \rightarrow 350 \text{ L CH}_4 \rightarrow 1 \text{ kWh}_{\text{el}}$ ), könnte mit der MBZ-Technologie wesentlich mehr elektrische Energie aus dem Abwasser gewonnen werden, da die chemische Energie bei diesem Prozess direkt und ohne Umwege in Elektrizität umgesetzt werden kann. Basierend auf dem Brennwert von Glucose ( $3,86 \text{ kWh}_{\text{el}} / \text{kg}_{\text{CSB, abb}}$  [OWEN, 1982]), welcher etwa um den Faktor 4 über der bisherig möglichen Energierückgewinnung liegt, wäre es möglich, mithilfe der MBZ zusätzlich zur anaeroben Schlammfäulung weitaus mehr Energie aus dem Abwasser zu gewinnen.

Die Funktionsweise und der schematische Aufbau einer MBZ wird folgend am Beispiel einer membranlosen Einkammer-MBZ mit Luftkathode, welche in dieser Studie eingesetzt wurde, erläutert und ist in Abbildung 1 dargestellt.



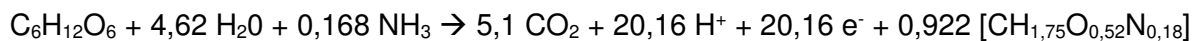
**Abbildung 1: Funktionsweise und schematischer Aufbau einer membranlosen Einkammer-MBZ mit Luftkathode**

In einer mikrobiellen Brennstoffzelle werden die organischen Abwasserinhaltsstoffe von anaeroben, sogenannten exoelektrogenen Bakterien (z.B. Bakterien der Gattungen *Geobacter* od. *Shewanella*), welche als Biofilm auf einer Anode wachsen, abgebaut. Die bei dieser Stoffumwandlung zu CO<sub>2</sub> und Protonen (H<sup>+</sup>) frei werdenden Elektronen (e<sup>-</sup>) werden von den Bakterien nun an die Anode abgegeben, von der aus sie aufgrund einer Potentialdifferenz über einen externen Stromleiter durch einen äußeren Widerstand hin zu einer Kathode fließen.



An der Kathode werden diese Elektronen nun auf der dem Medium zugewandten Seite auf Luftsauerstoff, welcher durch die Kathode ins Innere der MBZ diffundiert, übertragen und zusammen mit den Protonen entsteht als Abfallprodukt Wasser.

Eine detailliertere Anodenreaktion als in Abb. 1 gezeigt, kann mithilfe einer von FREGUIA et al. (2007) aufgestellten MBZ Kohlenstoff- und Elektronen-Bilanz und Zusammensetzung der Biomasse sowie mit einer von LOGAN (2008) angenommenen Ertragsrate von  $0,16 \text{ gCSB}_{\text{Bio-masse}}/\text{gCSB}_{\text{Substrat}}$  wie folgt aufgestellt werden:



Auf Grundlage der aktuellen wissenschaftlichen Literatur wird in den folgenden Kapiteln ein Überblick über den derzeitigen Stand der Technik hinsichtlich der verschiedenen Themengebiete rund um die MBZ gegeben. Hierbei werden die einzelnen Themen besonders im Bezug zum sogenannten „Up-Scaling“ betrachtet, da dies einen der Schwerpunkte der zweiten Projektphase darstellt.

## 2.1 Reaktor-Konfigurationen

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten MBZ zu klassifizieren, aber grundsätzlich lassen sich alle MBZ in drei Kategorien einteilen: Einkammer-, Zweikammer- und Röhren-MBZ. Einzelne MBZ dieser drei verschiedenen Reaktor-Konfigurationen können außerdem noch gekoppelt werden, so dass eine vierte Kategorie, nämlich die sogenannten MBZ-Stacks, hinzukommt. Zusätzlich können die MBZ dieser vier Kategorien auch anhand Ihrer Betriebsweise unterschieden werden, nämlich Batch, Fed-Batch und kontinuierlicher Betrieb.

Generell besteht allerdings jede MBZ aus den gleichen Komponenten: einer Anode und einer Kathode, welche durch einen elektrischen Leiter über einen externen Widerstand miteinander verbunden sind und Mikroorganismen, die sich in Form eines Biofilmes auf der Anode befinden und die Oxidation von organischem Material katalysieren. Optional können die Anode und Kathode auch durch eine Membran voneinander getrennt sein.

### 2.1.1 Zweikammer-MBZ

Die ursprüngliche MBZ-Form besteht, wie der Name schon erahnen lässt, aus zwei separaten Kammern, welche durch eine sogenannte Protonenaustauschmembran (PEM) voneinander getrennt sind (siehe Abbildung 2). Die PEM verhindert zum einen, dass Sauerstoff aus der Kathodenkammer in die Anodenkammer diffundiert, erlaubt aber den entstehenden Protonen den Durchgang zur Kathodenkammer.

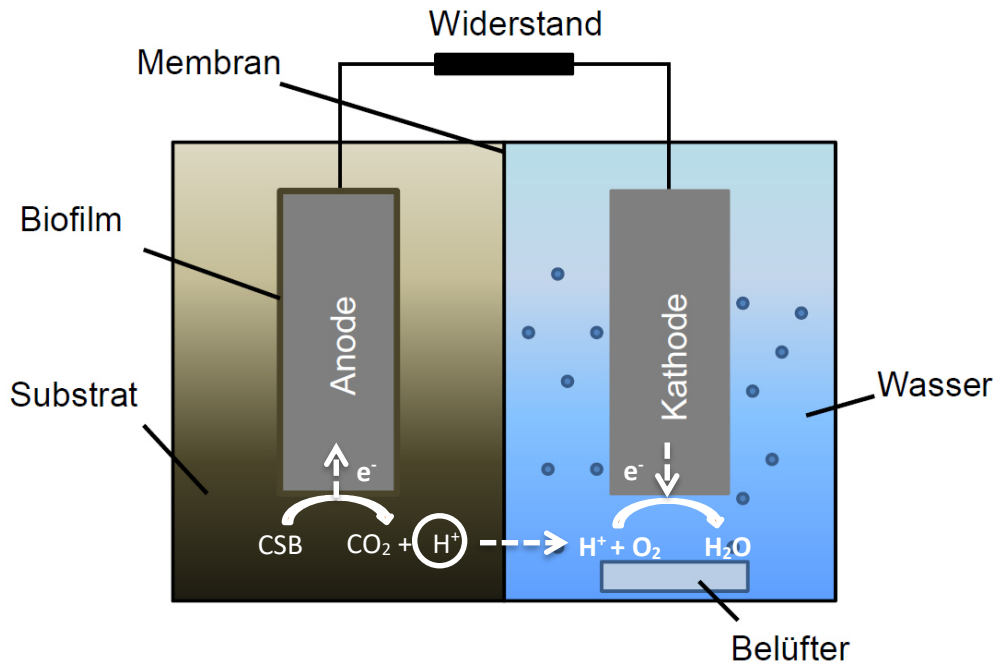


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Zweikammer-MBZ

In der Anoden-Kammer oxidieren die fakultativ anaeroben Mikroorganismen unter anaeroben Bedingungen das Substrat zu  $CO_2$  und  $H^+$ -Ionen. Die dabei frei werdenden Elektronen ( $e^-$ ) werden an die Anode (Minuspol) abgegeben und von hier aus durch den externen Stromkreis über einen Widerstand zur Kathode (Pluspol) geleitet. Die bei der Oxidation entstandenen Protonen wandern durch die Protonenaustauschmembran in die belüftete Kathodenkammer und reagieren hier mit Sauerstoff, welcher durch die abgeleiteten Elektronen reduziert wird, zu Wasser.

Die typische und vielfach genutzte Bauform der Zweikammer-MBZ ist die sogenannte „H-Form“, welche zumeist aus zwei Flaschen besteht, die über eine Röhre, in der sich die Membran befindet, miteinander verbunden sind. Diese einfach zu bauende und preisgünstige Variante der MBZ eignet sich vor allem dazu, die Leistungsausbeute beim Gebrauch unterschiedlicher Materialien oder die Entwicklung der mikrobiellen Biodiversität beim Abbau unterschiedlicher Substrate im Labormaßstab zu untersuchen [CHAE et al., 2009; LOGAN et al., 2005]. Der Nachteil dieser MBZ-Konfiguration liegt allerdings in dem sehr hohen internen Widerstand, der sich durch die Verwendung der PEM und durch die relativ weite Strecke, die die entstehenden Protonen von der Anode zur Kathode diffundieren müssen ergibt [LOGAN et al., 2006]. Dieser hohe interne Widerstand limitiert folglich auch die erreichbaren Leistungsausbeuten dieser Bauform, was auch in der ersten Phase dieses Projektes nachgewiesen wurde [KLETKE et al., 2012]. Aufgrund dieser Limitierung eignet sich die Zweikammer-MBZ Konfiguration nicht für die Entwicklung von größeren MBZ Konzepten und daher wird hier auch nicht weiter darauf eingegangen.

### 2.1.2 Einkammer-MBZ

Um das Problem des großen MBZ-internen Widerstandes zu lösen, untersuchten LIU und LOGAN im Jahr 2004, ob es nicht auch möglich ist, eine MBZ ohne die bis dahin für notwendig empfundene PEM zu betreiben [LIU & LOGAN, 2004]. Eine weitere Neuerung war die verwendete Luftkathode, welche nicht komplett in die Lösung getaucht und künstlich belüftet wurde, wie bei den Zweikammer-MBZ üblich (sogenannte Wasserkathoden), sondern mit einer Seite in direktem Kontakt zur Umgebungsluft stand. Somit bestand die MBZ nur aus einer einzigen Kammer, in der sich Anode, Kathode und das zu oxidierende Substrat befanden (siehe Abbildung 1). Mit dieser MBZ Konfiguration ließen sich höhere Leistungsdichten erzeugen, als mit den Zweikammer-MBZ. Neben den höheren Leistungsausbeuten durch den geringeren internen Widerstand hat die Konfiguration der Einkammer-MBZ aber auch den Vorteil, dass die Kathode nicht mehr künstlich belüftet werden muss, da die Elektronen einfach an den Sauerstoff in der Umgebungsluft abgegeben werden können. Beide Faktoren, also zum einen die wegfallende Notwendigkeit der Belüftung und zum anderen der mögliche Verzicht einer PEM, sind im Hinblick auf ein mögliches Up-Scaling als sehr vorteilhaft anzusehen, da es hierdurch zu erheblichen Kosteneinsparungen kommt. Allerdings führt der Verzicht einer PEM zu zwei weiteren Problemen.

Zum einen sickert durch den hydrostatischen Druck in der Zelle Wasser durch die Kathode und zum anderen kann Sauerstoff in die Anodenkammer diffundieren, was zu einem ungewollten Substratverlust durch aerobe Oxidation führen kann [LOGAN et al., 2006]. Dieser aerobe Abbau des Substrates durch fakultativ aerobe Mikroorganismen führt zu einer geringeren Coulomb'schen Effizienz (CE), welche laut Definition den Anteil der Elektronen, die als Strom wiedergewonnen werden, bezogen auf die Menge, die sich theoretisch zu Beginn der Betriebsphase im Substrat befindet, widerspiegelt [LIU & LOGAN, 2004].

$$CE = \left( \frac{M \int_0^t I dt}{F b V_{MBZ} \Delta CSB} \right) * 100 \quad [\%] \quad (G1)$$

- Wobei:
- M = Molekulargewicht von Sauerstoff [32 g/mol]
  - I = der über die Dauer eines Batch-Zyklus t (s) integrierte Strom [A]
  - F = Faraday-Konstante [96.485 C/mol]
  - b = 4 = Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen
  - V<sub>MBZ</sub> = Reaktorvolumen [L]
  - ΔCSB = die innerhalb der Zeit t abgebaute CSB-Konzentration [g/L]

Allerdings können diese beiden nachteiligen Effekte minimiert werden, indem eine wasserabweisende, mehrlagige Diffusionsschicht aus Polytetrafluorethylen (PTFE) auf die der Umgebungsluft zugewandten Seite der Kathode aufgetragen wird [CHENG et al., 2006, a].

Der Fokus aktueller Studien, die sich mit Einkammer-MBZ beschäftigen, liegt zurzeit darauf, mehrere Elektroden in die Reaktoren einzubauen, um so die Leistungsausbeuten weiter zu steigern. Hierbei wird z.B. untersucht, inwiefern die Art, Anzahl und die räumliche Anordnung der Elektroden Einfluss auf die erzielbaren Leistungsdichten hat [AHN & LOGAN, 2013; CHENG et al. 2014; JIANG & LI, 2009; JIANG et al., 2011; KARRA et al., 2013; LANAS & LOGAN, 2013; LANAS et al., 2014]. Außerdem wird in einigen dieser Untersuchungen auch verglichen, wie sich die Einkammer-MBZ bei unterschiedlichen Betriebsweisen (Batch, Fed-Batch oder kontinuierlich) verhalten [KARRA et al., 2013; LANAS et al., 2014]. Auf die aufgeführten Studien und deren Ergebnisse wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch im Detail eingegangen. Festzuhalten ist jedoch schon im Voraus, dass sich die Einkammer-MBZ aufgrund der einfachen und kompakten Struktur, der relativ geringen Kosten und der hohen Leistungsdichten, die mit Ihnen erzielt werden können, von allen MBZ-Konfigurationen am ehesten für ein Up-Scaling eignen [CHENG et al. 2014; KLETKE et al., 2012], auch wenn es viele weitere Aspekte zu berücksichtigen gibt, auf die aber im Folgenden noch eingegangen wird.

### 2.1.3 Röhren-MBZ

Während die beiden bisher vorgestellten MBZ-Konfigurationen hauptsächlich im Batch bzw. Fed-Batch-Modus betrieben werden, handelt es sich bei den Röhren-MBZ meistens um zylindrische Reaktoren, die kontinuierlich durchflossen werden. Diese Röhren-Reaktoren können nun in verschiedenster Art und Weise zusammengestellt sein. Eine der ersten veröffentlichten Studien, in der ein Röhrenreaktor untersucht wurde, bestand aus einem äußeren zylindrischen Plexiglasreaktor, in dessen Mitte eine konzentrische Kathode installiert war, um welche Graphitstäbe als Anoden angeordnet waren [LIU et al., 2004; Abbildung 3, A].

Ein anderes Röhrendesign sind die sogenannten „upflow fixed bed“ Reaktoren, welche von unten beschickt werden und die Flüssigkeit durch poröse Anoden, z.B. granuliert Aktivkohle (GAC) oder Graphitgranulat, strömt und bei denen sich die Kathode entweder auf der Außenseite [RABAEY et al. 2005,a; Abbildung 3, B] oder durch eine PEM getrennt in einer separaten Kammer befindet [HE et al., 2005; Abbildung 3, C]. Der Fokus aktueller Studien die Röhren-MBZ betreffend liegt auf dem Strömungsregime durch die Röhren. Hierbei wird versucht, einen spiralförmigen Strömungsfluss innerhalb der Reaktoren zu erzeugen, da sich dieses Strömungsbild positiv auf den Stoffaustausch in porösen Anodenmaterialien auswirkt und somit die Leistungsdichten gesteigert werden können.

Dies kann einerseits mit der Installation einer helikalen Anode erreicht werden [KIM et al., 2012], oder aber auch durch den Einsatz spiralförmiger Abstandshalter [ZHANG et al. 2013, a].

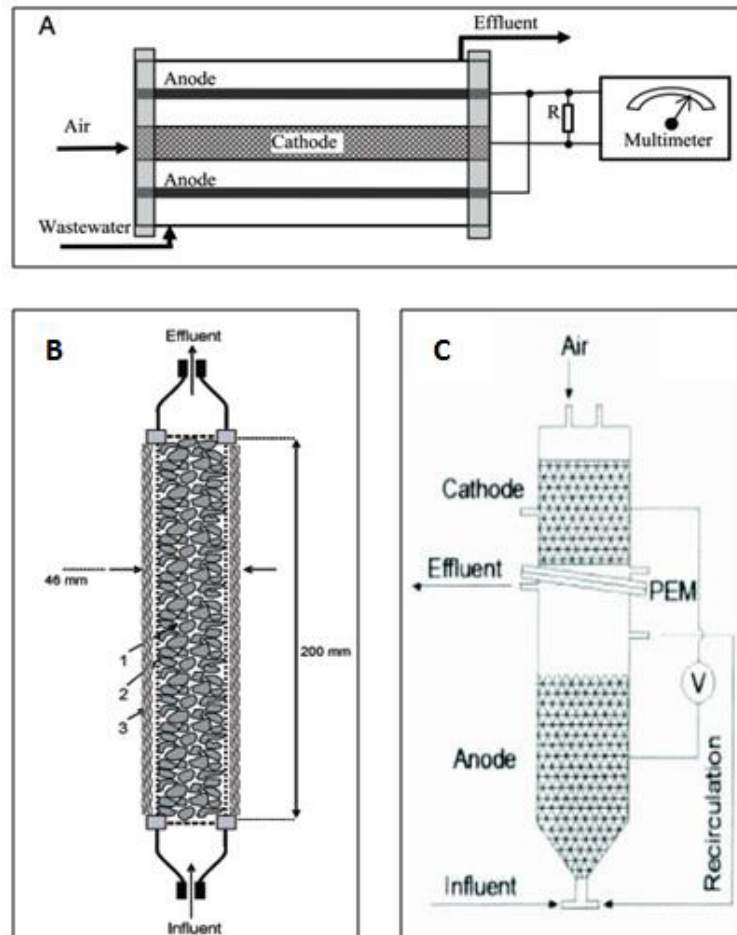


Abbildung 3: Schematische Darstellung verschiedener Röhren-MBZ. A: LIU et al., 2004; B: RABAEY et al. 2005; C: He et al., 2005

### 2.1.4 MBZ-Stacks

Wie oben bereits erwähnt, können die einzelnen MBZ-Reaktoren auch hydraulisch oder elektrisch miteinander verbunden werden, um die Gesamt-Spannung bzw. die Stromstärke zu erhöhen. Aufgrund der Reduktionspotentiale von z.B. Acetat ( $E'_{Ac} = -0,3V$ ) und purem Sauerstoff ( $E'_{O_2} = 0,805 V$ ) ist die theoretisch mit einer einzelnen MBZ erreichbare Leerlaufspannung (Widerstand  $\rightarrow \infty$ , Stromstärke = 0) bei einer Temperatur von 25°C und einem pH-Wert von 7 auf maximal 1,1V begrenzt [AELTERMAN et al., 2006]. Die meisten MBZ weisen aufgrund von internen Verlusten durch Nutzung der Energie durch die Bakterien und den Widerstand der eingesetzten Materialien (Anode, Draht, Kathode) allerdings Arbeits-Spannungen zwischen lediglich 0,3 – 0,7 V auf [LOGAN, 2008].

Wenn man mehrere MBZ in Reihe schaltet, dann ergibt sich die Gesamtspannung des Systems aus der Summe der einzelnen MBZ-Spannungen während die Stromstärke von allen Zellen identisch ist. Sofern die Zellen parallel verbunden werden, dann liegt an allen Zellen die gleiche Spannung an und die Stromstärke addiert sich. Somit kann rein theoretisch jede beliebige Spannung oder Stromstärke mit MBZ erzeugt werden, sofern die entsprechende Anzahl an Einzelzellen in Reihe bzw. parallel miteinander verbunden werden [AELTERMAN et al., 2006].

Obwohl mit den MBZ-Stacks höhere Spannungen und somit theoretisch auch höhere Leistungsdichten erzielt werden können, ist zu beachten, dass es bei der Kopplung der Zellen in Reihe zu einer Spannungsumkehr in einzelnen MBZ kommen kann, was zu einem rapiden Leistungsabfall des gesamten Stacks führen kann [AELTERMAN et al., 2006]. Dieser Effekt tritt auf, wenn eine Zelle im Stack im Vergleich zu den anderen Zellen nicht genug Spannung generiert, was durch einen Verlust der mikrobiologischen Aktivität durch Substratmangel oder durch einen signifikant höheren internen Widerstand der Einzelzelle begründet werden kann. Sobald eine Spannungsumkehr auftritt, schadet dies nachhaltig dem Biofilm auf der Anode der entsprechenden MBZ, was dann dazu führt, dass, auch wenn die Substratversorgung wiederhergestellt wird, die Zelle weniger Spannung als die anderen Zellen produziert und somit erneut eine Spannungsumkehr auslösen wird [OH & LOGAN, 2007]. Ein weiteres Problem der Reihenschaltung von MBZ stellt der Spannungsverlust dar, welcher auftritt, wenn die einzelnen MBZ hydraulisch direkt miteinander verbunden sind und Anoden und Kathoden der aufeinanderfolgenden Zellen zu nahe aneinander liegen. Die Verbindung von Kathode 1 mit Anode 2 über einen Titandraht und die elektrolytische Verbindung durch das leitfähige Substrat führt zu einem internen geschlossenen Stromkreis, durch den ein ungewollter elektrischer Gegenstrom generiert wird, welcher zu dem besagten Spannungsverlust des gesamten Stack führt [ZHUANG & ZHOU, 2009]. Dieses Problem wurde aber durch ein neues Röhren-Design des MBZ-Stack, in welchem die einzelnen MBZ-Zellen durch eine wasserundurchlässige Trennwand voneinander getrennt sind behoben. Die hydraulische Konnektivität der einzelnen MBZ-Zellen wird bei diesem Ansatz durch einen äußeren Plastikschlauch gewährleistet, welcher die Entstehung eines internen elektrischen Gegenstroms verhindert [ZHUANG et al., 2012, b]. Bei dieser Studie präsentierten die Autoren eine Röhre, in welche insgesamt fünf Zellen integriert sind, welche entweder in Reihe oder aber auch parallel geschaltet werden können.

Die gleichen Autoren veröffentlichten im selben Jahr eine weitere Studie, in der sie acht dieser Röhren-Module miteinander verbanden, was letztendlich zu einem 10L MBZ-Stack aus 40 röhrenförmigen MBZ-Zellen führte, welche jeweils ein Reaktorvolumen von 250 mL aufwiesen [ZHUANG et al., 2012, a].

Diese MBZ-Konfiguration, welche mit Brauereiabwasser (CSB = 2120 mg/L) kontinuierlich betrieben wurde, erreichte eine Leistungsdichte von 4,1 W/m<sup>3</sup> (65,4mW/m<sup>2</sup>) in Reihenschaltung

und  $6 \text{ W/m}^3$  ( $97,2 \text{ mW/m}^2$ ), wenn die einzelnen Zellen parallel geschaltet wurden. Als besonders ist bei dieser Studie noch zu erwähnen, dass die Autoren auf einen teuren Platin-Katalysator verzichtet und stattdessen günstigeres Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) verwendet haben.

Auf diese Art von Katalysator wird in Abschnitt 2.2.3 – Katalysatoren noch genauer eingegangen, nachdem im nächsten Kapitel die unterschiedlichen Materialien beschrieben werden, die für die Verwendung als Elektrode in MBZ in Frage kommen.

## 2.2 Elektrodenmaterialien

Neben den aufgeführten MBZ-Konfigurationen sind die erzielbaren Leistungsausbeuten der MBZ stark von den eingesetzten Elektrodenmaterialien abhängig. Die größte Herausforderung besteht darin, Materialien und Elektroden-Designs zu entwickeln, welche die Stromerzeugung und die Coulomb'sche Effizienz steigern, gleichzeitig aber auch günstig und widerstandsfähig genug sind, um in größerem Maßstab eingesetzt zu werden.

Die allgemeinen Anforderungen an Elektrodenmaterialien in MBZ sind in Tabelle 1 aufgeführt.

**Tabelle 1: Anforderungen an Elektrodenmaterialien in MBZ [LOGAN, 2008]**

<b>Anforderungen an Elektrodenmaterialien</b>
nicht toxisch für Mikroorganismen
hohe Leitfähigkeit
rostfrei
große spezifische Oberfläche [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]
hohe Porosität
geringe Investitionskosten
einfache Herstellung/Handhabung

### 2.2.1 Anodenmaterial

Da es sich bei der MBZ Technologie um einen Biofilm-basierten Prozess handelt, ähneln die aufgeführten Anforderungen bis auf eine einzige, nämlich die der Leitfähigkeit, exakt den Anforderungen an herkömmliches Biofilm-Trägermaterial.

Da die Elektronen bei der Oxidation des Substrates vom Ort Ihrer Freisetzung bis hin zum Sammelpunkt, also dem Kontakt zum Draht des äußeren Stromkreises, über bzw. durch das Anodenmaterial migrieren müssen, sorgt ein materialspezifischer Widerstand von wenigen

Ohm mehr schon für einen signifikanten Rückgang in der erzielbaren Leistungsdichte [LOGAN, 2008]. Daher ist es wichtig, Materialien zu benutzen, die eine besonders hohe Leitfähigkeit aufweisen, welche aber nicht korrodieren dürfen und zusätzlich eine Oberfläche besitzen, auf der sich die Bakterien gut anlagern können.

Aufgrund dieser Kombination aus Anforderungen kommen als Anodenmaterialien auf der einen Seite kohlenstoffhaltige Materialien und auf der anderen Seite Metalle wie Edelstahl, Titan oder Gold in Frage.

In den folgenden Ausführungen wird auf eine Angabe der erzielten Leistungsdichten verzichtet, da ein Vergleich alleine anhand der verwendeten Materialien nicht möglich ist, da die erreichbaren Leistungsausbeuten von der Gesamt-Konfiguration der MBZ inklusive des verwendeten Substrates, Größenordnung der MBZ, etc. abhängen.

Um im Rahmen dieser Studie zu bleiben, wird daher in Kapitel 2.3 – Leistungsausbeuten, ein kurzer Überblick über die höchsten, mit MBZ zurzeit erreichten Leistungsdichten gegeben und danach explizit auf die Studien eingegangen, die mit dieser vorliegenden Studie vergleichbar sind.

### 2.2.1.1 Kohlenstoffhaltige Anoden

Kohlenstoffhaltige Anoden sind die am meisten verwendeten Anoden in der MBZ Forschung, da sie eine gute Biokompatibilität und eine hohe Konduktivität aufweisen und zudem relativ kostengünstig sind [WEI et al., 2011]. Die am häufigsten beschriebenen Materialien dieser Kategorie sind Kohlenstoffpapier, Kohlenstoffgewebe, granuliert Aktivkohle (GAC), netzartig verschmolzener Kohlenstoff (reticulated vitrified carbon: RVC), Graphitplatten, Graphitstäbe, Graphitfilz, Graphitgranulat und Graphitfasern. Die jeweiligen Materialien unterscheiden sich sowohl in ihrer Leitfähigkeit, ihrer Porosität, ihrer spezifischen Oberfläche und in ihrer Konfiguration (flach, geschüttet, Bürste). Tabelle 2 fasst die wichtigsten Eigenschaften dieser Materialien zusammen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, wurden die meisten der aufgeführten Anodenmaterialien in der ersten Phase dieses Projektes bereits untersucht (bis auf GAC, RVC und Graphitfasern) [KLETKE et al., 2012]. Bei dieser Studie hat sich herausgestellt, dass sich von den fünf getesteten Materialien Graphitfilz am besten als Anodenmaterial eignet, da sich hiermit die höchsten Leistungsdichten erzielen ließen und es am einfachsten zu handhaben war.

**Tabelle 2: Spezifische Eigenschaften unterschiedlicher Anodenmaterialien**

Material	Widerstand	Porosität/spez. Oberfläche	Konfig.	Besonderheit	Quelle
----------	------------	----------------------------	---------	--------------	--------



<b>Kohlenstoffpapier</b>	0,8 $\Omega$ *cm	Mittel / n.a.*	flach	steif, spröde, leicht brüchig	KLETKE et al. (2012) LOGAN (2008)
<b>Kohlenstoffge- webe</b>	2,2 $\Omega$ *cm	Mittel / n.a.	flach	flexibel	KLETKE et al. (2012) LOGAN (2008)
<b>GAC</b>	0,8 $\Omega$ *cm	Sehr hoch /n.a.	geschüt- tet	Partikel müssen sich berühren	JIANG & LI (2009); JIANG et al. (2011)
<b>RVC</b>	0,005 $\Omega$ *cm	97% / n.a.	geschüt- tet	Partikel müssen sich berühren	HE et al (2005); HE et al. (2006)
<b>Graphitplatten/- stäbe</b>	0,2 $\Omega$ *cm	Gering / n.a.	flach	sehr stabil	KLETKE et al. (2012) DEWAN et al. (2008)
<b>Graphitfilz</b>	1,6 $\Omega$ *cm	Hoch / n.a.	flach	flexibel	KLETKE et al. (2012)
<b>Graphitgranulat</b>	0,5 – 1 $\Omega$ /Granula	Sehr hoch / 820 – 2700 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	geschüt- tet	Partikel müssen sich berühren	KLETKE et al. (2012) RABAEY et al. (2005,a)
<b>Graphitfasern</b>	0,00155 $\Omega$ *cm	95 – 98% / 4200 – 18200 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	Bürste	stabil	LOGAN et al. (2007)

\* n.a. = keine Angabe

Kohlenstoffgewebe eignet sich aufgrund seiner hohen Porosität und Flexibilität auch als Anodenmaterial, allerdings ist es zum einen erheblich teurer als Graphitfilz und zum anderen bietet das Graphitfilz dank seiner losen Webstruktur eine weitaus größere spezifische Oberfläche, was zu erhöhten Leistungsausbeuten führt [ZHANG et al, 2010; KLETKE et al., 2012].

Die Verwendung von Kohlenstoffpapier ist als kritisch anzusehen, da es leicht zerbrechlich und damit nur schwer zu handhaben ist [KLETKE et al., 2012].

Graphitplatten bzw. -stäbe weisen eine zu geringe Oberflächenporosität auf, so dass die Biofilmbildung erstens zu lange dauert und sich zweitens aufgrund der geringen spezifischen Oberfläche zu wenige Bakterien anlagern, was folglich in einer geringeren Stromproduktion resultiert [CHAUDURI & LOVLEY, 2003; KLETKE et al., 2012].

Zu den Materialien, die nur in geschütteter Art und Weise in upflow fixed bed Reaktoren verwendet werden können, wie GAC, RVC und Graphitgranulat ist zu sagen, dass sie eine hohe spezifische Oberfläche aufweisen, was vorteilhaft für das Bakterienwachstum ist. Die einzelnen Granula und Partikel haben auch einen geringen materialinternen Widerstand. Allerdings berühren sie sich aufgrund ihrer Form nur an einem sehr kleinen Anteil der Gesamtoberfläche, was dazu führt, dass der Widerstand des gesamten Anodenbetts wesentlich höher ist, als der der einzelnen Granula bzw. Partikel [LOGAN, 2008].

Um den Widerstand so gering wie möglich zu halten, müssen die Granula bzw. Partikel so eng wie möglich geschüttet werden, was dann im Langzeitbetrieb aber wiederum zu Problemen mit Verstopfungen führen kann [WEI et al., 2011]. In neueren Studien, welche Schüttbettanoden verwenden, werden mehrere Graphitstäbe, welche in das Anodenbett eingetaucht sind,

als Stromabnehmer eingesetzt, um den internen Widerstand weiter zu verringern [Jiang & LI, 2009; JIANG et al., 2011; KARRA et al. 2013, a].

KARRA et al. testeten in einer weiteren Studie außerdem ein ganz neues Anodenmaterial, nämlich Aktivkohle-Nanofasern (ACNF). Dieses neuartige Material wird durch Hitzebehandlung eines vorher elektrogewebenen Polyacrylonitril-Ausgangsstoffes und anschließende Dampf-Aktivierung hergestellt. Das Ergebnis ist ein sehr leichtes Flies aus Kohlenstoff-Nanofasern, welches sich hauptsächlich durch seine hohe spezifische Oberfläche auszeichnet. Der spezifische Widerstand ist mit  $5 \Omega/\text{cm}$  allerdings höher als der von allen anderen beschriebenen Anodenmaterialien (siehe Tabelle 2). In den Untersuchungen stellten die Autoren jedoch fest, dass sich mit den ACNF Anoden höhere Leistungsdichten erzielen ließen als mit Kohlenstoffgewebe-Anoden oder GAC-Anoden [KARRA et al., 2013, b].

Allerdings ist die Prozedur zur Herstellung dieses neuartigen Anodenmaterials für ein Up-Scaling womöglich noch zu aufwendig, so dass die beste Wahl des Anodenmaterials für MBZ im technischen bzw. halbertechnischen Maßstab aktuell die Graphitfaserbürste (GFB) darstellt [LOGAN et al., 2007].

Diese Art der Anode wurde zum ersten Mal von LOGAN et al. im Jahre 2007 präsentiert und bietet seither die Grundlage für eine Vielzahl an Studien, die sich mit der weiteren Optimierung dieser Anoden-Art auseinandersetzen.

Bei der GFB handelt es sich um einzelne, einheitlich lange Graphitfasern, welche in zwei ineinander verwundene, nicht korrosive und gut leitfähige Titan-Drähte eingesponnen werden. Aufgrund der hohen Porosität der Graphitfasern (95 – 98%) bietet die GFB von allen Anodenmaterialien die mit Abstand höchsten spezifischen Oberflächen, die den Bakterien zum Wachstum zur Verfügung stehen (siehe Tabelle 2). Die genaue spezifische Oberfläche hängt zum einen vom Durchmesser der Bürsten, als auch vom Volumen des MBZ-Reaktors ab [LOGAN, 2008]. Durch den zentralen Stromabnehmer in Form der Titan-Drähte im Zentrum weist die Bürste den geringsten Widerstand aller beschriebenen kohlenstoffhaltigen Anoden auf. Diese Vorteile gegenüber den anderen Materialien führen dazu, dass mit den GFBs höhere Leistungsdichten als mit den anderen beschriebenen Materialien erzielt werden und dass sich eine Vielzahl an Studien mit der weiterführenden Optimierung dieser Anoden beschäftigen, wie z.B. mit dem optimalen Faserdurchmesser [HE et al., 2011], der optimalen Faserlänge und -packung innerhalb der Bürste [LIU et al. 2013], der optimalen Dicke des Titan-Drahtes [LANAS & LOGAN, 2013] oder aber dem optimalen Durchmesser der Bürsten [LOGAN et al., 2007; LANAS et al., 2014].

### **2.2.1.2 Metall-Anoden**

Wie bereits erwähnt eignen sich die meisten Metalle trotz der höheren Leitfähigkeit nicht als Anodenmaterialien aufgrund der Voraussetzung, dass sie nicht korrosiv sein dürfen. Von da-

her kommen als Anodenmaterialien nur Edelstahl, Titan oder Gold in Frage. Ein weiterer Nachteil von Metallen ist außerdem die glatte Oberfläche, welche nur wenig Fläche für die Adhäsion eines Biofilms bietet. Aus diesem Grund werden Anoden rein aus Metall kaum in der MBZ Forschung benutzt, und es lassen sich nur wenige Veröffentlichungen zu diesem Thema finden.

DUMAS et al. untersuchten die Eigenschaften von Edelstahlanoden in marinen MBZ in zwei Studien und verglichen die erzielbaren Leistungen mit denen von Graphitanoden und fanden heraus, dass die Edelstahlanoden aufgrund ihrer geringen Oberflächenrauheit geringere Leistungsdichten erzeugten, als die Graphitanoden [DUMAS et al., 2007; DUMAS et al., 2008]. Wenn Edelstahl in Anoden verwendet wird, dann meistens wie bei Titan nur in Kombination mit kohlenstoffhaltigem Material als Stromabnehmer [MARDANPOUR et al., 2012].

Über die Verwendung einer puren Titan-Anode konnte lediglich eine einzige veröffentlichte Studie gefunden werden, in welcher Titan- mit Graphitanoden verglichen wurde. Die Wissenschaftler fanden heraus, dass mit einer unbehandelten Titananode ohne den Zusatz einer Platinschicht kein Strom erzeugt werden konnte, und dass die erzielbaren Leistungsdichten stark mit der Oberflächenrauheit der eingesetzten Materialien zusammenhängt [ter HEIJNE et al., 2008].

Als letztes als Anodenmaterial geeignetes Metall lässt sich Gold erwähnen, welches allerdings ebenfalls in nur sehr wenigen Publikationen untersucht wurde. Zwei Studien lassen sich finden, in denen die Stromproduktion durch Reinkulturen von *Geobacter sulfurreducens*, welche auf Gold- und auf Graphitelektroden wuchsen, erforscht wurden [CRITTENDEN et al., 2006; RICHTER et al., 2008]. Beide Forscherteams fanden heraus, dass mit Goldelektroden annähernd so viel Strom produziert werden kann wie mit Graphit-Anoden. Aufgrund des Goldpreises ist es jedoch nicht vorstellbar, dass diese Art der Anoden für den Betrieb in MBZ im halbertechnischen bzw. technischen Maßstab in Frage kommt.

### 2.2.1.3 Anodenmodifikation

Wie bereits mehrfach erwähnt, spielt die Oberflächenbeschaffenheit der Anode einen entscheidenden Faktor, wenn es um die Adhäsion von Bakterien und den Elektronentransport zwischen Bakterienzellen und der Anode geht. Da die Anode mit Einführung der GFB bezüglich Geometrie und Materialauswahl mittlerweile ein Optimum in der Entwicklung erreicht hat [LOGAN, 2008], beschäftigen sich neuere Studien vorzugsweise mit der Modifikation der Anode unter Benutzung unterschiedlicher Materialien, um die Leistungsdichten der MBZ weiter zu steigern.

Bei diesen Modifikationen kann es sich entweder um eine physikalische oder chemische Behandlung der gesamten Anode handeln oder um den Auftrag einer hoch leitfähigen oder elekt-

roaktiven Beschichtung. Diese Art der Modifikation wird in den letzten Jahren intensiv erforscht, und es gibt eine fast unüberschaubare Vielzahl an Veröffentlichungen, die sich mit diesem Thema beschäftigen, weshalb an dieser Stelle, um im Rahmen der Studie zu bleiben, nur eine kurze Übersicht über die bisherigen Möglichkeiten gegeben wird. Eine detaillierte Zusammenfassung dieser Thematik liefern mittlerweile mehrere Reviews [KUMAR et al., 2013; WEI et al., 2011].

Um 20 % erhöhte Leistungsdichten, welche durch eine vorherige Begasung des Kohlenstoffgewebes mit einem 5% Ammoniak-Gas in einem Helium-Trägergasstrom bei 700°C erzielt wurden, basieren z.B. auf der Steigerung der positiven Oberflächenladung des Anodenmaterials, was die Biofilmbildung fördert und somit auch die Inokulationsphase um 50% reduzierte [CHENG & LOGAN, 2007].

Eine andere Möglichkeit der Vorbehandlung der Anode, nämlich die Hitzebehandlung einer GFB für 30 Minuten bei 450°C nach einem Säurebad in Schwefelsäure, steigerte nicht nur die positive Oberflächenladung der Graphitfasern, sondern erhöhte zusätzlich auch die spezifische Oberfläche des Anodenmaterials, was letztendlich zu einer Leistungssteigerung von 34% führte [FENG et al., 2010].

Die elektrochemische Oxidation von Graphitfilz bei einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> für 12 Stunden hat bei den Untersuchungen von TANG et al. dazu geführt, dass die Anode 39,5% mehr Strom produziert hat als das unbehandelte Filz [TANG et al., 2011].

Die Autoren zeigten, dass diese Leistungssteigerung auf die Entstehung von Carboxyl-Gruppen auf der Elektrodenoberfläche zurückzuführen ist, welche aufgrund der starken Wasserstoffbrückenbindung, die sie mit den Peptidbindungen in den bakteriellen Cytochromen eingehen, den Elektronentransfer von den Bakterienzellen zur Anodenoberfläche unterstützen.

Neben der physikalischen und chemischen Behandlung der gesamten Anode kann die spezifische Oberfläche und die Leitfähigkeit des Materials auch durch das Aufbringen einer speziellen Beschichtung vergrößert bzw. gesteigert werden. Bei diesen Additiven handelt es sich entweder um Nano-Kohlenstoffröhrchen (CNTs), leitfähige Polymere oder um Mischungen aus beiden.

Die Steigerung der Leistungsdichten durch eine Beschichtung der Anoden mit CNTs oder CNT-Metall-Gemischen ist auf den erleichterten Elektronentransfer von den Bakterienzellen zur Anodenfläche zurückzuführen, was wiederum den internen Widerstand der Elektroden senkt [LIANG et al, 2011].

Extrem leitfähige Polymerbeschichtungen, wie z.B. Polyanilin (PANI) oder Polypyrrol, können die Stromerzeugung in MBZ aufgrund von drei wesentlichen Eigenschaften verbessern. Erstens wird die Anodenoberfläche erhöht, was die Anlagerung des Biofilms erleichtert, zweitens dienen sie als eine Art künstlicher chemischer Mediator, welcher auch die Bakterien befähigt, Elektronen zur Anode zu transferieren, die eigentlich nicht dazu in der Lage wären, und drittens

können die Elektronen durch die hohe Leitfähigkeit der Polymere leichter zum Stromabnehmer wandern als dies bei dem reinen Anodenmaterial der Fall wäre [LI et al., 2011].

Die neuesten Studien beschäftigen sich heutzutage mit der Kombination aus CNTs, leitfähigen Polymeren und metallischen Nanopartikeln in den Beschichtungen um die Leistungsdichten immer weiter zu steigern [GUO et al., 2012; WEN et al., 2013; WANG et al., 2014].

Trotz der vielversprechenden Ansätze dieser Studien und den Leistungssteigerungen die durch die Anoden-Modifikationen erreicht werden können, sind die Prozesse zur Herstellung der Beschichtungen bzw. zur Behandlung der Anoden sehr teuer und hochkompliziert [KUMAR et al., 2013]. Außerdem sind alle oben erwähnten Studien im Labormaßstab durchgeführt worden mit MBZ-Volumina von gerade einmal 14 – 28 mL bzw. Anodenflächen von 4,5 – 25 cm<sup>2</sup>, so dass die Modifikation von Anoden im halbtechnischen bzw. technischen Maßstab nicht einfach eins zu eins übertragbar ist. Die einzigen praktikablen Behandlungen von Anoden in der Größenordnung mehrerer hundert cm<sup>2</sup> sind die Hitzebehandlung mit anschließendem Säurebad [FENG et al., 2010] oder aber die elektrochemische Oxidation der Anode [TANG et al., 2011].

## 2.2.2 Kathodenmaterial

Für die Kathodenmaterialien gelten die gleichen Voraussetzungen wie für die Anoden (siehe Tabelle 2), weswegen alle bisher beschriebenen Materialien auch für Kathoden in Frage kommen. Der einzige Unterschied zwischen der Kathode und der Anode ist der, dass bei der Kathode auf einer Seite meistens ein Katalysator für die Sauerstoffreduktion aufgetragen wird (z.B. Platin), was jedoch nicht zwingend notwendig ist [KLETKE et al., 2012; LOGAN, 2008]. Das Design der Kathode und vor allem die Entwicklung neuer Katalysatoren ist heutzutage die wichtigste und größte Herausforderung, um die MBZ Technologie vom Labormaßstab in den halbtechnischen- bzw. technischen Maßstab zu übertragen, da die Leistung, die die MBZ erzeugen können, aktuell durch die Kathoden limitiert ist [CHENG & LOGAN, 2011; LOGAN, 2009]. Die Schwierigkeit beim Design einer MBZ-Kathode liegt darin, dass Elektronen, Protonen und Sauerstoff auf der Kathodenoberfläche in der sogenannten Drei-Phasen-Reaktionen (Kathodenoberfläche/Katalysator – Flüssigkeit/Substrat – Luft/Sauerstoff) zusammentreffen und reagieren müssen. Dabei muss sich der Katalysator auf einer leitfähigen Oberfläche befinden und den Elektronen und Protonen, welche aus unterschiedlichen Phasen stammen, gleichermaßen zugänglich sein.

Grundsätzlich gibt es drei unterschiedliche Arten von Kathoden – die Wasserkathode, die Luftp Kathode und die Biokathode.

Wie in Kapitel 2.1.1 bereits kurz erwähnt, wird eine Wasserkathode komplett in das Substrat eingetaucht und künstlich belüftet. Da die Löslichkeit von Sauerstoff bei 25 °C und 1bar in Wasser (8,11 mg/L) im Gegensatz zu der in Luft (260 mg/L) allerdings stark beschränkt ist,

sind auch die Leistungsausbeuten der Wasserkathoden dementsprechend limitiert [LOGAN, 2008]. Daher stellen die Luftkathoden, die auf einer Seite in direktem Kontakt mit dem Medium und auf der anderen Seite in direktem Kontakt mit der Umgebungsluft stehen, ein weitaus praktischeres Design für den MBZ Betrieb im halbtechnischen bzw. technischen Maßstab dar. Damit die Kathoden durch den hydrostatischen Druck innerhalb der Zelle kein Wasser durchsickern lassen, sind sie auf der der Umgebungsluft zugewandten Seite mit einer mehrlagigen hydrophoben Diffusionsschicht, meistens aus PTFE, behandelt.

CHENG et al. haben die optimale Dicke dieser Diffusionsschicht anhand der Leistungsausbeute, der Sauerstoffdiffusion und dem damit verbundenen CE Wert und anhand des Wasserverlustes untersucht [CHENG et al., 2006,a]. Diese Studie hat gezeigt, dass eine optimale Schichtdicke von vier Lagen PTFE existiert, bei der die Leistungsdichte und der CE-Wert maximal und der Wasserverlust durch die Kathode minimal sind. Auf der der Flüssigkeit zugewandten Seite wird der die Sauerstoffreduktion beschleunigende Katalysator (z.B. Platin) mithilfe eines Polymers als Bindemittel, wie z.B. Perfluorosulfonsäure (Nafion-Lösung), aufgetragen.

Neben der die Diffusionsschichten betreffenden Studie haben die zuletzt genannten Autoren auch eine Untersuchung zur Verwendung unterschiedlicher Bindemittel für den Auftrag des Katalysators veröffentlicht mit dem Ergebnis, dass sich Nafion-Lösung, wegen ihrer hohen Protonen-Leitfähigkeit und Sauerstoff-Permeabilität, als Bindemittel besser eignet als eine PTFE-Lösung [CHENG et al., 2006,b].

Die dritte Variante der MBZ-Kathode ist die sogenannte Biokathode, auf welcher Mikroorganismen als Biokatalysatoren die Elektronen vom Kathodenmaterial auf den terminalen Elektronenakzeptor übertragen. Dies muss dank der vielseitigen Stoffwechselwege der Bakterien nicht zwangsweise Sauerstoff sein, sondern es kann sich bei den Elektronenakzeptoren ebenfalls um Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Nitrat handeln [CLAUWAERT et al., 2007; HUANG et al. 2011]. Bei der Biokathode ist es, ebenso wie bei der Anode entscheidend, wie groß die spezifische Oberfläche des Materials ist, auf der sich die Mikroorganismen anlagern können. Geschüttete Materialien wie GAC oder Graphitgranulat bzw. Graphitbürsten würden sich zwar aufgrund der extrem großen spezifischen Oberfläche sehr gut für die Biofilm-Anlagerung eignen, allerdings ist es problematisch diese Materialien so zu verbauen, dass die Reaktoren wasserdicht bleiben (sofern Sauerstoff als Elektronenakzeptor genutzt werden soll) [WEI et al., 2011].

ZHANG et al. verglichen daher Graphitfilz, Kohlenstoffpapier und Edelstahlnetze als Biokathodenmaterial anhand der erzielten Leistungsdichten und CE-Werte. Sie fanden heraus, dass sich Graphitfilz von den drei untersuchten Materialien am besten als Biokathode eignet [ZHANG et al., 2012].

Die Biokathode stellt sicherlich einen der innovativsten Forschungsschwerpunkte im Bereich der MBZ-Technologie dar, da sie zum einen ganz ohne teure Katalysatoren auskommt und zum anderen neben der Kohlenstoff- auch noch zur Nährstoffelimination beiträgt. Allerdings ist die Forschung in diesem Bereich noch nicht weit genug fortgeschritten, um Leistungsdichten zu erzielen, die hoch genug wären, als dass Biokathoden für ein mögliches Up-Scaling in Frage kämen [HUANG et al. 2011].

Vielversprechender sind in dieser Hinsicht Materialien wie Kohlenstoffgewebe, welche mit neueren und günstigeren Katalysatoren beschichtet sind.

### 2.2.3 Katalysatoren

Das Problem bei MBZ, welche Sauerstoff als finalen Elektronenakzeptor benutzen, ist die hohe Aktivierungsenergie, welche überwunden werden muss, um Sauerstoff zu Wasser zu reduzieren. Dies ist der sogenannte Flaschenhals der MBZ-Technologie, da diese Reaktion die Leistung der gesamten Luftkathoden-MBZ limitiert [ZHAO et al., 2006]. Durch den Einsatz von Katalysatoren auf der Kathodenoberfläche kann diese Barriere der Aktivierungsenergie herabgesetzt und somit die Rate der Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction – ORR) gesteigert werden, was wiederum die Stromerzeugung erhöht, da mehr Elektronen an Sauerstoffmoleküle abgegeben werden können. Der wohl am häufigsten benutzte und effektivste Katalysator, um die Sauerstoffreduktion in der MBZ-Forschung zu beschleunigen, ist Platin, welches mit einer optimalen Beladung von  $0,5 \text{ mg/cm}^2$  auf die Kathodenoberfläche aufgetragen wird [CHENG et al., 2006,b; LOGAN, 2008; ZHAO et al., 2006].

Aufgrund der hohen Leistungsdichten, die mit Platin erreicht werden können, ist es sehr gut geeignet, um im Labormaßstab eingesetzt zu werden. Allerdings müssen, aufgrund des hohen Anschaffungspreises von Platin, neue, günstigere und leicht herstellbare Katalysatoren entwickelt werden, wenn es darum geht, die MBZ-Technologie in den halbtechnischen bzw. technischen Maßstab zu übertragen.

Als Alternative zu Platin wurden bisher verschiedene Übergangsmetalle oder Phtalocyanine (Pc), wie z.B. Kobalt tetramethylphenylporphyrin (CoTMPP), Eisen(II)-Phthalocyanin (FePc) oder Mangandioxid ( $\text{MnO}_2$ ) eingesetzt [CHENG et al., 2006,b; ZHANG et al., 2009; ZHAO et al., 2006]. Allerdings waren die erzielten Leistungsdichten immer signifikant geringer als bei platinbeladenen Kathoden. Bei den Phtalocyaninen handelt es sich um makrozyklische Komplexe, welche viele Stickstoffatome enthalten und eine sehr große Oberfläche aufweisen, auf der die katalytisch aktiven Partikel homogen verteilt sind [GHASEMI et al., 2013].

In neueren Studien werden aktuell metallische Nanopartikel mit Graphenoxid (GO) gemischt, was in Katalysatoren resultiert, mit denen annähernd die Leistungen erzielt werden können, wie mit platinbeladenen Kathoden. Ein Beispiel hierfür ist z.B. GO, welches mit eisen- und

stickstoffhaltigen funktionellen Gruppen modifiziert wurde [LI et al., 2012]. Mit diesem Katalysator wurden in Experimenten sogar doppelt so hohe Leistungsdichten als mit herkömmlichem Platinkatalysator erreicht. In einer anderen Studie wurden Mangandioxid-Nanoröhrchen mit GO gemischt und mit dieser Kombination konnten ebenfalls leicht höhere Leistungsdichten wie mit einem Platinkatalysator erreicht werden [KUMAR et al., 2014]. Eine weitere Veröffentlichung, die sich mit neuartigen Katalysatoren beschäftigt, in der jedoch kein GO verwendet wurde, untersuchte die katalytischen Eigenschaften von Kupfer-Phtalocyanin (CuPc) und Nickel-Nanopartikeln [GHASEMI et al., 2013]. Allerdings wurden nur mit dem CuPc-Katalysator annähernd die Leistungsdichten erreicht, die mit der Vergleichskathode, welche mit Platin beladen war, erreicht.

Auch wenn mit diesen neuartigen Katalysatoren mittlerweile gleich viel, wenn nicht noch mehr Strom erzeugt werden kann, so wurden wie in den meisten Studien, nur sehr kleine MBZ-Reaktoren (Anodenkammervolumen  $< 0,1$  L) betrieben, was bedeutet, dass nur sehr wenig darüber bekannt ist, ob sich diese Katalysatoren auch für den halbtechnischen bzw. technischen Maßstab eignen würden. Die einzige Studie, in der eine halbtechnische 10L MBZ Konfiguration mit einem  $\text{MnO}_2$ -Katalysator beschrieben ist, ist die oben bereits erwähnte Untersuchung von ZHUANG et al. (2012,a). Dieser MBZ-Stack war in der Lage, in den ersten 30 Betriebstagen ein LED-Leuchtband (3 Watt) zu betreiben. Allerdings nahm die Leistungsdichte nach dem dreißigsten Tag aufgrund von Alkalisierungs-Effekten des Katalysators und der Kathode um mehr als 60% ab (bis Tag 180). Ein weiteres Manko der neuen Katalysatoren ist die Tatsache, dass gerade für die Herstellung von Katalysatoren auf Graphenoxid-Basis komplexe Syntheseschritte bzw. spezielle Laborgeräte benötigt werden, welche nicht in jedem Labor vorhanden sind [YUAN et al., 2013].

Eine weitere Alternative zu Platin als Katalysator stellt auch die Verwendung von Aktivkohle dar.

Die Aktivkohle wird bei der Herstellung der Kathode mit verschiedenen Bindemitteln, wie z.B. PTFE, Nafion oder PVDF (Polyvinylidenfluorid), gemischt und anschließend direkt auf den Stromabnehmer (Edelstahlgewebe) aufgetragen. Es sind unterschiedliche Herangehensweisen publiziert wie die Aktivkohle/Diffusionsschicht auf das Edelstahlgewebe aufgetragen wird, z.B. durch Rollen [DONG et al., 2012], Pressen [HE et al., 2014] oder Phaseninversion [YANG et al., 2014 a,b]. Bei allen genannten Studien lagen die erreichten Leistungsdichten in dem Bereich, wie sie mit herkömmlichen Platin-Kathoden erreicht wurden. Allerdings finden sich in allen Publikationen Hinweise darauf, dass die Kathoden nicht ganz wasserdicht waren und bei Drücken von etwa 0,1 bar anfangen undicht zu werden [YANG et al., 2014 b]. Eine aktuelle Studie präsentiert daher eine Möglichkeit, sehr kostengünstige PVDF-Membranen selber herzustellen und als zusätzliche Diffusionsschicht einzusetzen, um somit Wasserdrücke bis



0,21bar zu widerstehen [YANG et al., 2015]. Der Vorteil an den Kathoden, welche PVDF-basierte Diffusionsschichten verwenden, ist der, dass man für die Herstellung auf das Brennen in einem Muffelofen verzichten kann und somit bereits bei der Herstellung Energie eingespart werden kann. Dass diese Art der Kathoden sich für scale-up Studien eignet, zeigt eine weitere Untersuchung, welche ein 90L-MBZ System beschreibt, welches mit Brauereiabwasser betrieben wird [DONG et al., 2015]. Auf diese Studie wird jedoch später in Kapitel 2.4.2 eingegangen.

## 2.3 Leistungsausbeute

Die maximalen Leistungsausbeuten, die mit MBZ erzielt werden können, hängen von einer Vielzahl an Faktoren ab – eingesetzte Materialien, Konfiguration und Größe des MBZ-Reaktors, eingesetztes Substrat, Art der Mikroorganismen, pH-Wert, Leitfähigkeit, externer Widerstand, etc.. Schwieriger Weise beeinflussen sich die einzelnen Faktoren auch noch untereinander, so dass ein direkter Vergleich der Leistungsausbeuten eigentlich nur zwischen zwei identischen MBZ-Reaktoren möglich ist, an denen maximal eine Eigenschaft abgeändert wurde.

### 2.3.1 Berechnungsgrundlagen

Grundsätzlich hängt die erzielbare Leistung einer MBZ von der elektromotorischen Kraft (EMK) (auch Zellpotential oder Zellspannung) ab. Dieses Zellpotential wird in Volt angegeben und ist von der Potentialdifferenz der Anoden- und der Kathodenreaktion abhängig:

$$E_{EMK} = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad [V] \quad (G2)$$

Die Reduktionspotentiale der Anode und Kathode hängen wiederum von den Reaktionen ab, welche an der jeweiligen Elektrode stattfinden.

Thermodynamisch betrachtet, wird für jede Reduktion und Oxidation ein eigenes Elektrodenpotential (E) berechnet:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} * \ln \frac{[Produkte]^a}{[Edukte]^b} \quad [V] \quad (G3)$$

Wobei:  $E^0$  = Standard-Potential gegen Standard-Wasserstoff-Elektrode [V]

R = universelle Gaskonstante [8,314 J/mol\*K]

T = Temperatur [K]

n = Anzahl übertragener Elektronen [-]

F = Faraday-Konstante [96.485 C/mol]

[Produkte] = Konzentration der reduzierten Spezies [mol/L]

[Edukte] = Konzentration der oxidierten Spezies [mol/L]

a = Vorfaktor der Reduktionsseite (Bsp.: 2 H<sub>2</sub>O)

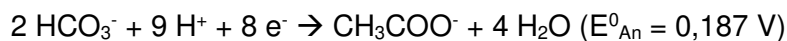
b = Vorfaktor der Oxidationsseite (Bsp.: 4 H<sup>+</sup>)

Laut IUPAC-Nomenklatur, werden alle Reaktionen in Richtung der chemischen Reduktion aufgestellt, so dass die Produkte immer die reduzierte Spezies und die Edukte die oxidierte Spezies darstellen (oxidierte Spezies + e<sup>-</sup> → reduzierte Spezies).

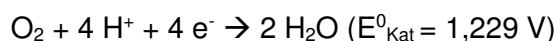
Die Standard-Potentiale für die verschiedenen Redox-Gleichungen können der allgemeinen Spannungsreihe entnommen werden, und somit können für alle Bedingungen die entsprechenden Reaktionspotentiale und daraus folgend auch das maximal mögliche Zellpotential der MBZ berechnet werden [MORTIMER & MÜLLER, 2006; S.361].

Als Beispiel wird folgend die theoretisch mögliche Zellspannung einer MBZ berechnet, welche unter Normalbedingungen (T = 298,15 K, p = 1 bar) und einem pH-Wert von 7 an der Anode Acetat oxidiert ([CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] = 16,9 mmol/L; [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] = 5 mmol/L). An der Kathode wird Luftsauerstoff (p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,21 bar) durch die bei der Acetat-Oxidation freiwerdenden Elektronen zu Wasser ([H<sub>2</sub>O] = 1 mol/L) reduziert.

- Anodenreaktion:



- Kathodenreaktion:



Durch Einsetzen der Konzentrationen in Gleichung 3 erhält man nun das Elektrodenpotential der Anode und der Kathode:

$$E_{\text{An}} = E^0_{\text{An}} - \frac{R * T}{8 * F} * \ln \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{HCO}_3^-]^2 * [\text{H}^+]^9}$$

$$E_{An} = 0,187V - \frac{8,314J}{mol * K} * 298,15K * \ln \frac{0,0169mol}{L}}{8 * \frac{96.485C}{mol} * \left(\frac{0,005mol}{L}\right)^2 * \left(\frac{10^{-7}mol}{L}\right)^9} = -0,3V$$

$$E_{Kat} = E_{Kat}^0 - \frac{R * T}{4 * F} * \ln \frac{[H_2O]^2}{[O_2] * [H^+]^4}$$

$$E_{Kat} = 1,229V - \frac{8,314J}{mol * K} * 298,15K * \ln \frac{\left(\frac{1mol}{L}\right)^2}{0,2bar * \left(\frac{10^{-7}mol}{L}\right)^4} = +0,8V$$

Subtrahiert man nun das Anoden- vom Kathodenpotential (G2) erhält man die resultierende theoretische Zellspannung (EMK) der MBZ:

$$E_{EMK} = E_{Kathode} - E_{Anode}$$

$$E_{EMK} = 0,8V - (-0,3V) = 1,1V$$

Die Zellspannung, welche eine MBZ tatsächlich erzeugt, hängt laut Ohm'schen Gesetzes zum einen vom externen Widerstand ( $R_{ext}$  [ $\Omega$ ]) und zum andern von der Stromstärke ( $I$  [ $A$ ]) ab:

$$E_{MBZ} = I * R_{ext} \quad [V] \quad (G4)$$

Die elektrische Leistung ( $P$ ) einer Gleichspannungsquelle kann wie folgt berechnet werden:

$$P = E_{MBZ} * I \quad [W] \quad (G5)$$

Da der Strom, der durch den externen Widerstand fließt, in der Regel nicht bekannt ist, sondern nur die Spannung gemessen wird, kann durch Umstellung von Gl. 4 nach  $I$  und anschließendem Einsetzen in Gl. 5 folgende Gleichung aufgestellt werden, welche es erlaubt, die elektrische Leistung der MBZ mit den beiden bekannten Größen  $R_{ext}$  und  $E_{MBZ}$  direkt zu berechnen:

$$P = \frac{E_{MBZ}^2}{R_{ext}} \quad [W] \quad (G6)$$

Da der absolute Wert der Leistung für einen Vergleich unterschiedlicher MBZ aber nicht ausreichend ist, wird die Leistung entweder auf die Anodenfläche ( $A_{\text{Anode}}$ ), die Kathodenfläche ( $A_{\text{Kathode}}$ ) oder aber auf das MBZ-Volumen ( $V_{\text{MBZ}}$ ) bezogen, wodurch die Leistung in eine Leistungsdichte umgewandelt wird (Leistung pro Fläche bzw. Volumen):

$$P = \frac{E_{\text{MBZ}}^2}{A_{\text{Anode}} * R_{\text{ext}}} \quad [\text{W/m}^2] \quad (\text{G7})$$

$$P = \frac{E_{\text{MBZ}}^2}{A_{\text{Kathode}} * R_{\text{ext}}} \quad [\text{W/m}^2] \quad (\text{G8})$$

$$P = \frac{E_{\text{MBZ}}^2}{V_{\text{MBZ}} * R_{\text{ext}}} \quad [\text{W/m}^3] \quad (\text{G9})$$

Je nachdem, welche Fragestellung beantwortet werden soll, kann die Leistung somit spezifisch normiert werden. Allerdings zeigt sich in der Literatur, dass diese Leistungsdichten auch nur begrenzte Vergleichbarkeit liefern, da sie wiederum stark konfigurationsabhängig sind. So werden kleine MBZ immer höhere Leistungsdichten erreichen als größere, da sich die erzielbaren Zellspannungen von kleinen und großen MBZ nicht wesentlich unterscheiden, diese aber durch viel kleinere Flächen oder Volumina dividiert werden. Somit ist ein Vergleich, wie effizient unterschiedliche MBZ arbeiten, mit diesen Werten nicht bzw. nur schwer begrenzt möglich.

Eine weitaus bessere Möglichkeit bietet die Berechnung der Energierückgewinnung (NER – Normalized Energy Recovery), welche angibt, wieviel elektrische Arbeit pro abgebauter Menge Substrat bzw. pro behandeltem Volumen Abwasser erzielt wurde [GE et al., 2014]. Für Systeme, die im Batch-Modus betrieben werden gilt:

$$NER_{\text{CSB}} = \frac{\bar{P} * t}{V_{\text{MBZ}} * \Delta\text{CSB}} \quad \left[ \frac{\text{kWh}_{\text{el}}}{\text{kg}_{\text{CSB,abb}}} \right] \quad (\text{G10})$$

$$NER_{\text{Vol}} = \frac{\bar{P} * t}{V_{\text{MBZ}}} \quad \left[ \frac{\text{kWh}_{\text{el}}}{\text{m}^3_{\text{behandelt}}} \right] \quad (\text{G11})$$

Wobei:  $\bar{P}$  = mittlere Leistung während eines Zyklus [W]

Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erwähnt und anhand der Beispielrechnung gezeigt, liegt die in MBZ maximal erreichbare Zellspannung (Leerlaufspannung = OCV - open circuit voltage) bei etwa 1,1 V, sofern Acetat als Substrat oxidiert wird [AELTERMAN et al., 2006].

Allerdings bewegen sich praktisch erreichte Zellspannungen im Bereich zwischen 0,3 – 0,7 V, je nach eingesetztem Material und Konfiguration [LOGAN, 2008]. Die verschiedenen Faktoren, die zu diesem Spannungsverlust führen, werden im folgenden Kapitel beleuchtet.

### 2.3.2 Spannungsverluste

Die Differenz, welche zwischen der anhand thermodynamischer Berechnungen theoretisch erreichbaren Zellspannung ( $E_{EMK}$ ) und der tatsächlich erreichten Zellspannung ( $E_{MBZ}$ ) vorliegt, wird als Überspannung bezeichnet. Diese Überspannung setzt sich aus den einzelnen Überspannungen der Anode und der Kathode (1 – 3) sowie aus den ohmschen Verlusten (4) des Systems zusammen. Die Überspannungen der Elektroden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

#### (1) **Aktivierungsverluste:**

Diese Spannungsverluste treten aufgrund der Aktivierungsenergie, welche für eine Reduktions- bzw. Oxidationsreaktion benötigt werden, während des Transfers von Elektronen von oder auf einen Stoff, der an der Elektrodenoberfläche reagiert, auf. Spannungsverluste dieser Art können durch die Vergrößerung der Elektrodenoberfläche, Verbesserung der Reaktionskatalyse oder durch Erhöhung der Betriebstemperatur gesenkt werden [LOGAN et al., 2006].

#### (2) **Metabolische Verluste:**

Bakterien transferieren Elektronen von einem Substrat mit niedrigem Potential (z.B. Acetat:

-0,296V) über die Elektronentransportkette auf einen finalen Elektronenakzeptor, wie z.B. Sauerstoff oder Nitrat und generieren hierbei Energie in Form von ATP und  $NADH^+$  für ihren Metabolismus. In MBZ stellt die Anode für die Bakterien den finalen Elektronenakzeptor dar, was bedeutet, dass je größer die Differenz zwischen dem Redoxpotential des Substrates und dem Anodenpotential ist, desto größer ist der Energiegewinn für die Bakterien aber desto geringer ist auch die maximal erreichbare MBZ Spannung. Um die Zellspannung zu maximieren, sollte das Anodenpotential deshalb so gering (negativ) wie möglich gehalten werden (normales Anodenpotential ca. - 0,2V) [LOGAN, 2009; LOGAN et al., 2006].

### (3) **Konzentrationsverluste / Konzentrationspolarisation**

Unter Konzentrationspolarisation versteht man den Effekt, dass der Stofftransport eines Stoffes zu oder von der Elektrode die Spannungsproduktion limitiert.

Bei der Anode handelt es sich hierbei entweder um den begrenzten Abtransport der oxidierten Form des Substrates von der Anode weg oder um eine ungenügende Versorgung mit der reduzierten Substratform zur Anode hin.

Dieser Effekt erhöht das Verhältnis zwischen oxidierten und reduzierten Substratmolekülen an der Anodenoberfläche, was zu einer Steigerung des Anodenpotentials führen kann, was sich dann wiederum negativ auf die erzielbare Spannung auswirkt (siehe „metabolische Verluste“). Bei der Kathode kann das gleiche passieren, nur dass hier das Kathodenpotential gesenkt wird [LOGAN et al., 2006].

### (4) **Ohm'sche Verluste:**

Die ohmschen Verluste bezeichnen allgemein den Widerstand, den Elektronen beim Fluss durch die Elektrodenmaterialien, durch Verbindungsstellen oder Kabel erfahren. Außerdem inkludieren die ohmschen Verluste auch den Widerstand, den die erzeugten Protonen beim diffundieren durch die PEM (sofern vorhanden) und das Substrat überwinden müssen. Ohm'sche Verluste können reduziert werden, indem hoch leitfähiges Elektrodenmaterial verwendet wird, der Elektrodenabstand reduziert wird, alle Kontaktstellen überprüft werden und die Leitfähigkeit der Substratlösung erhöht wird [LOGAN et al., 2006].

Diese vier Phänomene, welche die erreichbare Zellspannung beeinflussen und limitieren, können allgemein als interner Widerstand  $R_{int}$  zusammengefasst werden, so dass das Zellpotential letztendlich durch Gleichung 12 definiert werden kann:

$$E_{MBZ} = OCV - I * R_{int} \quad [V] \quad (G12)$$

Da es sich bei MBZ um Gleichspannungsquellen handelt, erreichen sie ihre maximale Leistung, wenn der externe Widerstand dem internen entspricht [ALBACH, 2011; CHENG et al., 2006,c].

## 2.3.3 Übersicht über bisher publizierte Leistungsdichten

Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren ist es eigentlich nicht möglich, unterschiedliche MBZ-Konfigurationen miteinander zu vergleichen. Um aber trotzdem einen kurzen Überblick über die höchsten, mit MBZ derzeitigen Leistungen zu geben, fasst Tabelle 3 die Studien zusammen, welche die bis dato leistungsstärksten MBZ beschreiben.

**Tabelle 3: Übersicht über die höchsten veröffentlichten MBZ-Leistungsdichten**

MBZ-Design	Vol. [L]	Anode	Substrat	Kathode	e <sup>-</sup> -Akzeptor	Max. LD [W/m <sup>3</sup> ]	Quelle
CEA*-MBZ	0,03	Kohlenstoff-gewebe	Acetat	Kohlenstoff-gewebe/Platin	Sauerstoff	2078	FAN et al. (2012)
CEA*-MBZ	0,0025	Kohlenstoff-gewebe	Acetat	Kohlenstoff-gewebe/Platin	Sauerstoff	1550	FAN et al. (2007)
TC**-MBZ	0,156	Graphitfilz	Acetat	Graphitgranulat	K <sub>3</sub> Fe(CN) <sub>6</sub>	386	AELTERMAN et al. (2008)
SC***-MBZ	5	Titanplatten	Acetat	Titanplatten	Eisen(III)	200	TER HEIJNE et al. (2011)
MBZ-Stack	20	Titanplatten	Acetat	Titanplatten	Sauerstoff	144	DEKKER et al. (2009)

\*CEA: cloth electrode assembly; \*\*TC: two-chamber; \*\*\*SC: single-chamber

Beim Blick auf Tabelle 3 fällt auf, dass alle Studien, welche diese hohen Leistungsdichten erzielt haben, Acetat als Substrat verwendet haben. Die Vorteile von Acetat sind zum einen die hohen Leistungsdichten und zum anderen der hohe CE-Wert, der mit diesem Substrat erreichbar ist [CHAE et al., 2009]. Im Hinblick auf das vorliegende Projekt können diese aufgeführten Studien aufgrund des verwendeten Monosubstrats allerdings nicht als Vergleichsbasis hinzugezogen werden. Da sich diese Studie mit dem praxisnahen Einsatz der MBZ-Technologie auf kommunalen Kläranlagen beschäftigt, können für einen sinnvollen Vergleich nur MBZ-Studien als Referenz dienen, welche reales kommunales bzw. häusliches Abwasser als Substrat einsetzen, das in der chemischen Zusammensetzung dem Abwasser im Zufluss der Kläranlage Bottrop ähnelt (CSB = 100 - 200 mg/L). Daher fasst Tabelle 4 all die Studien zusammen, welche diese Bedingungen halbwegs erfüllen. Wenn man sich die Werte für die Leistungsdichten aus beiden Tabellen anschaut, wird auf den ersten Blick deutlich, dass die erzielten Leistungsdichten mit Acetat als Substrat um mindestens eine 10er Potenz höher liegen, als diejenigen, welche mit kommunalem Abwasser erreicht werden. Dies liegt an verschiedenen Faktoren, wie z.B. an der limitierten Leitfähigkeit von realem Abwasser, der komplexen Substratzusammensetzung, dem relativ geringen CSB-Gehalt als auch an der Präsenz anderer Bakterien [AHN & LOGAN, 2010; YU et al., 2012].

Ein anderes Phänomen fällt auf, wenn man sich die volumetrischen Leistungsdichten in Tabelle 3 und Tabelle 4 betrachtet. Je größer das Volumen der eingesetzten MBZ, desto geringer wird die Leistung, die pro Liter Reaktorvolumen erreicht wird. Dieser Effekt wird im kommenden Kapitel genauer betrachtet und erklärt.

**Tabelle 4: MBZ-Studien, in denen reales Abwasser als Substrat verwendet wurde**

MBZ-Design	Vol. [L]	Anode	Substrat (CSB-Konz.) [mg/L]	Kathode/ Katalysator	Max. LD [mW/m <sup>2</sup> <sub>An</sub> ]	Max. LD [W/m <sup>3</sup> ]	Quelle
SC* (Multi-Anode)	5,7	Graphitfilz	Ablauf Vorklä- rung (108)	Kohlenstoff- gewebe/ Pt	149	n.a.***	YU et al. (2012)
Röhre	2	GFB**	Ablauf Vorklä- rung (10 - 290)	Kohlenstoff- gewebe/ Pt	n.a.	0,37	ZHANG et al. (2013)
SC (Multi-Anode)	0,13	GFB	Ablauf Vorklä- rung (232)	Kohlenstoff- gewebe/ Pt	120	3,3	AHN & LO- GAN (2013)
SC	0,052	Kohlen- stoff-papier	Kommunales Abwasser (300)	Kohlenstoff- gewebe/ Pt	103	5,772	YOU et al. (2006)
SC	0,028	GFB	Ablauf Vorklä- rung (440 - 490)	Kohlenstoff- gewebe/ Pt	301	9,16	AHN & LO- GAN (2010)
SC	0,014	GFB	Ablauf Vorklä- rung (390)	Aktivkohle / kein Kataly- sator	230	n.a.	HAYS et al. (2011)

\*SC: single-chamber; \*\*GFB: Graphite fiber brush; \*\*\*n.a.: keine Angabe

## 2.4 Up-Scaling

Der Großteil der MBZ-Forschung findet auch heutzutage noch im Labormaßstab statt, also in Reaktoren mit Volumina von meistens nur wenigen mL. Um die MBZ-Technologie jedoch eines Tages als geeignete und effiziente Komponente mit in den Abwasserreinigungsprozess auf kommunalen Kläranlagen zu integrieren, ist es unumgänglich, größere Reaktoren zu bauen, um zu untersuchen, welche Faktoren beachtet werden müssen, damit die Leistungen, die im kleinen Format mittlerweile erreicht werden können, auch auf den halbtechnischen bzw. technischen Maßstab übertragen werden können. Außerdem sind MBZ-Anlagen im Technikumsmaßstab notwendig, um zu testen, wie gut welche Materialien geeignet sind und wie sie sich über längere Zeit unter wechselnden Bedingungen (Abwasserzusammensetzung, Temperatur) verhalten.



### 2.4.1 Skaleneffekte

Bei den wenigen Studien, die bis jetzt zum Thema Up-Scaling von MBZ-Reaktoren veröffentlicht worden sind, lässt sich immer eine Gemeinsamkeit feststellen - die erzielten Leistungsdichten nehmen mit zunehmender Reaktorgröße ab.

Dieses Phänomen liegt hauptsächlich in dem internen Widerstand der MBZ-Reaktoren begründet, welcher sich aus den vier in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Einflussgrößen zusammensetzt, und welcher mit zunehmender Reaktor- bzw. Elektrodengröße zunimmt [OLIVEIRA et al., 2013]. Entgegen der Erwartung, dass die Vergrößerung der Elektroden auch zu einer Steigerung der Leistungsdichten führt, verhält es sich in der Realität genau umgekehrt (vgl. Kapitel 2.3.1, G7 – G9). DEWAN et al. (2008) fanden heraus, dass die Leistungsdichten mit zunehmender Elektrodengröße abnahmen und dass sie proportional zum Logarithmus der Elektrodenfläche sind.

Ein wichtiger Faktor, welcher den internen Widerstand beeinflusst, ist der Abstand, der zwischen der Anode und der Kathode besteht. In mehreren Studien wurde unabhängig voneinander und unter unterschiedlichen Bedingungen festgestellt, dass je näher die beiden Elektroden beieinander liegen, desto größer sind die erzielbaren Leistungsdichten, da die Elektronen und Protonen kürzere Distanzen zurücklegen müssen [CHENG & LOGAN, 2011; LANAS et al., 2014; LIU et al., 2008]. Wird der Abstand jedoch zu gering, dann hat dies aufgrund der Sauerstoffdiffusion negative Auswirkungen auf den CE-Wert und die Stromerzeugung [CHENG et al., 2006,c]. Allerdings ist dieser Effekt viel stärker bei flachen Elektroden, so wie Kohlenstoffgewebe oder Graphitfilz, als bei dreidimensionalen Anoden (z.B. GFB) [AHN et al., 2014]. LANAS & LOGAN (2013) haben außerdem festgestellt, dass es wichtig ist, dass die gesamte Kathodenoberfläche durch die Anode abgedeckt wird.

Eine weitere Möglichkeit, um den internen Widerstand der gesamten MBZ-Konfiguration bei steigenden Elektrodengrößen zu senken, sind mehrere Stromabnehmer pro Anode bzw. Kathode zu benutzen. Somit müssen die generierten Elektronen kürzere Distanzen über die Elektrodenoberfläche migrieren.

CHENG et al. (2014) fanden anhand Experimenten mit einer 13 L-Einkammer-MBZ heraus, dass ca. 47% der Leistungsverluste beim Up-Scaling alleine durch schlechte und unzureichende Stromabnahme an einer Graphitfilzanode entstehen, und dass diese Verluste durch mehrere Stromabnehmer (Kabel) deutlich reduziert werden können.

Ein ähnlicher Ansatz zur Umgehung des Problems steigender Elektrodengrößen ist die Nutzung mehrerer Elektroden in einer MBZ, sogenannte Multielektroden-MBZ. Hierzu lassen sich mehrere Studien im Labormaßstab finden, welche mehrere GFB zusammen mit einer Kathode verwenden [AHN & LOGAN, 2013; AHN et al., 2014; LANAS & LOGAN, 2013; LANAS et al.,

2014], aber nur wenige Veröffentlichungen benutzen Multielektroden-MBZ im größeren Maßstab. In einer Scale-Up Studie untersuchten die Autoren eine 20L MBZ mit GAC-Bett-Anode über einen Zeitraum von 15 Wochen. In das GAC-Bett waren 12 Graphitstäbe eingelassen, welche jeweils über einen eigenen externen Widerstand mit einer Kohlenstoffgewebeskathode verbunden waren [JIANG et al., 2011].

Im Vergleich zu einer gleich großen MBZ mit nur einem Elektrodenpaar konnte die Leistungsausbeute durch 12 Elektrodenpaare um das 12fache gesteigert werden. Einzig der große Elektrodenabstand von 15cm führte zu einem internen Widerstand von  $130 \Omega$  und somit nur zu einer maximalen volumetrischen Leistungsdichte von  $0,9 \text{ W/m}^3$  (je Elektrodenpaar,  $\text{CSB}_{\text{feed, NaAc}} = 1000 \text{ mg/L}$ ). Außerdem fiel die Leistungsdichte nach 6 Wochen aufgrund von erhöhten Kalziumcarbonat-Ablagerungen ( $\text{CaCO}_3$ ) auf der Kathode steil ab. Die Autoren erklärten das Auftreten von hauptsächlich anorganischem Fouling dadurch, dass aufgrund des Protonenverbrauchs bei der Sauerstoffreduktion der pH Wert direkt an der Kathodenoberfläche angehoben wird, was dann zur Bildung von unlöslichem  $\text{CaCO}_3$  führte. Ein ähnlicher Effekt ist auch in der in Kapitel 2.1.4 bereits erwähnten Scale-Up Studie von ZHUANG et al. (2012,a) dokumentiert, welcher ein MBZ-Stack mit einem Gesamtvolumen von 10L über 180 Tage untersuchte.

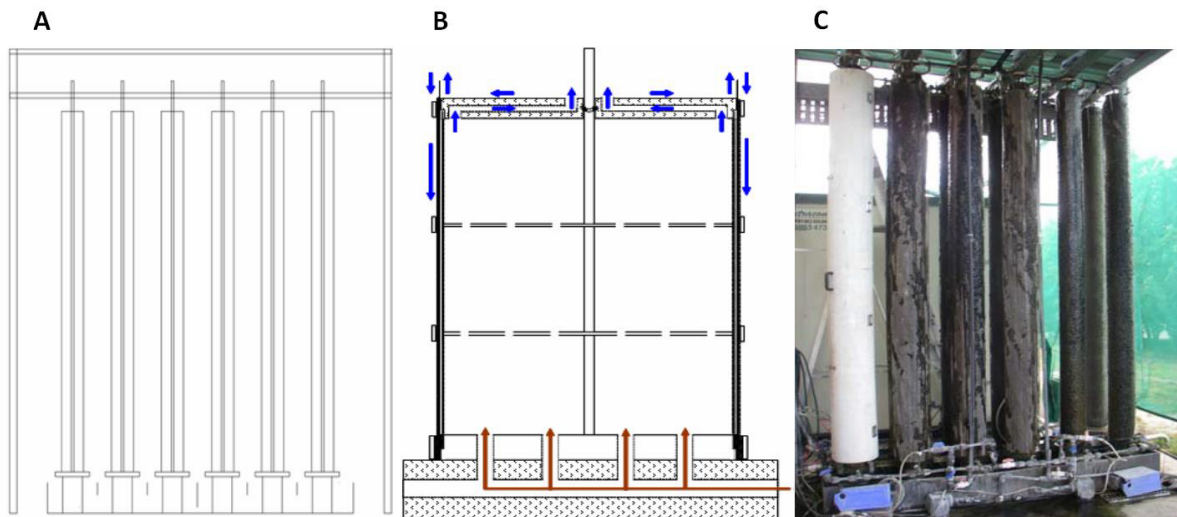
## 2.4.2 MBZ-Studien im Technikumsmaßstab

Bis heute gibt es lediglich drei MBZ-Anlagen, welche ein Gesamtvolumen im  $\text{m}^3$ -Maßstab aufweisen. Zu diesen drei Anlagen lässt sich allerdings nur eine einzige offiziell veröffentlichte Studie finden.

Die erste MBZ-Pilotanlage wurde im Jahr 2008 an der Fosters Brauerei in Yatala, Queensland (Australien) unter der Leitung von Jürg Keller und Korneel Rabaey (Advanced Water Management Center, University of Queensland) aufgebaut und basiert auf einem Röhren-Design. Der gesamte Reaktor besteht aus 12 Modulen, welche jeweils 3m hoch sind (Durchmesser 0,18m) und hat ein Gesamtvolumen von etwa  $1 \text{ m}^3$ . Jedes Modul besteht aus einer innenliegenden Kohlefaserbürsten-Anode, die sich in einer PVC-Röhre befindet, auf deren Außenseite sich die GFB-Kathoden befinden. Die Röhren werden kontinuierlich von unten durchströmt (rot, Abbildung 4) und das Abwasser fließt auf der Außenseite über die Kathoden nach unten (blau, Abbildung 4), wo es teilweise mit dem Anodenzufluss gemischt wird, um den pH-Wert im neutralen Bereich zu stabilisieren (notwendig wegen pH-Wert des Brauereiabwassers von 4,5).

Die Leistungsausbeuten dieser MBZ-Pilotanlage wurden nie offiziell veröffentlicht, allerdings lässt sich eine Präsentation zur Eröffnung der Anlage auf der Internetseite [www.microbial-fuelcell.org](http://www.microbial-fuelcell.org) finden, in der eine Leistungsdichte von  $500 \text{ mW/m}^2$  bzw.  $8,5 \text{ W/m}^3$  angegeben ist [RABAEY & KELLER, 2008].

Die zweite MBZ-Anlage im halbtechnischen Maßstab soll laut einem Artikel von LOGAN (2010) von Wissenschaftlern der Universität Connecticut in den USA betrieben werden. Dieser Reaktor soll auf dem Design von JIANG & LI (2009) aufgebaut sein und eine Graphitgranulanode und Kohlenstoffgewebeskathoden mit Platinkatalysator enthalten. Allerdings sind dies auch die einzigen Informationen, die über diese Anlage auffindbar sind.



**Abbildung 4: MBZ-Anlage im Technikumsmaßstab an der Fosters Brauerei in Yatala, Queensland (Australien). A: Schematischer Aufbau; B: Betriebsweise der einzelnen Module; C: Bild der Anlage [RABAEY & KELLER, 2008]**

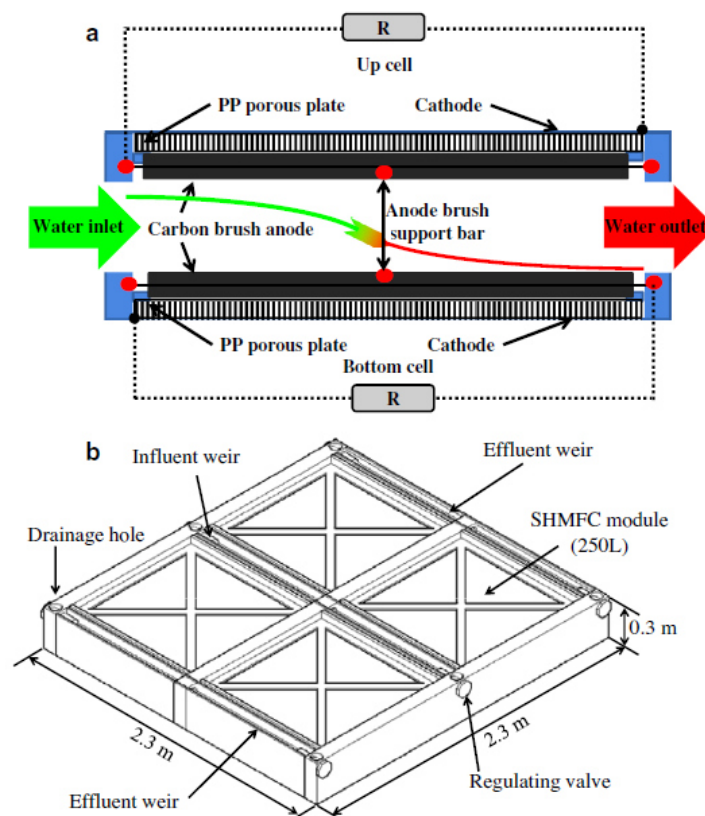
In Tabelle 5 sind die bisher veröffentlichten MBZ-Studien aufgeführt, welche MBZ-Systemen im Liter-Maßstab beschreiben.

**Tabelle 5: Veröffentlichte Studien mit MBZ im Liter-Maßstab**

MBZ-Design	Vol. [L]	Anode	Substrat (CSB-Konz.) [mg/L]	Kathode/Katalysator	Max. LD [ $\text{mW}/\text{m}^2_{\text{Kat}}$ ]	Max. LD [ $\text{W}/\text{m}^3$ ]	Quelle
SC* (Multi-elektroden)	250	64x GFB	Häusliches Abwasser (333)	2x Kohlenstoffgewebe/Pt	47	0,46	FENG et al. (2014)
SC (Multi-Module)	90	5 Module a' 12 GFB	Brauerei-Abwasser (3317)	10 x Edelstahl/Aktivkohle	171	0,14	DONG et al. (2015)
SC (Multi-elektrode)	16	GAC + 12x Graphitstab	Ablauf Vorklä- rung (100 – 500)	12x Kohlenstoffgewebe/Pt	213	n.a.	JIANG et al. (2011)
SC (Multi-elektrode)	5,7	6x Graphitfilz	Ablauf Vorklä- rung (108)	6x Kohlenstoffgewebe/Pt	149	n.a.	YU et al. (2012)

Eine aktuelle MBZ-Konfiguration im Technikumsmaßstab, welche am Harbin Institute of Technology in China betrieben wird, wurde Anfang 2014 in einer Studie von FENG et al. (2014) veröffentlicht. Diese Konfiguration besteht aus einzelnen MBZ-Modulen mit einem Volumen von jeweils 250 L (0,25 x 1 x 1 m; siehe Abbildung 5b).

Jeweils vier dieser Einzelmodule können zu einem Element (Quadrupol) kombiniert werden, und diese Elemente mit je 1 m<sup>3</sup> können dann wiederum noch gestapelt werden. Ein Quadrupol kann entweder als Einheit betrieben werden oder aber als vier unabhängig voneinander arbeitende MBZ. Jedes MBZ-Modul besteht aus insgesamt 64 GFB und zwei 1 m<sup>2</sup> Kohlenstoffgewebekathoden mit Platinkatalysator. Diese MBZ wird kontinuierlich horizontal in einer Propfenströmung durchflossen, wobei der Wassereinlass 2 cm über dem Wasserauslass auf der gegenüberliegenden Seite liegt, so dass das Wasser allein durch Gravitation abfließen kann. Diese MBZ-Konfiguration wurde über 130 Tage mit häuslichem Abwasser betrieben und untersucht.



**Abbildung 5: Schematischer Aufbau des MBZ-Stacks. (a) Seitenansicht eines einzelnen 250L MBZ-Moduls; (b) Kombination aus vier MBZ-Modulen zu einem Quadrupol (1m<sup>3</sup>) [FENG et al., 2014]**

In dieser Zeit betrug die CSB-Konzentration des Abwassers 200 – 300 mg/L, und es wurde eine durchschnittliche CSB-Elimination von 78% erreicht. Auch wenn dies die erste offizielle

Veröffentlichung überhaupt ist, die eine so große MBZ-Konfiguration beschreibt, so ist die erreichte Leistungsdichte von  $0,47 \text{ W/m}^3$  trotz teurem Platinkatalysator (welcher rund 51% des Gesamtpreises ausmachte) und sehr kleinem internen Widerstand von gerade einmal  $2 \Omega$  um ein Vielfaches geringer als bei Studien im Labormaßstab (siehe Tabelle 3).

Dies liegt wahrscheinlich auch daran, dass lediglich ein durchschnittlicher CE-Wert von 7% erreicht wurde.

Das zweitgrößte MBZ-System, über das offiziell publiziert wurde, ist ein 90L-MBZ System, welches aus fünf tauchbaren MBZ-Modulen besteht und welches mit Brauereiabwasser betrieben wurde [DONG et al., 2015]. Jedes dieser Module besitzt zwei  $600\text{cm}^2$  Edelstahl-Aktivkohle Kathoden welche jeweils mit sechs parallel geschalteten GFB über einen externen Widerstand verbunden sind. Die Ausgangsspannung der einzelnen Module wird über Schaltkreise von Kondensatoren, welche abwechselnd parallel auf- und in Reihe entladen werden, auf  $4,2 \text{ V}$  gehoben. Mit diesem System konnte das erste Mal gezeigt werden, dass ein energieautarker Betrieb möglich ist, da die Zulaufpumpe komplett über den selbst erzeugten Strom versorgt wurde.

Diese wenigen Beispiele von wirklich großen MBZ-Anlagen zeigen, dass es bis heute noch nicht gelungen ist, die Erkenntnisse, die im Labormaßstab gewonnen wurden, praktikabel in den technischen Maßstab zu übertragen. Allerdings lassen sich, wie in den letzten zwei Kapiteln gezeigt, immer mehr Studien finden, die sich mit MBZ-Konfigurationen beschäftigen, welche in den halbtechnischen Maßstab, also im Bereich mehrerer Liter, einzuordnen sind.

### 3 Material und Methoden

Die im Folgenden beschriebenen Versuche im Labormaßstab wurden auf der Versuchsanlage Ölbachtal des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt. Die ersten Versuche mit dem 10L-MBZ Prototyp fanden ebenfalls auf dieser Versuchsanlage statt. Der anschließende praxisnahe Betrieb der Pilotanlage fand in einer Versuchshalle, welche zwischen der Vorklärung und dem Belebungsbecken der Kläranlage Bottrop (EGLV) liegt, statt.

#### 3.1 Laborversuche

Die Versuchsreihen zur weiteren Optimierung der Einkammer-MBZ Konfiguration wurden alle in einem auf 21 °C klimatisierten Labor auf der Versuchsanlage Ölbachtal im Batch-Modus durchgeführt. Als Substrat wurde „synthetisches Abwasser 1“ nach DIN EN ISO 11733 (OECD-Medium) verwendet, welches je nach Versuchsreihe unterschiedlich hoch konzentriert wurde. Die genaue Zusammensetzung des Abwassers ist in Tabelle 6 aufgelistet.

**Tabelle 6: Zusammensetzung synthetisches Abwasser 1 nach DIN EN ISO 11733**

Inhaltsstoff	Konzentration
Pepton	160 mg/L
Fleischextrakt	110 mg/L
Harnstoff	30 mg/L
Wasserfreies Dikaliumhydrogenphosphat ( $K_2HPO_4$ )	28 mg/L
Natriumchlorid (NaCl)	7 mg/L
Calciumchlorid-Dihydrat ( $CaCl_2 \cdot 2 H_2O$ )	4 mg/L
Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ )	2 mg/L

Der Zu- und Ablauf jeder Zelle wurde mit einem Handmessgerät Multi 3420 (Fa. WTW GmbH, Weilheim, DE) auf pH (SenTix940), Leitfähigkeit (TetraCon925) und Temperatur untersucht, und anschließend wurde die CSB-Konzentration (homogenisiert) mittels Küvettentest (LCI 400, Fa. Hach, Düsseldorf, DE) analysiert.

### 3.1.1 Aufbau der verwendeten Einkammer-MBZ

Die eingesetzten MBZ-Reaktoren ähneln in Ihrem Aufbau denen aus der ersten Phase des Projektes [siehe KLETKE et al., 2012] und bestehen aus einem PVC-Kern mit einem Füllvolumen von 300mL (10x10x3cm). In diesem Innenstück wurden die Anoden mittig befestigt. An die Außenseite des Kernelements wurden die 5mm starken Kathodenhalterungen aus Plexiglas angeschraubt. Die unterschiedlichen Kathoden wurden zwischen jeweils zwei der Kathodenhalter geklemmt. Dieser grundsätzliche Aufbau war in allen Versuchen gleichbleibend und variierte lediglich durch den Einsatz unterschiedlicher Anoden und Kathoden. Alle Versuche wurden mit jeweils drei MBZ mit einer Kathode und drei MBZ mit zwei Kathoden durchgeführt. Bei den MBZ mit zwei Kathoden befand sich auf jeder Seite des Kernstückes eine Kathode, welche mit einem Kupferdraht parallel verbunden wurden. Durch die Bohrungen der Kathodenhalter resultierte das finale Volumen der Einzelkathoden-MBZ zu 320mL und das der Doppelkathoden-MBZ zu 340mL. Eine der verwendeten 300mL-MBZ ist auf dem Foto in Abbildung 6 dargestellt.

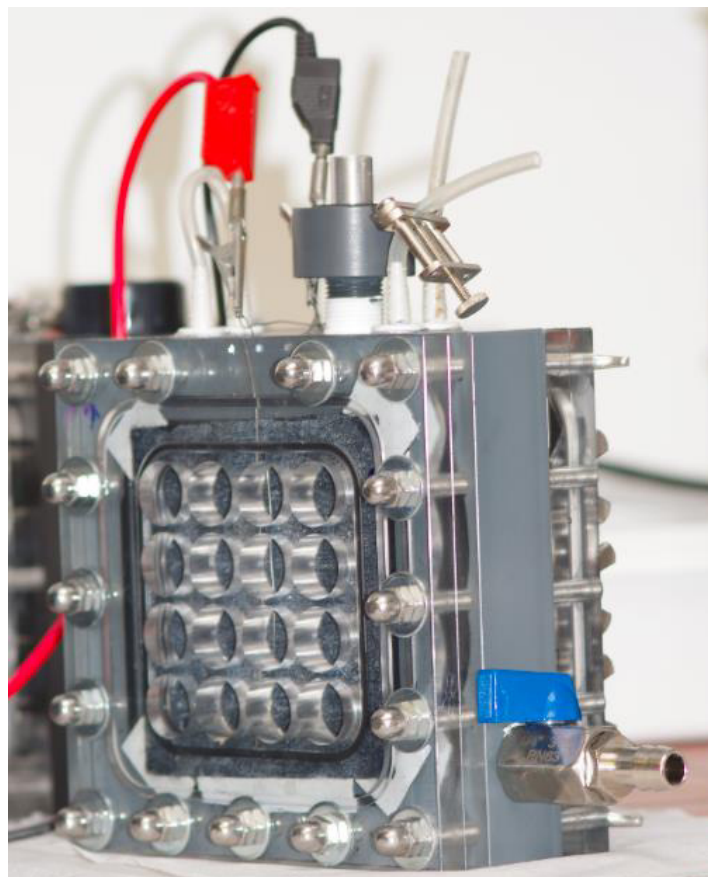


Abbildung 6: Foto einer der verwendeten 300mL MBZ mit zwei Kathoden

Die Zellspannung wurde kontinuierlich am externen Widerstand (Widerstandskaskade RBox01, Fa. Voltcraft, Wollerau, CH) abgegriffen, über einen Millivolt-Messumformer (JumpFlex 857-819, Fa. WAGO, Minden, DE) in 4-20 mA Normsignale umgewandelt, an eine Schnittstelle (I/O-System 750, Fa. WAGO, Minden, DE) weitergeleitet und von hier aus auf dem PC über das Prozessleitsystem InTouch (Fa. Wonderware, München, DE) aufgezeichnet. Um die Elektrodenpotentiale der Anode und Kathode zu untersuchen wurden Ag/AgCl-Referenzelektroden (gesättigte KCl-Lösung, +197 mV vs. SHE, SE11, Fa. Sensortechnik Meinsberg, Waldheim, DE) verwendet. Die Signale der Elektrodenpotentiale wurden, wie die Zellspannung, mit einem mV-Umformer (JumpFlex 857-402, Fa. WAGO, Minden, DE) umgewandelt und weiterverarbeitet.

### 3.1.2 Verwendete Anoden

In den Laborversuchen wurden zwei verschiedene Anodenmaterialien auf ihre Leistungsausbeuten in den MBZ hin untersucht. Zum einen wurden die MBZ, wie bereits in Phase 1, mit einer Graphitfilz-Anode (8x8x1,2cm, Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe, DE) und zum anderen mit zwei GFB (Fa. The Mill-Rose Company, Ohio, USA) ausgestattet (siehe Abbildung 7). Im Falle der GFB wurden pro Zelle zwei Anoden verwendet, um möglichst viel der Kathodenfläche abzudecken [LANAS & LOGAN, 2013].

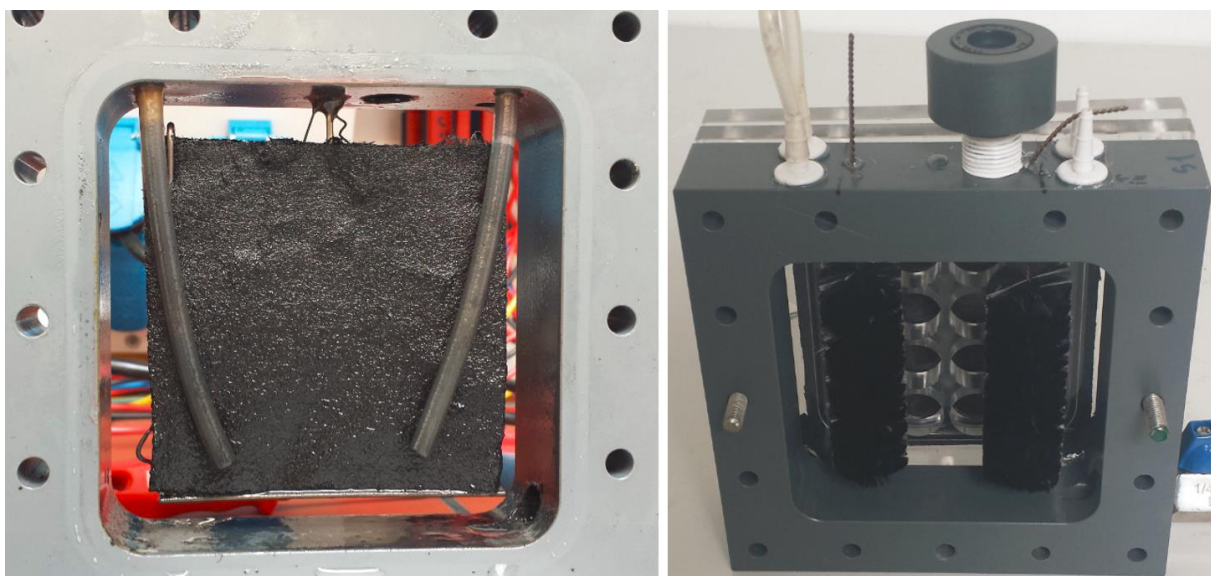


Abbildung 7: MBZ mit Graphitfilz- (links) und Graphitfaserbürsten-Anode(n) (rechts)



Zur Stromabgabe an die Kathoden wurde zunächst ein einzelner Tantal-Draht (Fa. Alfa Aesar, Karlsruhe, DE) benutzt, welcher jedoch in den späteren Versuchsreihen durch ein Edelmetallgewebe, welches die gesamte Oberfläche der Kathoden bedeckt, ersetzt wurde.

Die Graphitfaserbürsten 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 Oberfläche der Graphitfilz-Anode betrug 163,84 cm<sup>2</sup> ( $A = 2 * l * h + 4 * l * b$ ), und die Zylinder-äquivalente Oberfläche der zwei Bürsten pro Zelle lag bei 145,3 cm<sup>2</sup> ( $A = 2 * (2\pi r^2 + 2\pi r h)$ ). Die theoretische Oberfläche aller Fasern der Bürsten pro Zelle kann bei 400.000 Fasern (d=7,2µm) pro Inch (2,54cm) zu 1,386m<sup>2</sup> berechnet werden.

### 3.1.3 Verwendete Kathoden / Katalysatoren

Ein weiterer Schwerpunkt der Laboruntersuchungen war die Erprobung unterschiedlicher Kathoden bzw. Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion. Es wurden Versuchsreihen mit Platin, Mangandioxid und mit Aktivkohle durchgeführt.

Die Kathoden bei den Versuchen mit Platin und Mangandioxid bestanden aus Kohlenstoffgewebe (CC-G—5N, 30% PTFE, 10x10cm, Fa. Quintech, Göppingen, DE) und waren auf der dem Medium zugewandten Seite mit 0,5 mg/cm<sup>2</sup> Platin (Pt/C 10 Gew.-% auf Vulcan XC-72R Graphit, Fa. Quintech, Göppingen, DE) bzw. mit 5 mg/cm<sup>2</sup> selbst synthetisiertem MnO<sub>2</sub> und auf der Luftseite mit vier PTFE-Diffusionslagen beschichtet [CHENG et al., 2006,a]. Die Kathoden mit dem Platinkatalysator wurden laut Anleitung von CHENG & LIU (2008) hergestellt.

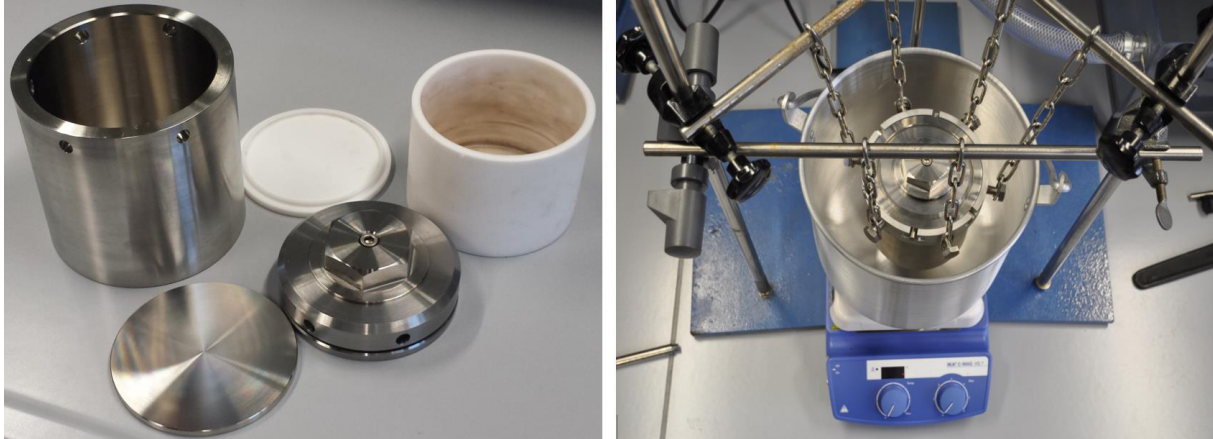
Das MnO<sub>2</sub> wurde im Labor eigenständig, wie von ZHANG et al. (2009) beschrieben, aus Kaliumpermanganat und Ethanol synthetisiert. Auf diese Synthese wird im Folgenden in Kapitel 3.1.4 noch genauer eingegangen.

Der dritte untersuchte Katalysator war Pulveraktivkohle (PAK A 1220H, Fa. CarboTech, Essen, DE), welcher, wie in der Veröffentlichung von YANG et al. (2014,a) dokumentiert, mit einer 10% (w/v) PVDF-Lösung (Poly(vinylidenfluorid)) gemischt und anschließend auf ein Edelmetallgewebe (V4A, 1.4401, Maschenweite 0,5mm, Drahtstärke 0,2mm, 10x10cm, Fa. Pappert Direkt Vertrieb, Steinau, DE) aufgetragen wurde.

### 3.1.4 Synthese des MnO<sub>2</sub>-Katalysators

Als Reaktor für die hydrothermale Synthese des MnO<sub>2</sub> diente ein Autoklav mit einem Fassungsvermögen von 500 mL. Der Autoklav wurde eigens für diese Synthese von der Werkstatt

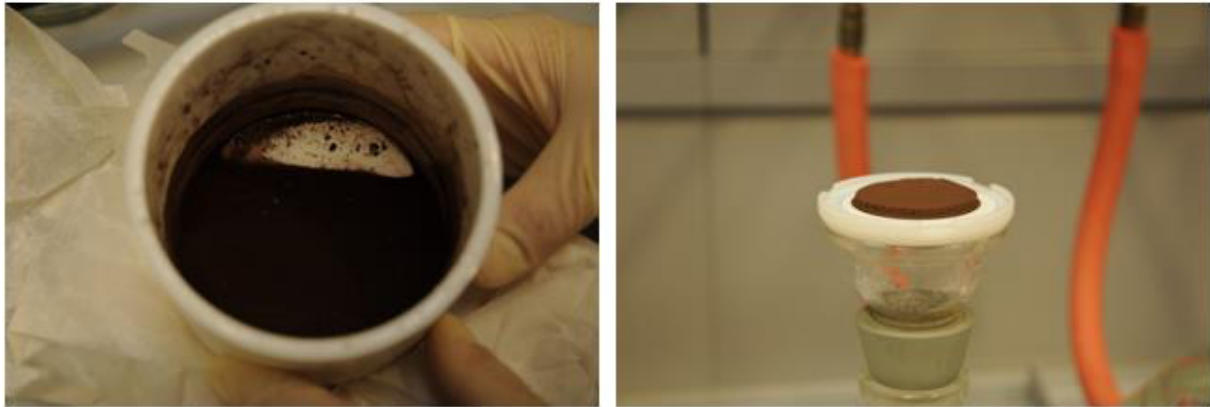
des Instituts für Geologie, Mineralogie und Geophysik der Ruhr-Universität Bochum (RUB) angefertigt. Die einzelnen Komponenten des Autoklaven sowie der Versuchsaufbau sind in Abbildung 8 dargestellt.



**Abbildung 8: Autoklav zur Hydrothermalsynthese des  $\text{MnO}_2$  (links) und vollständiger Versuchsaufbau (rechts)**

Um die notwendige Temperatur für die Reaktion von  $125^\circ\text{C}$  zu garantieren, wurde der Autoklav, wie in Abbildung 8 zu sehen ist, mit Hilfe von sechs Edelstahlketten in ein Ölbad gehängt. Bei dem eingesetzten Öl handelte es sich um Silikonöl mit einer Hitzebeständigkeit von  $180^\circ\text{C}$  (Ölbadfüllung Technical, Fa. VWR, Langenfeld, DE). Um eine konstante Durchmischung des Öls und der Syntheseflüssigkeit sicherzustellen, wurden ein großer Rührfisch in das Ölbad und ein kleinerer in das Tefloninlett gegeben. In das Tefloninlett wurden 2 g Kaliumpermanganat ( $\text{KMnO}_4$ , Fa. ACROS Organics, Geel, BEL), 4,5 mL unvergälltes Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ,  $>99,8\%$ , Fa. Sigma Aldrich, Seelze, DE) und 85,5 mL Aqua dest. gefüllt. Anschließend wurde der Autoklav verschlossen und für 24 Stunden in das Ölbad gehängt. Die Temperatur betrug dabei konstant  $125^\circ\text{C}$ . Der Magnetrührer wurde auf eine Geschwindigkeit von ungefähr 200 Umdrehungen pro Minute eingestellt. Nach 24 h wurde der Autoklav aus dem Ölbad genommen und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aus der, im Tefloninlett entstandenen Suspension wie in Abbildung 9 (links) zu sehen, wurden mittels Unterdruck-Membran-Filtration die Feststoffe abfiltriert und mehrmals mit Aqua dest. gespült. Als Membran für die Filtration diente ein Cellulose Acetat Filter mit einer Porengröße von  $0,8\mu\text{m}$  (Fa. Sartorius, Göttingen, DE).



**Abbildung 9: Tefloninlett mit der nach 24 h entstandenen Suspension (links) und der durch Filtration erhaltene Filterkuchen (rechts)**

Der synthetisierte Katalysator wurde anschließend auf seine Struktur und auf seine Zusammensetzung hin untersucht. Die Methodik wird im folgenden Kapitel näher beschrieben.

### **3.1.5 Instrumentelle Analytik**

Im Rahmen dieses Projektes wurden Proben der Anoden und des  $\text{MnO}_2$ -Katalysators mit verschiedenen optischen Methoden untersucht. Zum einen wurde die Struktur der Graphitfilz- und GFB-Anoden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM, Leo 1530 Gemini FESEM, Fa. Zeiss, Oberkochen, DE) am Institut für Geologie, Mineralogie und Geophysik der RUB untersucht. Die GFB wurden mit dem gleichen Gerät einmal vor und nach dem Brennen (siehe Kapitel 3.1.2) analysiert, um eine qualitative Aussage über den Erfolg dieser Anoden-Modifikation zur Vergrößerung der Oberfläche zu erhalten. Auch das synthetisierte  $\text{MnO}_2$ -Pulver wurde mithilfe dieses REM untersucht, um die Struktur und Größenverteilung zu bestimmen. Um die genaue Phasen-Zusammensetzung des  $\text{MnO}_2$ -Katalysators beurteilen zu können, wurden außerdem Untersuchungen mit einem Pulver-Röntgendiffraktometer (AXS Advance, Fa. Bruker, Karlsruhe, DE) am Institut für anorganische Chemie II der RUB durchgeführt. Bei der Röntgendiffraktometrie wird das zu untersuchende Pulver mit Röntgenstrahlen beschossen und anhand der auftretenden Beugung der Strahlen (X-Ray Diffraction, XRD) können Rückschlüsse über die genaue Stoffzusammensetzung getroffen werden.

Um die Struktur der Biofilms, welcher sich auf den Graphitfilz-Anoden ausgebildet hatte, zu bestimmen, wurden auch REM-Aufnahmen mit einem sogenannten Kryo-REM am Institut für Evolution und Biodiversität der Pflanzen der RUB erstellt. Hierbei handelte es sich um ein REM der Firma Zeiss vom Typ Sigma VP, welches mit einer speziellen Kryo-Transfereinheit ausgestattet war. Die Kryoskopie ist eine spezielle Präparationstechnik für REMs, welche es ermöglicht, Proben zu untersuchen, welche bei Raumtemperatur nicht hochvakuumbeständig sind, z.B. wasserhaltige Proben.

Da die REM-Proben für eine Analyse komplett frei von Feuchtigkeit sein müssen, würden Biofilme oder sonstige Zellen bei der Probenpräparation ihre Struktur verlieren. Bei der Kryoskopie werden die Proben allerdings in flüssigem Stickstoff schockgefrostet und anschließend durch ein Transfermodul in die auf – 170°C gekühlte Probenkammer überführt. Somit können mit dieser Technik auch biologische Proben analysiert werden, ohne dass die ursprüngliche Struktur verloren geht.

Des Weiteren wurden Biofilm-Proben der Anoden mithilfe eines konfokalen Laser Scanning Mikroskop (CLSM – confocal laser scanning microscope) vom Typ TCS SP8 (Fa. Leica Microsystems, Wetzlar, DE) untersucht, um die Biofilm-Struktur auf den Graphitfasern der Anodenmaterialien zu analysieren und spezifische Bakteriengruppen mittels fluoreszierender Sonden anzufärben. Um alle Bakterien anzufärben, wurde der Farbstoff SYTO60 verwendet (rot), und die EPS-Strukturen wurden mit dem Farbstoff Alexa488 angefärbt. Auf die Methoden zum spezifischen Nachweis von *Geobacter sp.* und *Shewanella sp.* wird im Folgenden näher eingegangen.

### **3.1.5.1 Nachweis von *Geobacter sp.* und *Shewanella sp.* auf den Anoden der Pilot MBZ mittels Fluoreszenz *in Situ* Hybridisierung (FISH)**

Die FISH ermöglicht die direkte Analyse einer mikrobiellen Biozönose in ihrer natürlichen Umgebung (*in Situ*). Die Methode beruht auf der spezifischen Hybridisierung von künstlich hergestellten Oligonukleotiden (Sonden) mit einer Zielsequenz (DNA oder RNA) direkt in einer Zelle, ohne deren Morphologie zu verändern [GEHRING et al., 2015]. DeLong et al. wendeten 1989 erstmals fluoreszenzmarkierte Oligonukleotide für den Nachweis von einzelnen Zellen an. Seitdem wurde die FISH fortlaufend optimiert. In der Mikrobiologie dient vor allem die 16S rRNA (Struktur der kleinen Ribosomuntereinheit) aufgrund ihrer ubiquitären Präsenz in jeder Zelle als Zielsequenz für die FISH. Hier liegt aber auch die Limitierung der FISH, da nur in stoffwechselaktiven Zellen eine ausreichende Anzahl von Ribosomen und somit von 16S RNA-Molekülen vorliegt, um ein detektierbares Fluoreszenzsignal der FISH-Sonden zu gewährleisten. Stoffwechsellinaktive oder tote Mikroorganismen lassen sich mit dieser Methode nicht nachweisen. In technischen Systemen sind jedoch gerade die stoffwechselaktiven Zellen von hohem Interesse.

Die in dieser Studie eingesetzten FISH-Sonden sowie der gelabelten Fluorochrome mit ihren maximalen Extinktions- und Emissionswerten sind in der Tabelle 7 aufgeführt.

Die Sonden wurden vorab an Reinkulturen von *Shewanella oneidensis* und *Geobacter sulfureducens* sowie an *Escherichia coli* auf ihre Stringenz getestet. Bei der SHEW227 konnten keine Fehlhybridisierungen mit *E.coli* ermittelt werden.

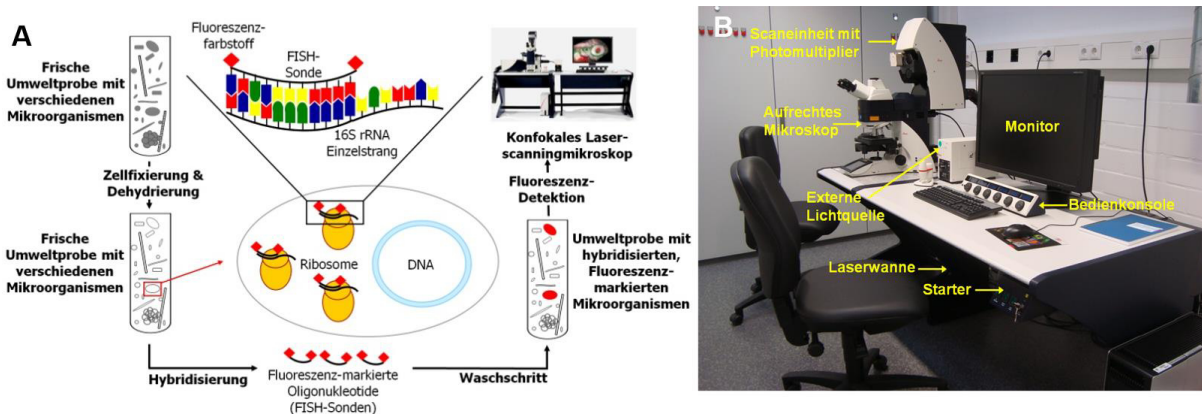
Tabelle 7: Verwendete FISH-Sonden

Zielorganismen	Sonden	Fluorochrome	Max. Extinktion	Max. Emission	Referenz
<i>Geobacter</i> sp.	GEO3A-C	ATTO550	554 nm	576 nm	RICHTER et al. 2007, HOLMES et al. 2013
<i>Shewanella</i> sp.	SHEW227	ATTO647N	644 nm	669 nm	HUGGETT et al. 2008

Zudem zeigte SHWE227 eine hohe Hybridisierungsrate mit der Reinkultur. Die GEO3A-C konnte leider nicht auf ihre Hybridisierungsrate getestet werden, da die verwendete *Geobacter sulfureducens* Reinkultur keine für die FISH benötigte Stoffwechselaktivität vorwies. Aber auch hier konnte keine Fehlhybridisierung der GEO3A-C mit *E.coli* nachgewiesen werden.

Für die Analyse wurden Anodenbiofilme vom 29.01.2015 (Probe 4) und 08.10.2015 (Probe 13) verwendet, um zwei unterschiedliche Prozesszustände zu dokumentieren. Bei der Probe vom Januar waren die Biofilme gerade frisch inokuliert und vor der Probenahme im Oktober wurden die Zellen zwei Monate mit dem Überstandswasser des Vorversäuerungseindickers der KA Bottrop betrieben.

In Abbildung 10 A sind die einzelnen Schritte der FISH schematisch dargestellt.



**Abbildung 10: A. Schematische Darstellung der Fluoreszenz *in Situ* Hybridisierung (FISH) (modifiziert nach AMANN, 2002). B. Konfokales Laserscanningmikroskop System (cLSM) TCS SP8 von Leica Microsystems.**

Vor der eigentlichen Hybridisierung wurden die Zellen des biologischen Ausgangsmaterials mit 3%igem Formaldehyd fixiert und bis zur weiteren Analyse in 50% Ethanol bei  $-20^{\circ}\text{C}$  gelagert. Für die FISH wurden die Anodenpräparate in spezielle Formen vorbereitet und 2-3-mal mit sterilem Leitungswasser gewaschen. Es folgte eine Dehydrierungsserien mit 50%, 80% und 96%igem Ethanol für jeweils 3 min, gefolgt von einem Waschschritt mit sterilem Leitungswasser. Für die Hybridisierung wurde Formamid in einer für die einzusetzende FISH-Sonde

spezifischen Konzentration, hier 50%, verwendet. Es wurden die beiden Sonden für jeweils *Geobacter* sp. und *Shewanella* sp. in den Hybridisierungspuffer überführt.

Die Hybridisierung erfolgte dann bei 46°C für 3 Stunden in Dunkelheit. Nach der Hybridisierung erfolgte ein Waschschriff mit einem spezifischen Waschpuffer, um überschüssige Sonden und ungebundene Fluoreszenzfarbstoffe zu entfernen.

Die Detektion der Zielorganismen wurde mit einem konfokalem Laserscanningmikroskop (cLSM) TSC SP8 (Leica Microsystems) durchgeführt. Das cLSM besitzt den Vorteil, virtuelle optische Schnitte von einem Präparat erzeugen zu können, die dann mittels geeigneter Software zu einem dreidimensionalen Abbild zusammengesetzt werden können. Dadurch wird die Analyse der räumlichen Struktur einer mikrobiellen Lebensgemeinschaft in Biofilmen ermöglicht. Für die mikroskopische Auswertung wurde eine Eintauchlinse mit einer 25-fachen Vergrößerung gewählt. Von jeder Probe wurden 5 Präparate für die FISH erstellt. Von jedem Präparat wurden dann insgesamt fünf z-Stacks (Aufnahmen untereinander liegender Ebenen = optische Schnitte) von zufällig ausgewählten Bereichen durchgeführt. Das Fluorochrom ATTO550 wurde mit einer Wellenlänge von 514 nm und ATTO647N mit einer Wellenlänge von 633 nm angeregt.

Neben den Fluoreszenzemissionen wurden zusätzlich die Transmission (entspricht einer Durchlichtabbildung) und das Reflektionssignal parallel aufgenommen. Mit der Transmission können die Anodenfasern und auch der Biofilm abgebildet werden; die Reflektion dient der Darstellung nicht-fluoreszierender Bestandteile im Biofilm. Die z-Stacks wurden zu einer dreidimensionalen Abbildung mittels der Software LAS-X und dem 3D-Converter der Firma Leica Microsystems umformatiert. Ferner wurden zweidimensionale Projektionen der z-Stacks (= maximum projection) erstellt.

### **3.1.6 Betriebsweise der MBZ im Labormaßstab**

In diesem Kapitel wird kurz beschrieben, wie die einzelnen Versuche im Labormaßstab durchgeführt wurden. Generell verliefen die Versuche immer nach dem gleichen Schema: Inokulation, Polarisation, Versuchsreihe. Zunächst einmal mussten die Anoden, wenn sie neu in die MBZ eingesetzt wurden, inokuliert werden. Inokulation bedeutet in diesem Kontext, dass sich ein Biofilm von exoelektrogenen Bakterien auf der Anode ansiedelt, welcher in der Lage ist, Strom aus der Oxidation von organischen Abwasserinhaltsstoffen zu generieren. Die Graphitfilz- und GFB-Anoden wurden mit einer Mischung aus nicht eingedicktem Primärschlamm (PS) der Kläranlage Ölbachtal (Ruhrverband) und GM-Medium (Growth Medium, Penn State, 2007) bei einem externen Widerstand von 1000Ω inokuliert.

Sobald die Zellspannung unter 100mV gefallen ist, wurden die Zellen zur Hälfte entleert und mit synthetischem Abwasser aufgefüllt.

Sobald die Zellen konstante Spannung abgaben, wurde die Polarisation durchgeführt, um den internen Widerstand der einzelnen MBZ-Konfigurationen zu ermitteln.

Hierzu wurde der externe Widerstand entfernt und etwa 15 Stunden gewartet, bis dass die Zellen konstante Leerlaufspannung (OCV – Open Circuit Voltage) erreicht haben. Anschließend wurde der externe Widerstand über die Widerstandskaskade stufenweise von  $1500\Omega$  -  $1\Omega$  geschaltet (1500, 1000, 700, 500, 350, 250, 225, 200, 175, 150, 125, 100, 75, 50, 35, 10, 1). Bei jedem eingestellten Widerstand wurde 20 Minuten gewartet und anschließend die erreichte Spannung notiert. Anschließend wurde der ermittelte optimale externe Widerstand eingestellt und die Zellen wurden im Batch-Betrieb je nach Versuchsreihe mit unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten betrieben.

### 3.2 10L MBZ Prototyp

Der 10L-MBZ Prototyp wurde in ähnlicher Bauweise wie die kleineren Zellen gefertigt. Er besteht aus sechs 3cm dicken ausgehöhlten PVC-Platten, welche zusammengesetzt die Innenmaße  $20 \times 30 \times 18 \text{cm}$  aufweisen ( $V=10,8 \text{L}$ ). Die 5mm starke Kathodenhalterung hat 126 Bohrungen mit einem Durchmesser von jeweils 1,8cm, was einer effektiven Kathodenfläche von  $320,6 \text{cm}^2$  entspricht. Die Kathode selbst war wie bei den kleinen Zellen aufgebaut, nur hatte sie in diesem Falle die Abmessungen von  $20 \times 30 \text{cm}$ . Als Anodenmaterial in diesem Prototyp kamen ebenfalls GFB ( $d=2,5 \text{cm}$ ) zum Einsatz, allerdings waren in diesem Falle acht GFB vor der Kathode angebracht (siehe Abbildung 11, links). Die theoretische Faser-Oberfläche aller Bürsten lässt sich zu  $12,65 \text{m}^2$  berechnen.

Die Anordnung der Anoden sowie der fertig montierte Prototyp sind in Abbildung 11 dargestellt.

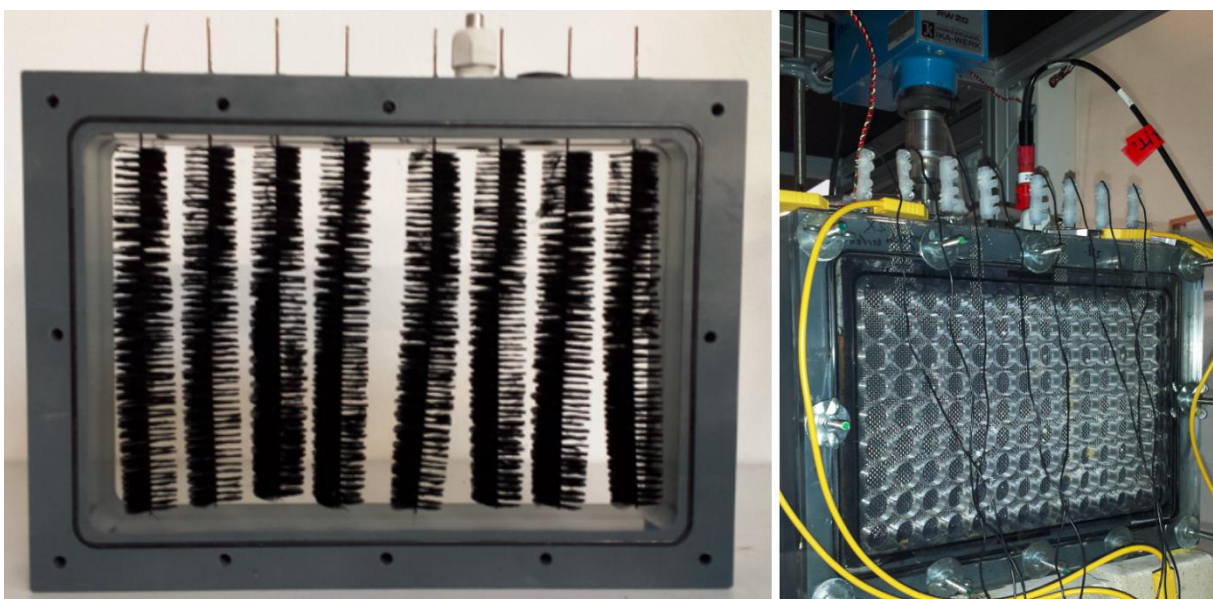
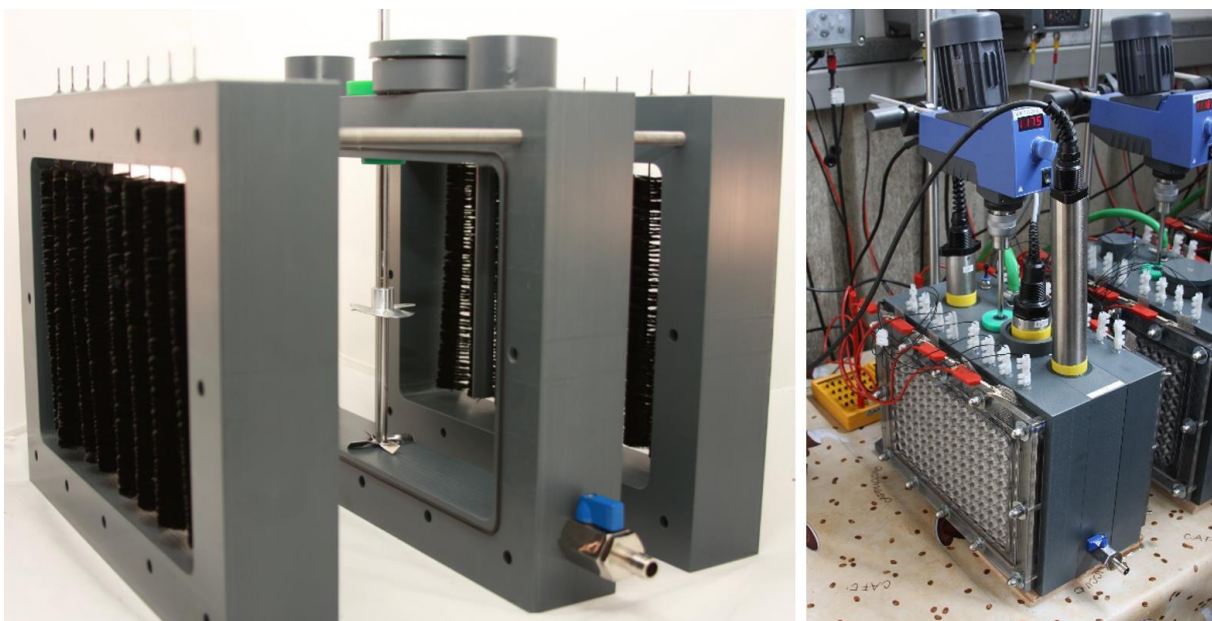


Abbildung 11: Anodenanordnung (links) und fertig montierter 11L MBZ Prototyp (rechts)

### 3.3 MBZ-Pilotanlage KA Bottrop

Für die Langzeitstudie auf der KA Bottrop wurden vier MBZ Reaktoren angefertigt, welche aus drei 6cm dicken, ausgefrästen PVC-Platten bestehen, welche zusammengesetzt die Innenmaße 20x30x18cm aufweisen. An beiden Seiten dieses Kern-Stückes wurden die Kathodenhalter mit der eingeklemmten Kathode angeschraubt.

Die vier MBZ-Reaktoren besitzen eine integrierte Rührwelle, welche an ein Rührwerk montiert wird (RW20 digital, Fa. IKA, Staufen, DE), welches während der Entleerungs- und Befüllsequenz für 10 Minuten angeschaltet wird, um eine volle Durchmischung des Reaktors für die Probenahme zu gewährleisten. Von jedem Zulauf der Zelle wurde eine Mischprobe erstellt, welche auf CSB, AFS und  $N_{ges}$  (nach DIN EN 38409-28) analysiert wurde. Die gleichen Analysen wurden auch für jeden Ablauf der einzelnen Zellen durchgeführt. Abbildung 12 zeigt Fotos einer der 11L-MBZ Reaktoren.



**Abbildung 12: Foto der drei ausgefrästen PVC-Plattenmodule mit integrierter Rührwelle (links) und einer fertig montierten 11L-MBZ (rechts)**

In zwei der vier Zellen werden die Parameter Sauerstoff, pH, Leitfähigkeit und Temperatur mittels Onlinesonden permanent überwacht und aufgezeichnet (Sonden: LDO sc, 1200-S sc, 3798-S sc, Fa. Hach, Düsseldorf, DE).

Jede Zelle besitzt speziell angefertigte Elektrodenhalterungen mit Simmerringen und dazu passenden PVC-Verschlüssen, sodass die Sonden bei Bedarf beliebig getauscht werden können. Die Zellspannung wurde über eine WAGO-Schnittstelle auf dem PC aufgezeichnet.

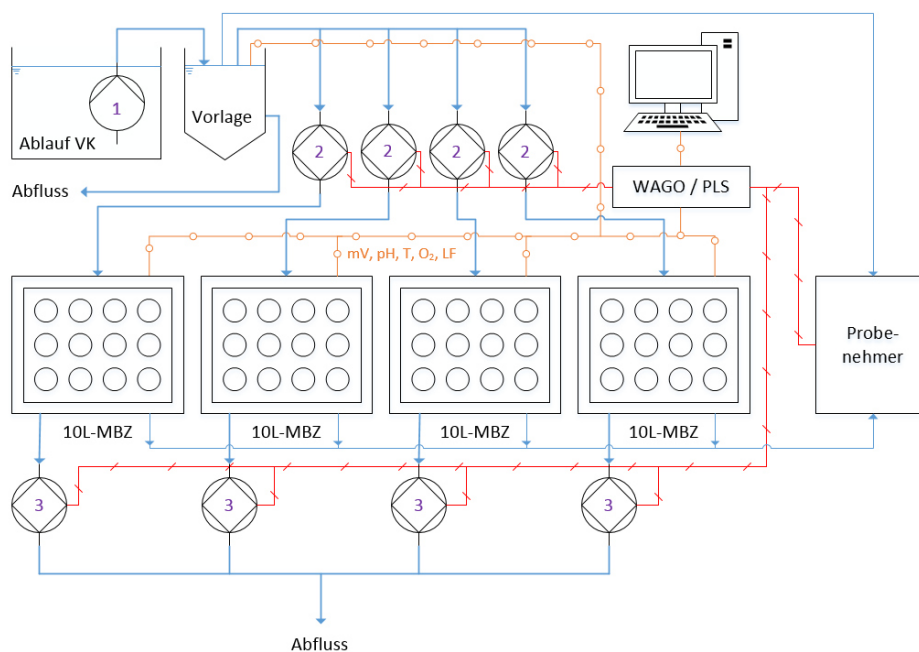


Die Inokulation wurde, wie auch bei der Prototyp-MBZ, bei 50Ω durchgeführt, allerdings kamen unterschiedliche Strategien zum Einsatz:

- ursprüngliche Inokulationsmischung nach PennState (2007)
- Inokulationsmischung nach PennState (2007) ohne Glucose
- 100% Ablauf Vorklämung
- 100% PS

Diese unterschiedlichen Strategien sollten dazu dienen zu untersuchen, welche Stoffe und Lösungen wirklich für den Start einer MBZ benötigt werden.

Würde z.B. eine MBZ im m<sup>3</sup>-Maßstab inokuliert werden, wäre dieses umständlich und teuer, wenn man hierfür mehrere m<sup>3</sup> PBS-Puffer bzw. Vitamin- und Mineralienlösung herstellen müsste. Im Betrieb erfolgt die Beschickung und Entleerung jeweils über eine kleine Kreiselpumpe (Universal 1200, Fa. EHEIM, Deizisau, DE). Der Zulauf wird aus einem Vorlagebehälter entnommen, welcher in der Versuchshalle steht (V=280L) und kontinuierlich durchflossen wird. Dieser wird mit einer großen Tauchpumpe (12 m<sup>3</sup>/h) beschickt, welche direkt im Ablauf der Vorklämung hängt. Die Probenahme erfolgt im voll durchmischten Zustand mit Hilfe von portablen Probenehmern (Basic Mobile, Fa. Ori Abwassertechnik GmbH & Co. KG, Hille, DE), welche über das Prozessleitsystem individuell gesteuert werden konnten. Die Probenehmer standen in einer Tiefkühltruhe, welche auf eine Temperatur von 2,5 °C eingestellt wurde, damit die Wahrscheinlichkeit eventueller biologischer Abbauprozesse bis zur endgültigen Analyse minimiert wurde. Das Prozessfließschema der Pilotanlage ist in Abbildung 13 dargestellt.



**Abbildung 13: Prozessfließschema der MBZ-Pilotanlage auf der KA Bottrop**

### 3.4 Energetische Bilanzierung einer Modell-KA mit integrierter MBZ

Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse aus den praktischen Versuchen wurde in einem weiteren Schritt eine Modellrechnung vorgenommen, um den Einfluss eines integrierten MBZ-Systems auf die weitere Abwasserbehandlung erstmalig beziffern zu können. Von besonderem Interesse war es, die Energieflüsse innerhalb der Kläranlage zu berechnen und wie sich die Schlammproduktion und die Faulgasausbeute durch die Reduktion des der Belebung zulaufenden CSB verändern.

Hierzu wurde eine Kläranlage nach dem überarbeiteten ATV-DVWK-A 131 [Gelbdruck DWA, 2015] bemessen, die laut dem 26. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen [DWA, 2014] der Durchschnitts-Kläranlage in Deutschland entspricht.

Die wichtigsten Eckdaten, welche zur Bemessung herangezogen wurden, sowie die resultierenden Daten zum Belebungsbecken sind in Tabelle 8 aufgeführt.

**Tabelle 8: Bemessungsgrundlagen und resultierende Daten des Belebungsbeckens der Modell-KA**

<b>Bemessungstemperatur</b>	12 °C	frei gewählt
<b>Angeschlossene EW</b>	63.500 E	DWA (2014)
<b>Spez. AW-Anfall</b>	200 L/(E*d)	frei gewählt
<b>Aufenthaltszeit Vorklärung</b>	0,5 – 1 Std.	frei gewählt
<b>Spez. <math>B_{d,CSB,ges,Z}</math></b>	120 g/(E*d)	DWA (2003)
<b>Spez. <math>B_{d,TS,Z}</math></b>	70 g/(E*d)	DWA (2003)
<b>Spez. <math>B_{d,Nges,Z}</math></b>	11 g/(E*d)	DWA (2003)
<b><math>X_{TS,PS}</math></b>	3,0 %	DWA (2013,b)
<b><math>X_{TS,ÜS}</math></b>	0,7 %	DWA (2013,b)
<b><math>X_{TS,BB}</math></b>	3,0 kg/m <sup>3</sup>	Annahme
<b><math>S_{CSB,NK}</math></b>	36 g/m <sup>3</sup>	Annahme
<b><math>S_{NO3,NK}</math></b>	10 g/m <sup>3</sup>	Annahme
<b><math>X_{TS,NK}</math></b>	20 g/m <sup>3</sup>	Annahme
<b>Bemessungsschlammalter</b>	9,53 d	
<b>Volumen BB</b>	7.900 m <sup>3</sup>	

Um eine umfassende Aussagekraft der Ergebnisse zu gewährleisten, wurde eine CSB-,  $N_{\text{ges}}$ - und AFS-Bilanz der gesamten Kläranlage inklusive der Schlammbehandlung aufgestellt. Weiterhin wurden der Sauerstoffbedarf des Belebungsbeckens [Gelbdruck DWA, 2015] und die Biogasproduktion im Faulturm inkludiert. Alle Berechnungen wurden in Tabellenkalkulationssoftware (MS Excel) einmal für die Modell-Kläranlage ohne MBZ und mit integriertem MBZ-System durchgeführt.

Die Parameter für die Biogasproduktion-Berechnungen aus dem Merkblatt M 368 (Entwurf) [DWA, 2013,b] sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die Überschussschlammproduktion im Belebungsbecken wurde mit dem Entwurf des neuen A 131 auf CSB-Basis berechnet [Gelbdruck, DWA, 2015].

**Tabelle 9: Verwendete Parameter für die Biogas-Berechnungen [DWA, 2013]**

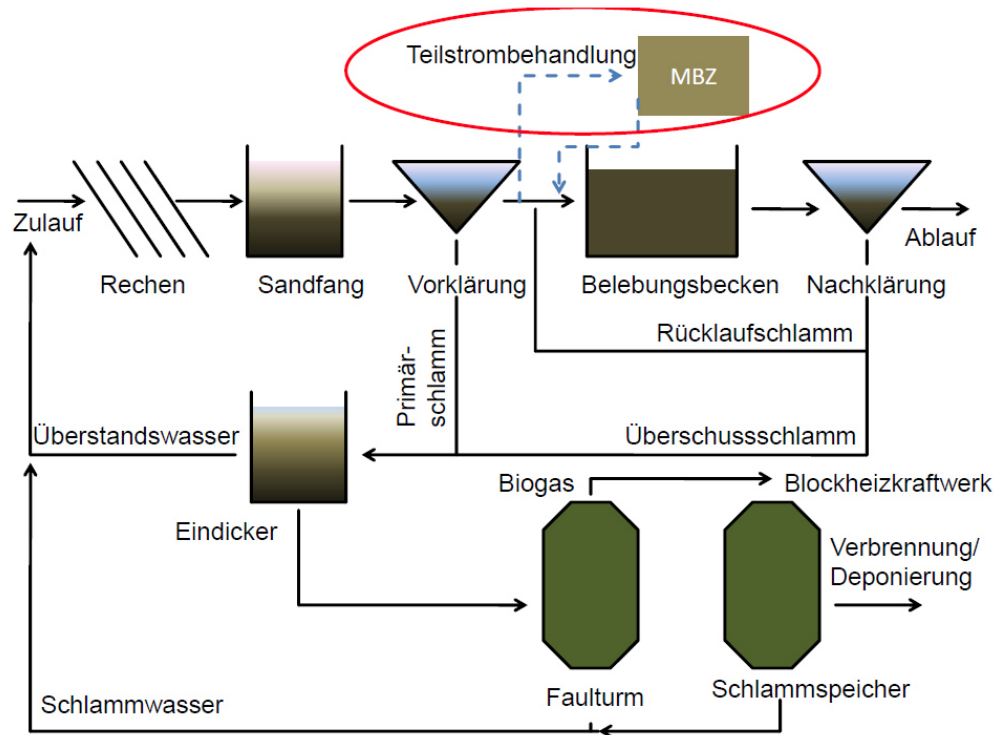
<b>GV Rohschlamm</b>	72 %	DWA (2013,b)
<b>oTS-Abbaurrate Faulturm</b>	49,3 %	DWA (2013,b)
<b>Faulgasproduktion</b>	460 L <sub>N</sub> / kg oTM <sub>zu</sub>	MKULNV (2014)
<b>Methan-Anteil Faulgas</b>	67 %	DWA (2013,b)
<b>Heizwert Methan</b>	9,94 kWh / m <sup>3</sup> CH <sub>4</sub>	DWA (2013,b)
<b>EI. Wirkungsgrad BHKW</b>	33 %	DWA (2013,a)

Um eine energetische Bilanzierung zu ermöglichen und um einen Vergleich der Modell-KA mit und ohne integrierter MBZ zu realisieren, wurden aktuelle energetische Kennzahlen der einzelnen Verbrauchergruppen einer KA herangezogen, welche in Tabelle 10 zusammengefasst sind. Hierzu wurde der durchschnittliche Gesamt-Energieverbrauch der Kläranlagen in NRW [DWA, 2014] herangezogen und der aktuelle Energiebedarf der einzelnen Verbrauchergruppen [MKULNV, 2014] hierauf bezogen.

**Tabelle 10: Einwohnerspezifische energetische Kennwerte der einzelnen Verbrauchergruppen der Modell-KA [DWA, 2014; MKULNV, 2014]. Alle Angaben in kWh<sub>el</sub> / (E\*a)**

<b>Hebwerk</b>	2,83
<b>Mechanik</b>	1,55
<b>Biologie</b>	21,03
<b>(davon Belüftung)</b>	(12,96)
<b>Flockungsfiltration</b>	3,26
<b>Schlammbehandlung</b>	4,04
<b>Infrastruktur</b>	2,49
<b>Kläranlage insgesamt</b>	<b>35,2</b>

Um zu verdeutlichen, an welcher Stelle der KA Bottrop das 45L-MBZ-System während der Versuchsreihen und das imaginäre MBZ-System der Modell-KA für die Berechnungen eingesetzt wurde, ist das Fließschema der Modell-KA in Abbildung 14 dargestellt.



**Abbildung 14: Fließschema der Modell-Kläranlage mit integriertem MBZ-System**

## 4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die ausgewerteten Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sowohl aus den Laboruntersuchungen als auch aus den Langzeitversuchen mit dem Prototyp auf dem Versuchsgelände Ölbachtal und der 45L Pilot MBZ Anlage auf der KA Bottrop präsentiert. Eine tiefergehende Auswertung und Interpretation der Erkenntnisse folgt anschließend in Kapitel 5, wo sie im Kontext der aktuellen Literatur ausführlich diskutiert werden.

### 4.1 Laborversuche

Ziel der Laboruntersuchungen war es, die Konfiguration der membranlosen Einkammer MBZ mit Luftkathode, welche sich in Phase 1 dieses Forschungsvorhabens als bestgeeignetste Variante für eine Hochskalierung herausgestellt hat, weiter zu optimieren und die Leistungsausbeuten zu steigern.

Weiterhin wurden mit den 300mL-MBZ Systemen Untersuchungen zu unterschiedlichen Katalysatoren durchgeführt, um eine Grundlage für weitergehende anwendungsbezogene Forschungsvorhaben zu finden.

Vor dem Hintergrund des geplanten Up-Scalings wurde hierbei stets darauf geachtet, dass die untersuchten Maßnahmen keine aufwendigen Herstellungsprozesse oder hochtechnische Maschinen benötigen und somit auf einer herkömmlichen kommunalen Kläranlage durchführbar sind.

#### 4.1.1 Maßnahmen zur Leistungssteigerung

Die in diesem Kapitel vorgestellten Versuchsreihen zur Leistungssteigerung der membranlosen Einkammer-MBZ dienen im Wesentlichen der Planung und Auslegung der 11L-Prototyp MBZ und den finalen 11L-MBZ für den Langzeitversuch auf der Kläranlage Bottrop. Die Ergebnisse wurden bereits auf der 48. Essener Tagung präsentiert und können zusammengefasst in HIEGEMANN et al. (2015) nachgelesen werden.

Folgende Maßnahmen wurden untersucht:

- Verdopplung der Kathodenfläche
- Einsatz von Graphitfaserbürsten als Anoden
- Einsatz von Edeltahlgewebe zur Stromabgabe zur Kathode

#### 4.1.1.1 Langzeitversuch mit Graphitfilz-Anode

Da in den Laboruntersuchungen Optimierungen vor dem Hintergrund der Hochskalierung und dem kontinuierlichen Betrieb untersucht werden sollten, wurde zunächst ein Langzeitversuch mit Anoden aus Graphitfilz (GF) durchgeführt. Dieser Versuch diente dazu zu überprüfen, wie sich die Materialien der MBZ verhalten, wenn diese über einen längeren Zeitraum permanent verwendet werden, da sich in der Literatur kaum Langzeituntersuchungen hierzu finden lassen. Zudem sollte mit dieser Versuchsreihe geklärt werden, inwiefern sich eine Verdoppelung der Kathodenfläche auf die Leistung und auf die Betriebsstabilität der Zellen auswirkt.

Bei dieser Versuchsreihe wurde mit Platin als Katalysator gearbeitet und synthetisches Abwasser mit einem mittleren CSB-Gehalt von 312 mg/L verwendet.

Der Verlauf der Zellspannung der Einzel- und Doppelkathoden-MBZ (EK, DK) während der Inokulation ist in Abbildung 15 graphisch aufgetragen.

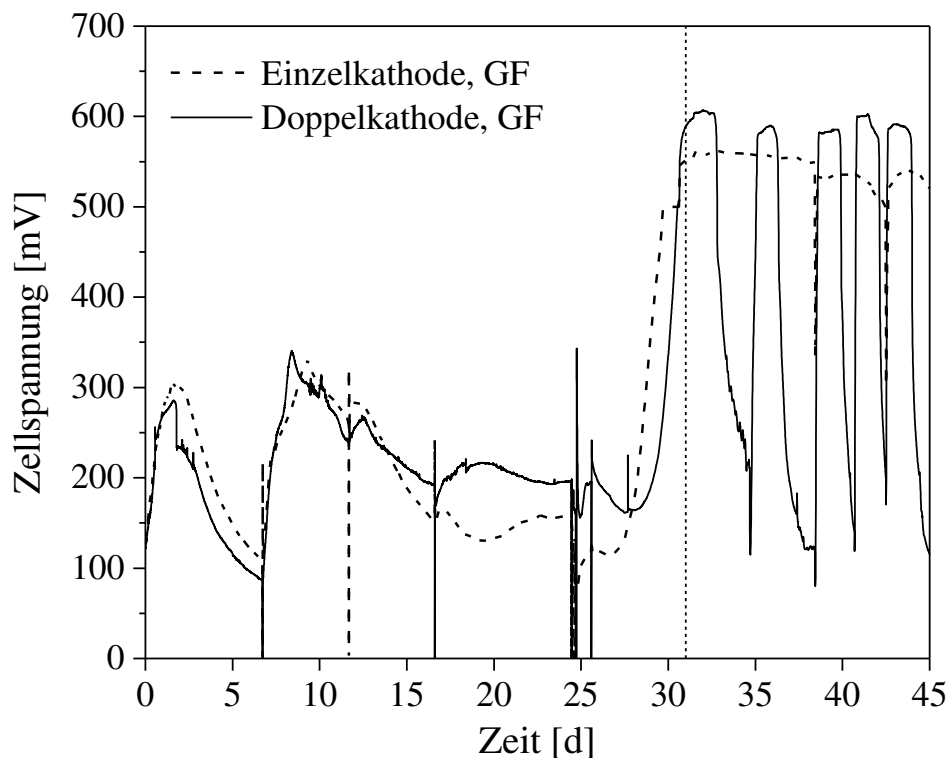


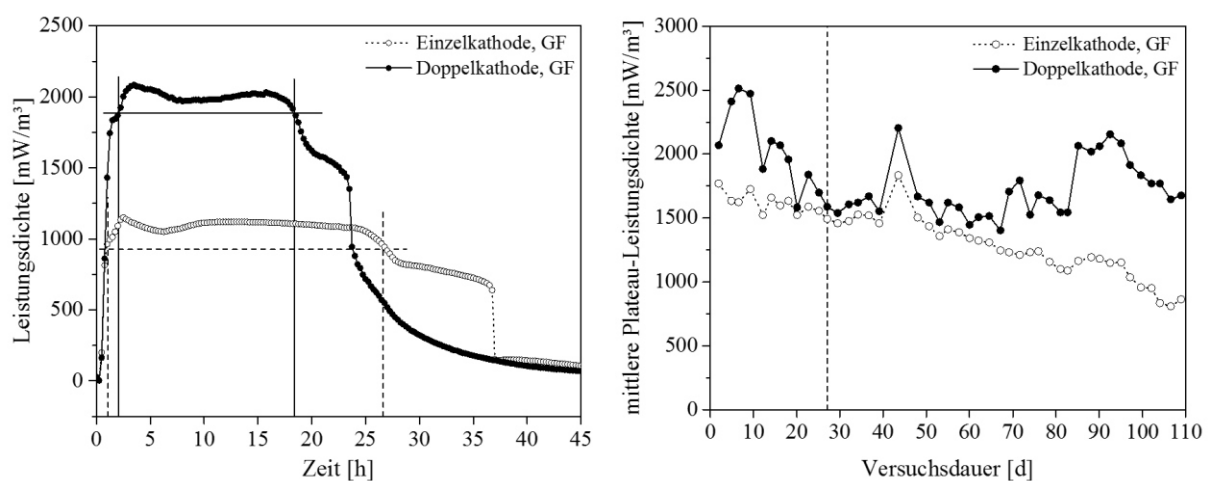
Abbildung 15: Verlauf der Zellspannung während der Inokulation der GF-Anoden

Beim Betrachten der Kurven kann man gut erkennen, dass die Inokulation beider MBZ-Konfigurationen in etwa 31 Tage dauerte, bis dass eine konstante Spannung zwischen 550 und 600 mV abgegeben wurde.

Anschließend wurde die Polarisation, wie in Kapitel 3.1.6 erwähnt, durchgeführt. Diese zeigte, dass die EK-MBZ Konfiguration bei einem externen Widerstand von ca. 200  $\Omega$  und die DK Konfiguration bei etwa 150  $\Omega$  lag.

Um die Ergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, wurde für beide Konfigurationen (EK und DK) ein externer Widerstand von 150  $\Omega$  eingestellt. Auf die detaillierte Auswertung der Polarisation wird im folgenden Kapitel eingegangen.

Alle in den folgenden Kapiteln der Laborversuche beschriebenen und dargestellten Leistungsdichten beziehen sich auf das Reaktorvolumen (EK = 320 mL, DK = 340 mL), um einen sinnvollen Vergleich zwischen den Ergebnissen der EK- und DK-Konfigurationen zu gewährleisten. Der Verlauf der Leistungsdichten während eines Zyklus und die ausgewerteten mittleren Plateau-Leistungsdichten der 45 Zyklen über den gesamten Versuchszeitraum sind in Abbildung 16 graphisch dargestellt. Die mittlere HRT der Zyklen lag bei 55 Std. Wie in dem linken Graphen zu erkennen ist, steigt die Leistung kurz nach Substratzugabe steil an, verbleibt hier nun auf einem Plateau und fällt dann nach ca. 17 Std. im Falle der Doppelkathode und nach ca. 27 Std. im Falle der Einzelkathode ab. Da es in Bezug auf einen späteren Betrieb auf einer Kläranlage nicht darauf ankommt, welche maximalen Leistungsdichten mit dem MBZ-System erreicht werden können, sondern darauf, welche konstante Leistung über einen längeren Zeitraum erzielt werden kann, wurden die aufgezeichneten Leistungsdichten nur im Bereich des Plateaus gemittelt. Die Auswertung aller 45 Zyklen ergab, dass die Leistung rapide abfiel, nachdem etwa 87,5% des Maximalwertes erreicht wurden. Zur Berechnung der mittleren Plateaulistungsdichte wurden daher alle Werte inkludiert, welche >87,5% des im jeweiligen Zyklus erreichten maximalen Leistungsdichte lagen. Dieser Bereich ist im linken Graph in Abbildung 16 durch die gestrichelten bzw. durchgezogenen Linien markiert.



**Abbildung 16:** Verlauf der Leistungsdichten während eines Bsp.-Zyklus (links) und mittlere Plateau-Leistungsdichten der einzelnen Zyklen über den gesamten Versuchszeitraum (rechts)

Im rechten Graphen in Abbildung 16 ist zu erkennen, dass die Leistungsdichte der Doppelkathode während der ersten zwölf Zyklen abnimmt (bis zur gestrichelten Linie) und sich dann jedoch auf einem relativ konstantem Niveau bei etwa  $1800 \text{ mW/m}^3$  einpendelt, während die Leistung der Einzelkathode kontinuierlich über den gesamten Versuchszeitraum abnimmt. Über die gesamten 45 Zyklen gemittelt wurde mit der Doppelkathode eine Leistungsdichte von  $2005 \text{ mW/m}^3$  erreicht, was knapp 46% höher ist, als mit der Einzelkathode ( $1426 \text{ mW/m}^3$ ). Da dieser Versuch gezeigt hat, dass nach 12 Zyklen von einer konstanten Leistung der Doppelkathode ausgegangen werden kann, wurden in allen weiteren Versuchsreihen nur 12 Zyklen untersucht. Um einen Vergleich mit den folgenden Versuchen zu gewährleisten, wurden die mittleren Leistungsdichten der ersten 12 Zyklen ausgewertet, wobei die Doppelkathode hier im Schnitt eine 32% höhere Leistung erzielte als die Einzelkathode ( $1540 \text{ mW/m}^3$  vs.  $2038 \text{ mW/m}^3$ ).

#### 4.1.1.2 Vergleich von Graphitfilz- und Graphitfaserbürsten-Anoden

Eine weitere Möglichkeit, die Leistungsausbeuten der Einkammer-MBZ Konfiguration weiter zu steigern, bestand darin, ein anderes Anodenmaterial, welches in Phase 1 noch nicht getestet wurde, zu untersuchen. Hierbei handelt es sich um die Graphitfaserbürste (GFB), welche sich, wie in Kapitel 2.2.1.1 bereits erwähnt, am ehesten für ein Up-Scaling eignet.

Um die Oberfläche zu vergrößern und die Adhäsion von Bakterien zu fördern, wurden die GFB vor dem Einbau in die MBZ hitzebehandelt (siehe Kapitel 3.1.2). Die Fasern der GFB wurden einmal vor und einmal nach dem Brennen mit einem REM untersucht, um zu validieren, ob die von FENG et al. (2010) beschriebene Maßnahme die Oberfläche vergrößert. Diese REM-Aufnahmen sind in Abbildung 17 dargestellt.

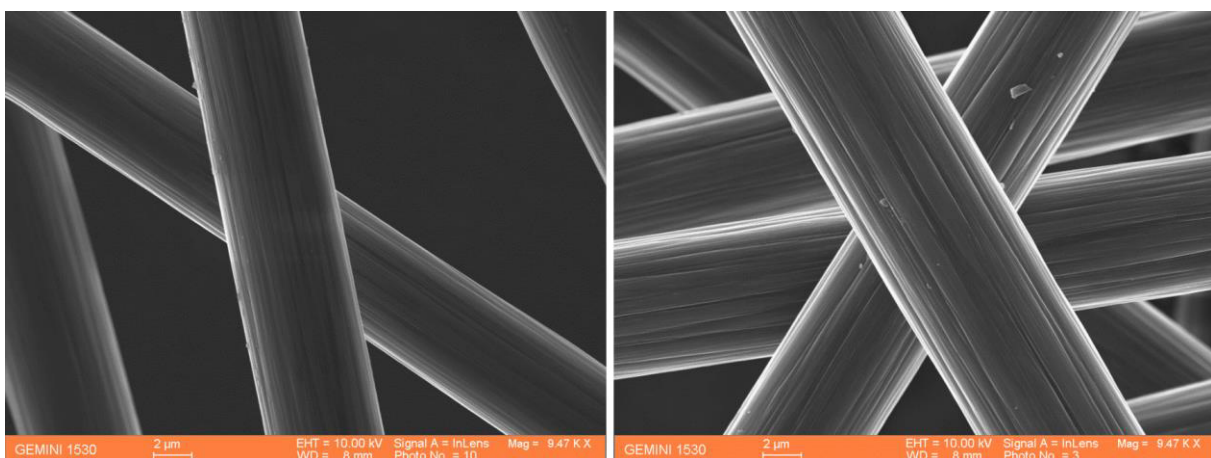


Abbildung 17: REM-Aufnahmen der Fasern der GFB vor (links) und nach dem Brennvorgang (rechts)

Wie gut zu erkennen ist, erscheint die Oberflächenstruktur der Graphitfasern nach dem Brennvorgang wesentlich rauer als vorher.



Bereits vorhandene Risse scheinen deutlich erweitert worden zu sein, was qualitativ auf eine erfolgreiche Behandlung schließen lässt. Die so behandelten GFB wurden nach der Hitzebehandlung in die MBZ eingebaut und analog zu den GF-Anoden inokuliert. Der Spannungsverlauf während der Inokulation der GFB ist in dem in Abbildung 18 gezeigten Graphen aufgetragen.

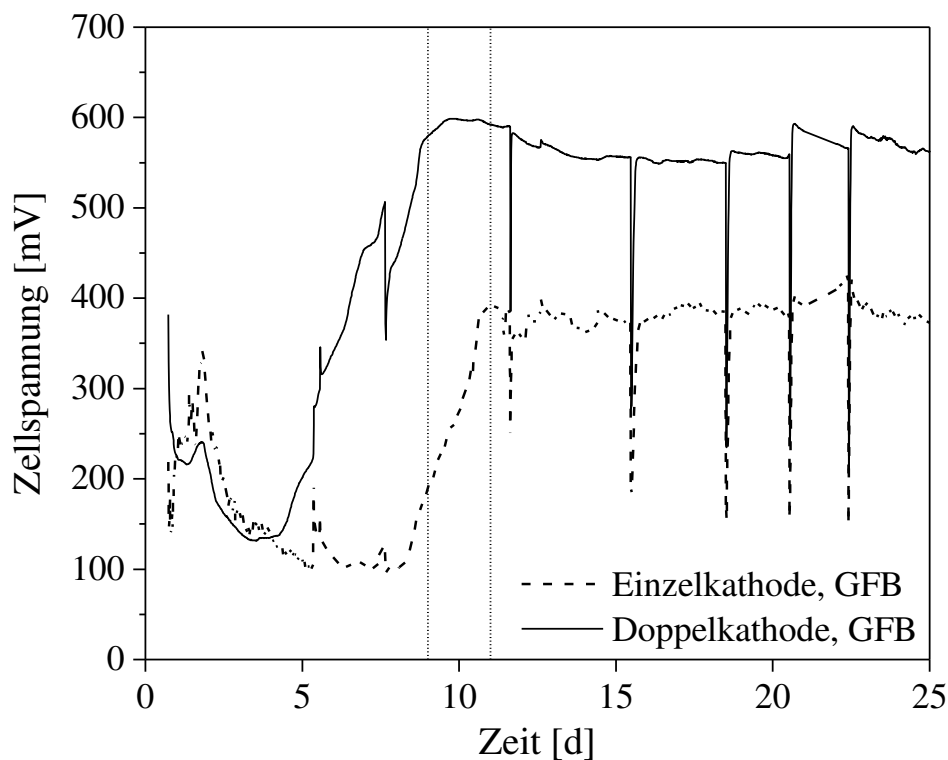
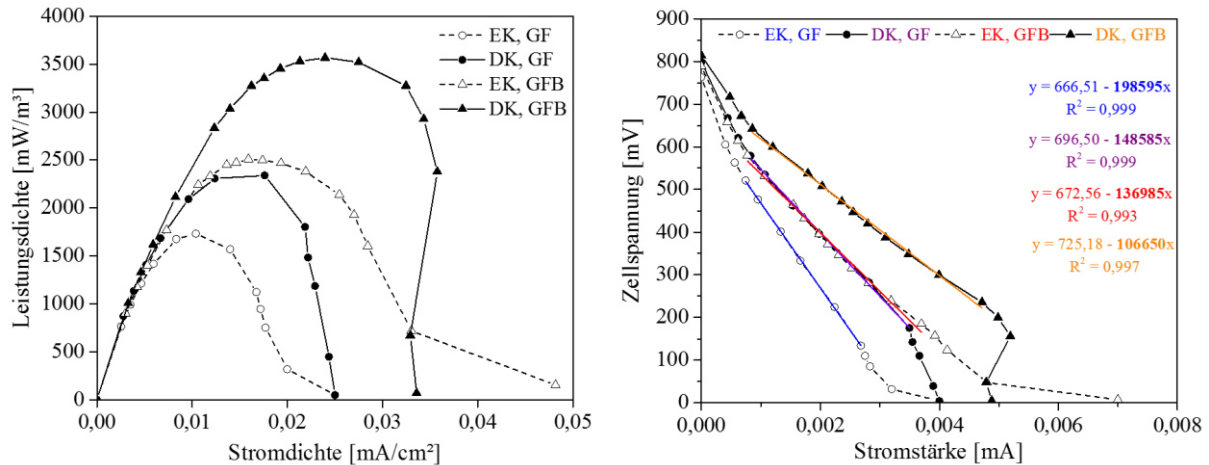


Abbildung 18: Verlauf der Zellspannung während der Inokulation der GFB-Anoden

Wie aus der Grafik ersichtlich, konnten mit den GFB-Anoden bereits nach neun bzw. elf Tagen konstante Spannungen erreicht werden, und nach 25 Tagen konnte die Polarisierung durchgeführt werden. Im Vergleich zu den GF-Anoden verkürzte sich die Inokulationsdauer bei Verwendung der GFB also um 2/3 (11 vs. 31 Tage).

Im Folgenden werden die ausgewerteten Ergebnisse der Polarisierungen der GF- und GFB-MBZ ausführlich dargestellt (Abbildung 19) und erläutert. Wie an den Leistungskurven (in Abbildung 19 links dargestellt) direkt ersichtlich wird, wurden mit den GFB-Anoden weitaus höhere Leistungs- und Stromdichten (bezogen auf die Anodenfläche) erzielt als mit den GF-Anoden. Dies wird durch den geringeren internen Systemwiderstand der MBZ mit GFB-Anoden erklärt, welcher mithilfe der Polarisationskurven (Abbildung 19, rechter Graph) berechnet werden kann.



**Abbildung 19: Vergleich der Polarisationsergebnisse von GF- und GFB-Anoden. Leistungs- (links) und Polarisationskurven (rechts)**

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, spielen die Ohm'schen Spannungsverluste eine signifikante Rolle in Bezug zum internen Widerstand von MBZ Systemen. In den Polarisationskurven werden die Ohm'schen Verluste durch einen linearen Abfall der Spannung bei steigender Stromstärke charakterisiert. Da in diesem Bereich ein direkter, proportionaler Zusammenhang zwischen den beiden Größen besteht, kann der Ohm'sche Widerstand anhand von Gl. 4 (Kapitel 2.3.1) aus der Steigung der Trendlinien in diesem linearen Bereich errechnet werden. Im rechten Diagramm in Abbildung 19 wurden daher Trendlinien durch die linearen Bereiche der Kurven gelegt und die Geradengleichungen angegeben. Es ist zu erkennen, dass die erreichten maximalen Leistungsdichten im linken Graphen mit den im rechten Graphen berechneten internen Systemwiderständen korrelieren. Je höher die erreichte Leistungsdichte, desto geringer war der gemessene interne Systemwiderstand. Die Ergebnisse der Polarisation sind noch einmal in Tabelle 11 zusammengefasst.

**Tabelle 11: Ergebnisse der Polarisation (Leistungsoptimum bei externem Widerstand) von GF- und GFB-Anoden**

	Graphitfilz	Graphitfaserbürste
<b>Einzelkathode</b>	1733 mW/m³	2339 mW/m³
	200 Ω	135 Ω
<b>Doppelkathode</b>	2508 mW/m³	3566 mW/m³
	150 Ω	105 Ω

Der externe Widerstand für die Versuchsreihen mit den GFB-Anoden wurde im Anschluss an die Polarisation auf 100 Ω eingestellt.

Da es sich bei den Ergebnissen der Polarisation nur um eine Momentaufnahme handelt und diese nichts über die Leistungen aussagen, welche über einen längeren Zeitraum mit den MBZ-Systemen erreicht werden können, wurde eine weitere Versuchsreihe über 12 Zyklen mit den GFB-MBZ durchgeführt.

Das verwendete synthetische Abwasser hatte eine mittlere CSB-Konzentration von 370 mg/L, die HRT betrug analog zu den Versuchen mit den GF-Anoden 55 Std, und es wurden neue Kathoden mit Platin-Katalysator eingesetzt ( $0,5 \text{ mg Pt/cm}^2$ ). Zum besseren Vergleich der beiden Anoden sind in Abbildung 20 die mittleren Plateau-Leistungsdichten beider Versuchsreihen aufgetragen.

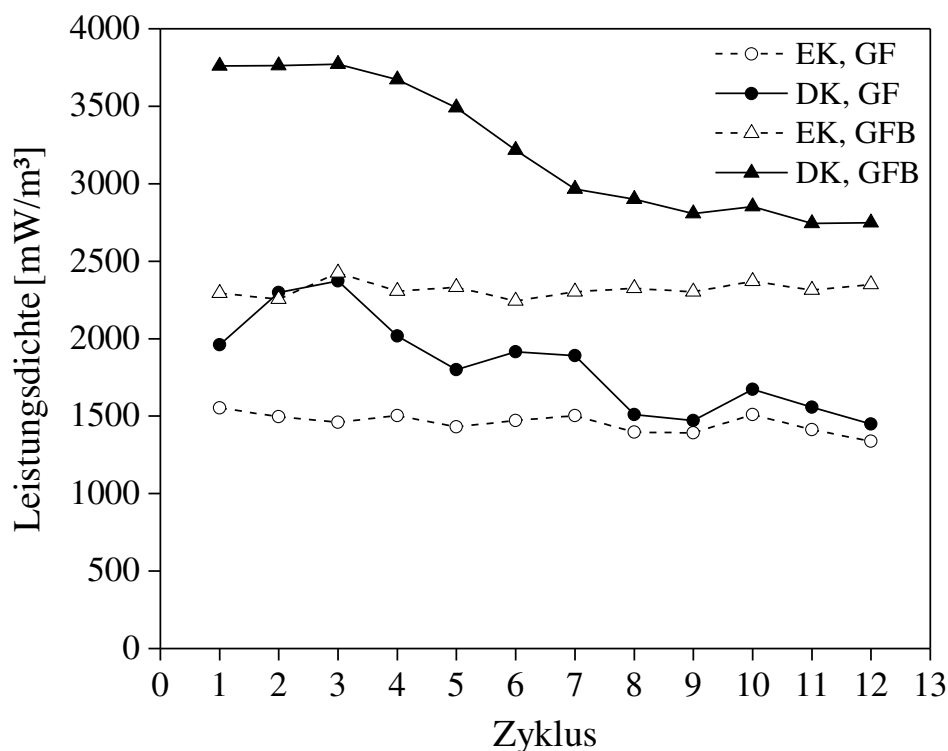


Abbildung 20: Vergleich der mittleren Plateau-Leistungsdichten von GF- und GFB-MBZ

Analog zu den Ergebnissen der Polarisationen lässt sich aus der obigen Abbildung sehr gut erkennen, dass die GFB-Anoden, sowohl als EK- und DK-Konfiguration, im Vergleich zu den GF-Anoden weitaus höhere Leistungen erzielten. Außerdem erreichten die DK-Konfigurationen mit beiden Anoden höhere Leistungsdichten als die MBZ, welche nur mit einer Kathode ausgestattet sind. Ähnlich zu den GF-MBZ fiel die Leistung der DK-MBZ in den ersten 12 Zyklen ab, während die EK-Leistungen fast konstant blieben.

Über die 12 Zyklen gemittelt erreichte die GFB-DK-MBZ eine Leistungsdichte von  $3244 \text{ mW/m}^3$ , was 39% höher war, als die Leistung, die mit der Einzelkathode erreicht wurde ( $2318 \text{ mW/m}^3$ ).

Die in Abbildung 20 dargestellten Versuchsreihen lassen zunächst darauf schließen, dass der Effekt der verdoppelten Kathodenfläche mit der Zeit abnimmt, allerdings hat der Langzeitversuch mit den GF-Anoden gezeigt, dass die Doppelkathoden nach etwa 12 Zyklen eine konstante Leistungsabgabe erreichte, während die Leistung der EK-Konfiguration stetig abnahm (siehe Abbildung 16, rechts). Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei den hier ermittelten Leistungssteigerungen durch die verdoppelte Kathodenfläche um einen Minimalwert handelt, und dass der Effekt bei längerer Versuchsdauer, wie im Versuch mit den GF-Anoden gezeigt wurde, weitaus stärker ausfallen würde (siehe Kapitel 4.1.1.10).

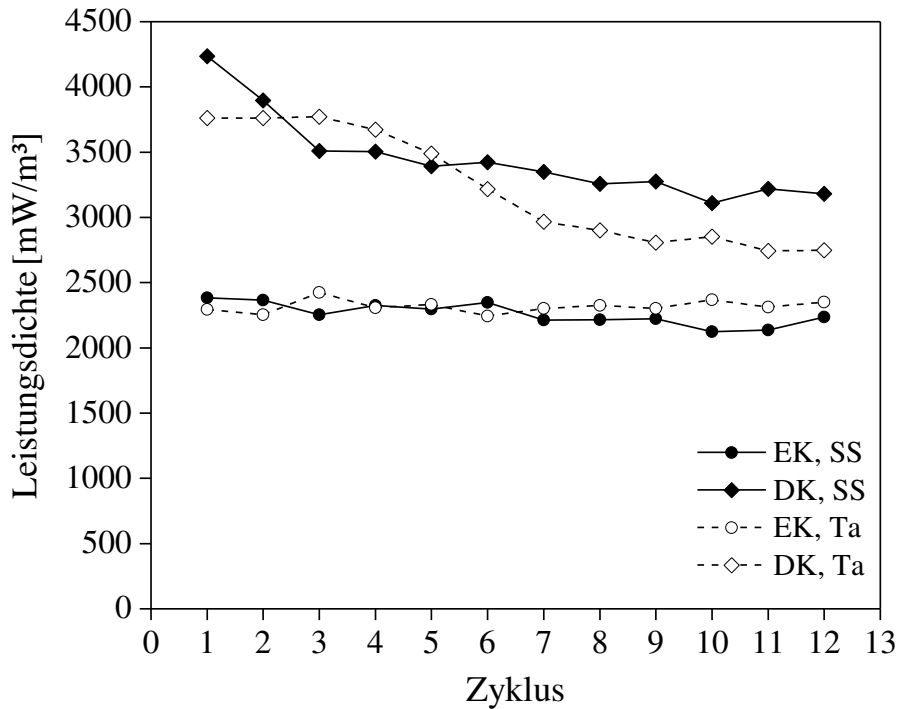
Wenn man nun die gestrichelten Kurven und die durchgezogenen Kurven in Abbildung 20 miteinander vergleicht, so wird die Leistungssteigerung durch den Einsatz der GFB-Anode deutlich. Für die MBZ, welche nur mit einer Kathode betrieben wurden (gestrichelte Linie), waren die Leistungsdichten der GFB um 59% höher als die der GF-Anoden. Im Falle der DK-MBZ ist dieser Effekt noch einmal höher – hier erreichten die mit den GFB-Anoden betriebenen MBZ 77% höhere Leistungen.

Diese ersten zwei Versuchsreihen haben zwei Dinge verdeutlicht – zum einen sollte die Kathodenfläche für ein Up-Scaling so groß wie möglich gewählt werden, und zum anderen sollten Graphitfaserbürsten als Anoden eingesetzt werden. Neben diesen zwei Maßnahmen wurde noch eine weitere Möglichkeit zur Leistungssteigerung der Einkammer-MBZ-Konfiguration untersucht, nämlich die Verwendung eines Edelstahlgewebes anstelle des Tantal-Drahtes zur Stromabgabe an die Kathode

#### **4.1.1.3 Untersuchung von Edelstahlgewebe zur Stromabgabe**

Da Tantal sehr teuer ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Migration der Elektronen über das Kathodenmaterial darstellt, wurde in einer weiteren Versuchsreihe ein V4A-Edelstahlgewebe ( $\rho = 6,99 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot m$ ) zur Stromabgabe verwendet, welches die gesamte Kathodenfläche abdeckte.

In dieser Versuchsreihe betrug der externe Widerstand ebenfalls  $100 \Omega$  und die MBZ wurden mit synthetischem Abwasser mit einer mittleren CSB-Konzentration von  $217 \text{ mg/L}$  betrieben. Aufgrund der geringeren CSB-Konzentration des synthetischen Abwassers wurde die HRT bei dieser Zykluszeit auf 23 Std. verkürzt, um den durch Substratmangel auftretenden Spannungsabfall am Ende eines Zyklus (siehe Abbildung 16, links) zu vermeiden. Die ausgewerteten mittleren Plateau-Leistungsdichten der Versuche mit dem Edelstahlgewebe zur Stromabgabe zur Kathode sind in Abbildung 21 graphisch aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Ergebnisse der Versuche mit den GFB-Anoden und dem Tantal-Draht zur Stromabgabe ebenfalls im Diagramm dargestellt.



**Abbildung 21: mittlere Plateauleistungsdichten der Versuchsreihen mit Tantal und Edeltahlgewebe (SS = stainless steel) zur Stromabgabe an die Kathode**

Der generelle Verlauf der Leistungsdichten der MBZ, welche mit einem Edeltahlgewebe ausgerüstet wurden, ähnelt denen der bereits präsentierten Versuchsreihen. Die Leistung der DK-MBZ nimmt innerhalb der ersten 12 Zyklen ab, während die der EK-MBZ fast konstant bleibt. Allerdings ist diese Abnahme im Falle der SS-DK-MBZ nicht so stark wie für die DK, welche mit einem Tantal-Draht bestückt war, während beide EK-Konfigurationen einen fast identischen Verlauf aufweisen. Dies hat zur Folge, dass die über die 12 Zyklen gemittelte Leistungsdichte der SS-DK-MBZ mit  $3466 \text{ mW/m}^3$  knapp  $200 \text{ mW/m}^3$  höher war als die der Ta-DK-MBZ ( $3224 \text{ mW/m}^3$ ).

Somit ist der leistungssteigernde Effekt der doppelten Kathodenfläche durch das Edeltahlgewebe von 39% (mit Tantal-Draht) auf 52% gesteigert worden, da die SS-EK-MBZ mit einer durchschnittlichen Leistungsdichte von  $2260 \text{ mW/m}^3$  in einem ähnlichen Bereich lag wie die Ta-EK-MBZ ( $2318 \text{ mW/m}^3$ ).

#### 4.1.1.4 Vergleich der Effizienz und der Energierückgewinnung

Die bisher vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die Leistung der membranlosen Einkammer-MBZ mit den untersuchten Maßnahmen deutlich gesteigert werden konnte.

Während die maximale, jemals erreichte Leistungsdichte der Konfiguration in Phase 1 noch bei  $1720 \text{ mW/m}^3$  lag [KLETKE et al., 2012] wurde unter Verwendung der GFB-Anoden in DK-Konfiguration mit einem Edelmetallgewebe zur Stromabgabe zur Kathode ein Maximalwert von  $5468 \text{ mW/m}^3$  erreicht. Dies entspricht einer Leistungssteigerung von 218% oder, anders ausgedrückt, um den Faktor 3,2.

Da die Leistungsdichte, egal auf welche Größe normiert, allerdings keine Auskunft darüber gibt, unter welchen Umständen die MBZ betrieben wurden und wie effizient die MBZ arbeiten, wurden die Ergebnisse zusätzlich in Bezug zur Coulomb'schen Effizienz (CE) und der Energierückgewinnung (NER) ausgewertet (siehe Kapitel 2.1.2 bzw. 2.3.1). Die Coulomb'sche Effizienz gibt an, wieviel des Substrates tatsächlich in Strom umgewandelt wurde (G1) wogegen die NER beziffert, wieviel elektrische Arbeit pro abgebauter Masse Substrat oder pro behandeltem Volumen Abwasser erzeugt wurde. Zur besseren Übersicht sind die wichtigsten Randbedingungen der oben vorgestellten Versuchsreihen noch einmal in Tabelle 12 zusammengefasst.

**Tabelle 12: Versuchseinstellungen und Randbedingungen der Experimente zur Leistungssteigerung ( $T = 21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )**

	$R_{\text{ext}}$ [ $\Omega$ ]	$\text{CSB}_{\text{zu}}$ [mg/L]	$\text{Leitf.}_{\text{zu}}$ [ $\mu\text{S/cm}$ ]	$B_V$ [g $\text{CSB}_{\text{zu}}/$ ( $\text{m}^3_{\text{MBZ}} \cdot \text{d}$ )]	$B_A$ [g $\text{CSB}_{\text{zu}}/$ ( $\text{m}^2_{\text{An}} \cdot \text{d}$ )]	$\text{HRT}_{\text{Zyklus}}$ [h]	$t_{\text{plateau}}$ [h] (SC/DC)	CSB-Elimi- nation [%]
<b>GF</b>	150	312	570	147	3,00	56	29/26	91
<b>GFB</b>	100	370	595	156	3,55	55	23/15	87
<b>GFB<sub>SS</sub></b>	100	308	525	254	5,74	23	22/13	80

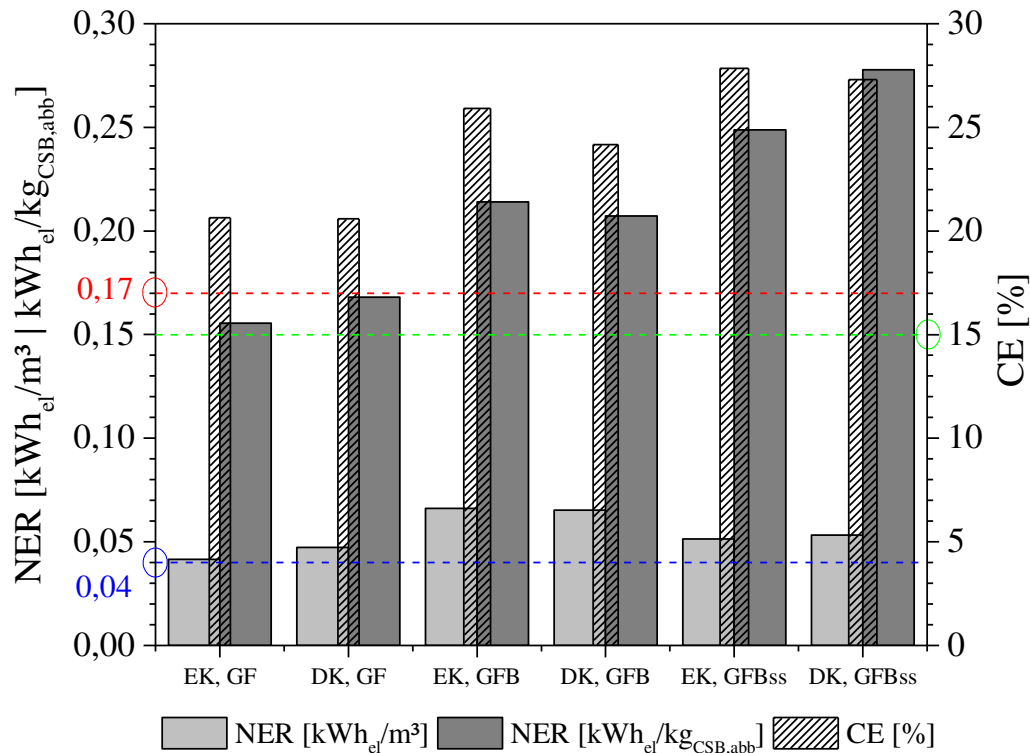
Wobei:  $B_V$  = Raumbelastung

$B_A$  = Flächenbelastung

$\text{HRT}_{\text{Zyklus}}$  = Hydraulische Aufenthaltszeit / Dauer eines Zyklus

$t_{\text{plateau}}$  = Dauer der konstanten Leistungsabgabe während der Plateauphase

Die für die einzelnen Versuchsreihen und MBZ-Konfigurationen berechneten mittleren CE- und NER-Werte sind in Abbildung 22 in einem Balkendiagramm graphisch dargestellt. Beim Betrachten des Diagrammes wird deutlich, dass sich die CE- und NER-Werte ansatzweise analog zu den weiter oben ausgewerteten Leistungsdichten verhalten. Mit den GFB-Anoden wurden höhere Werte erreicht als mit den GF-Anoden, und die Effizienz der GFB-Konfiguration wurde durch den Einsatz des Edelmetallgewebes zur Stromabgabe zur Kathode noch einmal verbessert. Was allerdings auch auffällt ist, dass sich die Werte der EK- und DK-Konfigurationen innerhalb der jeweiligen Versuchsreihen kaum voneinander unterscheiden.



**Abbildung 22: Gemittelte Energierückgewinnungswerte (NER) der einzelnen MBZ-Konfigurationen. Die farbigen, gestrichelten Linien entsprechen Literaturangaben - grün: CE für Glucose [CHAE et al., 2009]; blau und rot: NER<sub>vol</sub> und NER<sub>CSB</sub> für häusliches Abwasser [GE et al., 2014]**

Dies kann dadurch erklärt werden, dass, wie in Kapitel 4.1.1.1 bereits beschrieben, die Plateauphasen der beiden Konfigurationen unterschiedlich lang waren (siehe Abbildung 16, links bzw. Tabelle 12). Da sich die hier berechneten Werte allerdings auf die abgebaute Menge Substrat beziehen, wurde für die Berechnung die mittlere Leistung (NER) bzw. die mittlere Stromstärke (CE) eines gesamten Zyklus verwendet (siehe G1, G10, G11). Durch die unterschiedlich langen Phasen, in denen die MBZ hohe Spannungen lieferten, sind die berechneten mittleren Leistungen bzw. Stromstärken für die EK- und DK-Konfiguration in etwa gleich, was zu einer ähnlichen Effizienz führt. Durch eine Anpassung der Betriebsweise der MBZ bezüglich der hydraulischen Aufenthaltszeit (so dass ein Abfall der Leistung während eines Zyklus vermieden wird) könnten dieser Werte, zumindest für die DK-Konfiguration, noch weiter gesteigert werden. Dies ist ein weiterer wichtiger Hinweis für den späteren Betrieb im Pilotmaßstab.

Hier sollte die HRT anhand einer bestimmten CSB-Eliminationsrate so angepasst werden, dass in jedem Zyklus durchgängig konstant hohe Leistungen erzielt werden.

Da in kommunalem Abwasser die Verfügbarkeit an CSB als limitierender Faktor angesehen werden kann, welcher nicht in zu hohem Maße durch die MBZ entfernt werden darf, ist es wichtig, möglichst viel elektrische Arbeit pro abgebauter Masse an CSB zu erzielen. Aus diesem Grunde wird im Folgenden auf die Angabe der volumetrisch bezogenen Energierückgewinnung verzichtet, da diese für die hier vorliegenden Untersuchungen irrelevant ist.

Dieser Wert spielt eine größere Rolle, sofern wenig, dafür aber hochbelastetes Abwasser, mit Hilfe von MBZ-Systemen behandelt werden soll (z.B. Brauereiabwasser).

Neben den Maßnahmen zur Leistungssteigerung der membranlosen Einkammer-MBZ mit Luftkathoden wurden auch Untersuchungen bezüglich alternativer Katalysatoren für die Sauerstoffreduktion (ORR) durchgeführt, welche im folgenden Kapitel erläutert werden.

#### **4.1.2 Untersuchung alternativer ORR-Katalysatoren**

Im Zuge dieses Forschungsvorhabens, welches als Ziel hat, ein hochskaliertes MBZ-System längerfristig auf einer kommunalen Kläranlage zu betreiben, wurden vor dem Hintergrund der realisierbaren Praxistauglichkeit der MBZ-Technologie alternative ORR-Katalysatoren zu Platin untersucht. Aufgrund des Wertes von Platin als Katalysator (266€ / 10g 10wt% Pt/C) ist es notwendig, alternative Materialien zu finden, welche ansatzweise die ORR-Aktivität aufweisen wie Platin. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass sowohl die Leistungsdichten als auch die Effizienz und die Energierückgewinnung, welche mit den alternativen Katalysatoren erreicht werden können, mit denen von Platin vergleichbar sind. Weiterhin ist es essentiell, dass für die Herstellung der Kathoden keine hochtechnischen Apparaturen benötigt werden, und dass die Kosten pro m<sup>2</sup> Kathodenfläche so gering wie möglich gehalten werden.

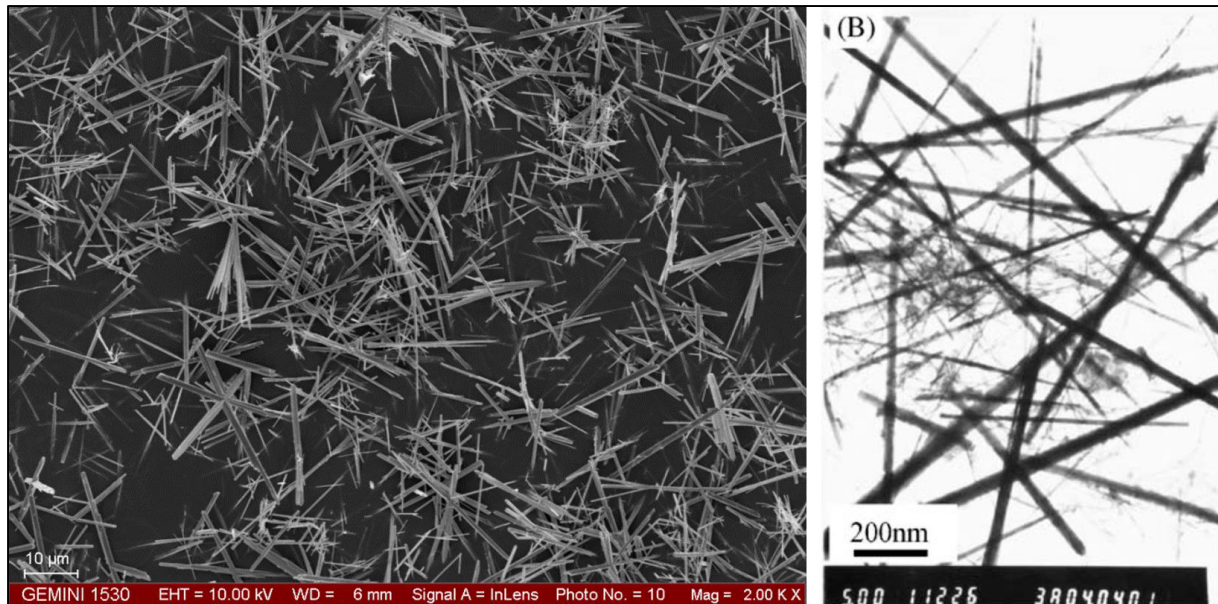
Die Literaturrecherche ergab, dass von der Vielzahl an untersuchten Katalysatoren Mangandioxid und mit Aktivkohle beschichtete Edelstahlkathoden für diese Untersuchungen in Frage kommen. Zum einen, da die Herstellung ohne komplexe Methoden möglich ist und die publizierten Leistungen denen von Platin ähneln und zum anderen, da beide Materialien sehr preisgünstig sind.

##### **4.1.2.1 Morphologische und röntgendiffraktometrische Untersuchung des MnO<sub>2</sub>**

Da die Pt-Kathoden und die SS-AC Kathoden mit industriell hergestellten Katalysatoren beschichtet wurden, wurde auf eine weitere Untersuchung der Eigenschaften verzichtet. Da das Mangandioxid wie in Kapitel 3.1.4 beschrieben allerdings selbst synthetisiert wurde, folgten hier zwei Untersuchungsmethoden, welche die Qualität des Syntheseproduktes sicherstellen sollten.

Ziel war es, reines  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> zu synthetisieren, da diese Phase des Mangandioxid die beste katalytische Aktivität aufweist [ZHANG et al., 2009]. Zunächst wurde das durch die Hydrothermalsynthese gewonnene Mangandioxid mittels Rasterelektronenmikroskopie auf seine Struktur hin analysiert. Aus der Publikation von YANG et al. (2006), welche die Synthese und Analyse von unterschiedlichen MnO<sub>2</sub>-Phasen beschreibt, kann entnommen werden, dass reines  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> als Nanostäbchen mit wenigen  $\mu\text{m}$  Länge vorliegt. Zum qualitativen Vergleich des selbst synthetisierten MnO<sub>2</sub> und dem der reinen  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Phase sind die selbst erstellten REM-Aufnahmen mit denen von YANG et al. (2006) in Abbildung 23 nebeneinander dargestellt.

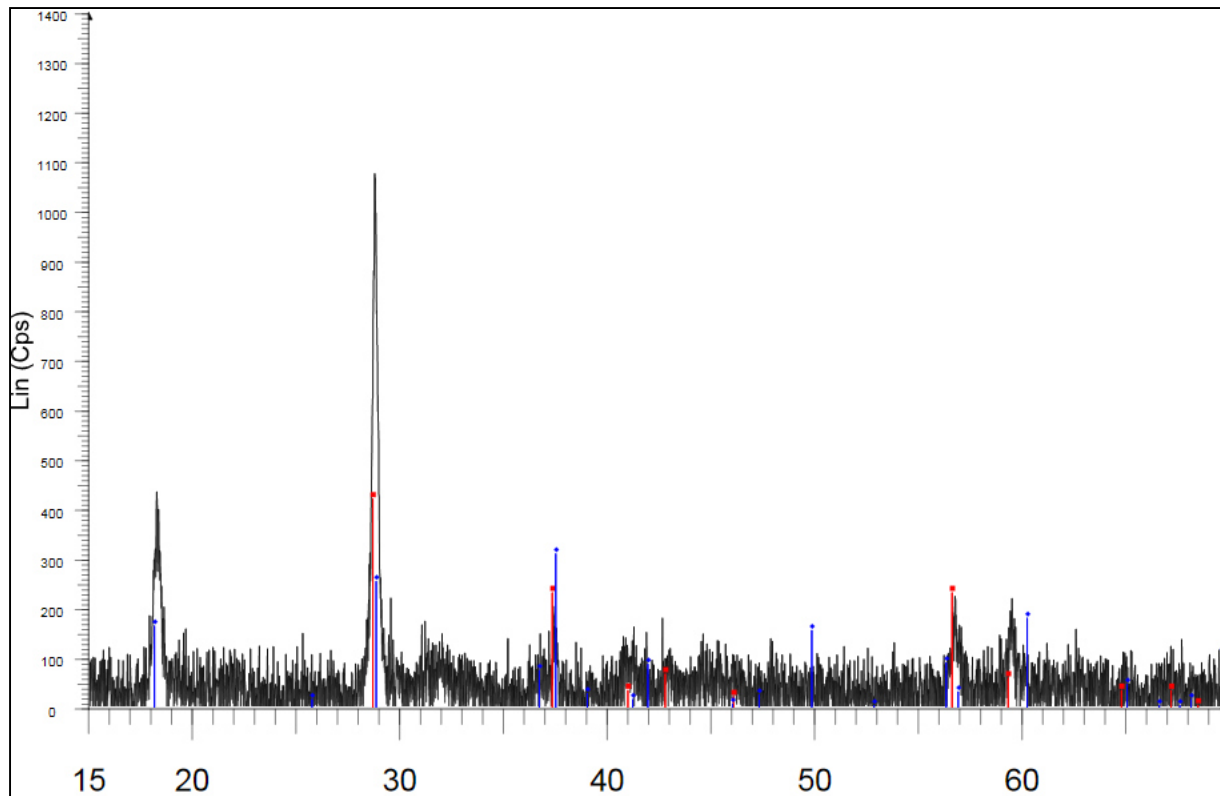




**Abbildung 23: REM-Aufnahme des eigens synthetisierten MnO<sub>2</sub> (links) und REM-Aufnahme der reinen  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> Phase (rechts, YANG et al., 2006)**

Wie auf der linken REM-Aufnahme ersichtlich, ähnelt das eigens synthetisierte MnO<sub>2</sub> von der Struktur her der erwünschten Reinphase des  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, welche in der rechten REM-Aufnahme zu sehen ist. Allerdings scheint die Größenverteilung der selbst synthetisierten MnO<sub>2</sub>-Stäbchen weitaus variabler zu sein, als es auf der Aufnahme im rechten Bild der Fall ist. Um genau zu klären, welche MnO<sub>2</sub>-Phase synthetisiert wurde, wurden Proben aus fünf Synthesen mit einem Röntgendiffraktometer analysiert. Alle fünf XRD-Analysen ergaben, dass jeweils exakt das gleiche Produkt hergestellt wurde. Ein Beispieldiffraktogramm einer der Analysen ist in Abbildung 24 dargestellt.

Neben den eigentlichen Peaks der Analyse sind in der Abbildung auch die charakteristischen Peaks der reinen  $\alpha$ - (blau) und  $\beta$ -Phase (rot) eingezeichnet. Wie gut zu erkennen ist, finden sich die Haupt-Peaks der  $\beta$ -Phase bei 29, 37, 57 und 59 Grad in der analysierten Probe wieder. Allerdings ist auch ein intensiver Peak bei 18 Grad zu sehen, welcher charakteristisch für die  $\alpha$ -Phase von Mangandioxid ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem synthetisierten Produkt um eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> handelt und nicht, wie erwartet, um reines  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.



**Abbildung 24: Diffraktogramm der XRD-Analyse des selbst synthetisierten MnO<sub>2</sub>. Die blau eingezeichneten Linien stehen für charakteristische Peaks der reinen  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Phase, die roten Linien für  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>**

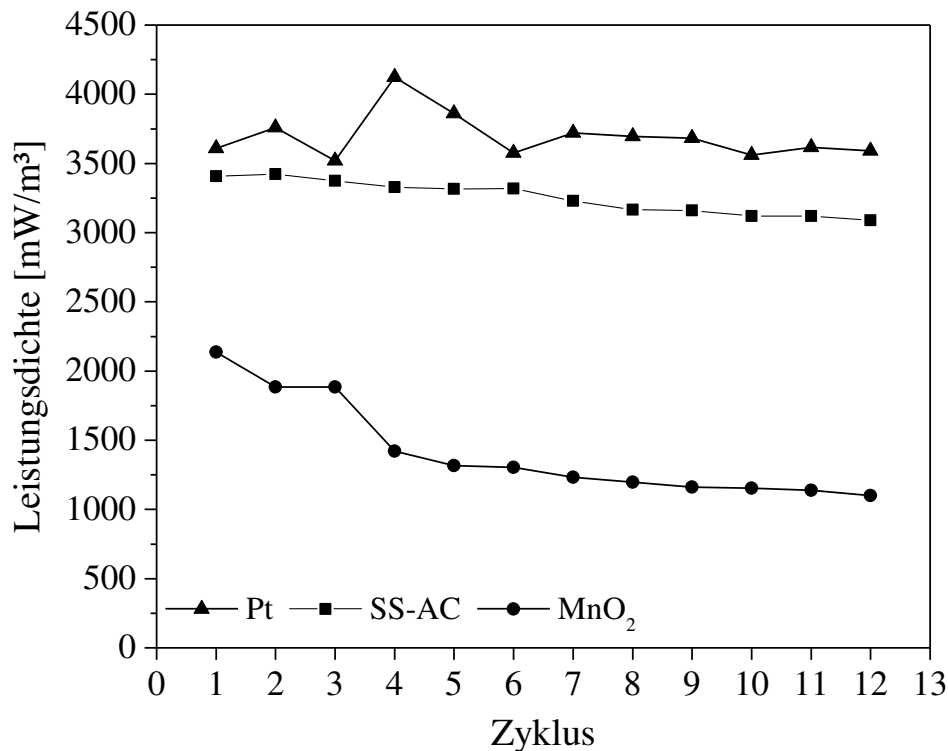
Im Folgenden werden die Versuchsreihen mit den drei unterschiedlichen Katalysatoren in Bezug zur Leistungsdichte, der Coulomb'schen Effizienz und der substratbezogenen Energierückgewinnung ausgewertet.

#### **4.1.2.2 Leistungsdichten, CE und NER der untersuchten Katalysatoren**

Analog zu den bisher vorgestellten Versuchsreihen, wurden die Experimente zu den Katalysatoren mit neuen Kathoden durchgeführt. Es wurden die bereits in den vorherigen Versuchsreihen verwendeten GFB-Anoden verwendet. Die HRT betrug 24 Std und das verwendete synthetische Abwasser hatte eine CSB-Konzentration von etwa 590 mg/L. Die Konzentration wurde in diesen Versuchsreihen verdoppelt, um einen Leistungsabfall während der Zyklen zu verhindern. Insgesamt wurden mit jedem Katalysator eine Polarisation und anschließend 12 Zyklen durchgeführt.

Für diese Versuchsreihen wurden ebenfalls jeweils drei SK- und drei DK-MBZ untersucht, bei denen der externe Widerstand auf 100  $\Omega$  gestellt wurde. Für eine bessere Vergleichbarkeit werden die Ergebnisse der Polarisationen, welche vor den Versuchsreihen durchgeführt wurden, weiter unten im Kapitel 4.1.2.3 zusammen mit den Resultaten der Elektrodenpotentialmessungen präsentiert.

Zur besseren Übersicht werden in diesem Kapitel nur die Ergebnisse der DK-Konfigurationen miteinander verglichen, da, wie bereits oben gezeigt, auch hier eindeutig höhere Leistungen mit zwei Kathoden erzielt wurden. Der Verlauf der gemittelten Plateau-Leistungsdichten während der 12 Zyklen ist in Abbildung 25 graphisch aufgetragen.



**Abbildung 25: Verlauf der mittleren Plateau-Leistungsdichten während der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Katalysatoren**

Anhand des obigen Graphen wird schnell deutlich, dass von den zwei untersuchten Alternativen zu Platin nur die Edelstahlkathoden mit Aktivkohlebeschichtung ähnliche Leistungsdichten wie die Kathoden mit Platin erreichen. Die MBZ, welche mit dem selbst synthetisierten MnO<sub>2</sub>-Katalysator beschichtet waren, erreichten im Mittel lediglich eine Leistungsdichte von 1387 mW/m<sup>3</sup>, was gerade einmal etwas mehr als 1/3 der Leistung von Platin entspricht (37,4%). Die mittlere Leistungsdichte der SS-AC Kathoden hingegen lag bei 3254 mW/m<sup>3</sup>, was nur 12,2% schlechter ist als das Ergebnis der Pt-Kathoden (3707 mW/m<sup>3</sup>).

Da die Leistungsdichte, wie im vorigen Kapitel bereits erläutert, allerdings keine Aussage über die Effektivität der MBZ-Systeme zulässt, wurden für die drei Versuchsreihen ebenfalls die CE- und NER-Werte berechnet, welche, zusammen mit den gemessenen CSB-Daten, in Tabelle 13 zusammengefasst sind.

Tabelle 13: Ergebnisse der Versuchsreihen mit unterschiedlichen Katalysatoren

	MnO <sub>2</sub>	SS-AC	Platin
CSB <sub>feed</sub> [mg/L]	588	593	560
CSB <sub>eli</sub> [%]	64,5	78	69,3
Mittlere Zyklus-LD [mW/m <sup>3</sup> ]	1387	3254	3707
CE [%]	11,2	13,8	18,6
NER [kWh <sub>el</sub> /kg <sub>CSB,abb</sub> ]	0,08	0,15	0,22

Ähnlich wie die Leistungsdichten verhalten sich auch die CE- und NER-Werte. Die besten Ergebnisse wurden mit den Platinkathoden erreicht. Anders als in der Literatur publiziert [z.B. LU et al., 2011; ZHANG et al., 2009], lieferten die Mangandioxid-Kathoden sowohl bei den Leistungsdichten, der Coulomb'schen Effizienz, als auch bei der Energierückgewinnung nur unzureichende Ergebnisse.

Diese geringen Ausbeuten können dadurch erklärt werden, dass kein reines  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, sondern eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> synthetisiert wurde. Die Synthese des MnO<sub>2</sub> ist zwar einfach zu bewerkstelligen und wäre auch auf einer normal ausgestatteten Kläranlage möglich, allerdings ist die Prozedur relativ zeitintensiv und die Ergebnisse weichen stark von den erwarteten ab. Daher wurden weitere Untersuchungen dieser Kathoden für mögliche Up-Scaling Versuche nicht in Betracht gezogen.

Die SS-AC Kathoden, deren Herstellung in nur einem einzigen Schritt erfolgt und welche mit Abstand am günstigsten sind, erbrachten, wie in Abbildung 25 dargestellt, ähnliche Leistungen wie die Pt-Kathoden, allerdings fallen die CE- und NER-Werte kleiner aus. Da bei der Herstellung dieser Kathode auf eine PTFE-Diffusionsschicht verzichtet wurde, kann ein Grund hierfür eine erhöhte Sauerstoffdiffusion in die Anodenkammer sein, welche für unerwünschte heterotrophe Nebenreaktionen sorgt, was auch die gesteigerte CSB-Elimination von 78% erklären würde (siehe Tabelle 13). Diese Annahme wird auch dadurch verstärkt, dass viele der gebauten Kathoden nicht zu 100% wasserdicht waren, was auf eine unzureichend ausgebildete Diffusionsschicht hinweist. Grundsätzlich kann aber geschlussfolgert werden, dass diese Art der Kathoden aufgrund des Preises, der einfachen Herstellung und der erreichten Leistungsdichten für weitere Forschungsvorhaben, die sich mit der Hochskalierung von MBZ beschäftigen, durchaus geeignet erscheinen.

Eine weitere Erkenntnis, die aus diesen Versuchen gewonnen wurde, ist die Tatsache, dass sich die Werte der Pt-Kathoden dieser Versuchsreihe von denen der in Kapitel 4.1.1.3 beschriebenen Ergebnisse unterscheiden. Während die mittlere Leistungsdichte in diesem Versuch mit 3707 mW/m<sup>3</sup> höher war als im Ersten (3466 mW/m<sup>3</sup>), sind die CE- und NER-Werte deutlich geringer (18,6 vs. 27,3% bzw. 0,22 vs. 0,28 kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB,abb</sub>).

Dies kann jedoch durch die höhere CSB-Konzentration des synthetischen Abwassers begründet werden. Durch die höhere CSB-Belastung in diesem Versuch wurde im Schnitt 132 mg CSB pro Zyklus abgebaut ( $560 \text{ mg/L} \cdot 0,693 \cdot 0,34 \text{ L}$ , siehe Tabelle 13). In der Versuchsreihe zur Untersuchung des Edeltahlgewebes lag die mittlere CSB-Konzentration des synthetischen Abwassers bei 308 mg/L und die mittlere Menge an abgebautem CSB betrug 84 mg/Zyklus ( $308 \text{ mg/L} \cdot 0,8 \cdot 0,34 \text{ L}$ , siehe Tabelle 12).

Die leicht erhöhte Leistungsdichte im Versuch mit dem doppelt konzentrierten synthetischen Abwasser führt zu einer, absolut gesehen, leicht erhöhten elektrischen Arbeit. Wenn man diese nun aber auf die abgebaute Masse an Substrat bezieht, welche im zweiten Versuch um 57% größer war, so lassen sich die kleineren CE- und NER-Werte erklären.

Auch dies ist ein wichtiger Hinweis auf die Einsatzmöglichkeiten von MBZ im Bereich der kommunalen Abwasserreinigung, denn das Ergebnis zeigt, dass die MBZ unter geringen Belastungen, welche mit kommunalem Abwasser zu erwarten sind, effizienter betrieben werden können.

Eine weitere Möglichkeit, die Leistungen der unterschiedlichen Katalysatoren zu beziffern, ist die Aufnahme von Polarisationskurven unter Berücksichtigung der Elektrodenpotentiale der Anode und Kathode. Mit dieser Methode, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel erläutert werden, kann eine Aussage darüber getroffen werden, von welcher Elektrode die Gesamtleistung der MBZ-Konfiguration limitiert wird.

#### 4.1.2.3 Untersuchung der Elektrodenpotentiale der ORR-Katalysatoren

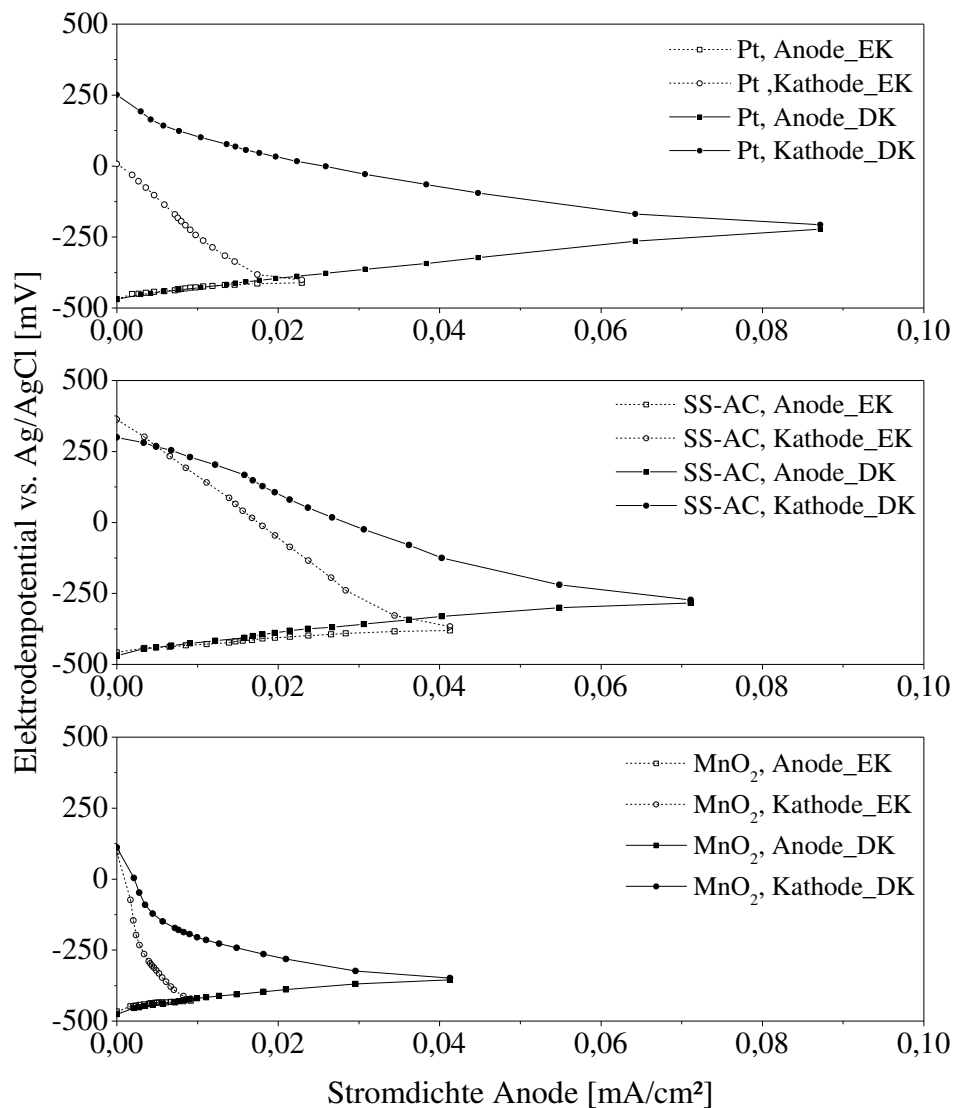
Die Aufnahme der Polarisationskurven unter Berücksichtigung der Elektrodenpotentiale wurde jeweils nach den eigentlichen Versuchsreihen zur Untersuchung der Katalysatoren durchgeführt. Hierbei wurden die bereits installierten Kathoden verwendet, um den Effekt des Kathodenfouling auf die Kathodenleistung mit zu berücksichtigen und somit zu klären, warum die Leistungen der Einzelkathoden-Konfigurationen, wie in Kapitel 4.1.1.1 gezeigt, mit der Zeit abnahmen. Beispielhaft sind Fotos von drei der untersuchten Kathoden in Abbildung 26 dargestellt, um das Ausmaß des Kathodenfouling besser zu verdeutlichen.



Abbildung 26: Kathodenfouling an den untersuchten Kathoden (Links: Pt, Mitte: MnO<sub>2</sub>, Rechts: SS-AC)

Da die Aufnahme der Elektrodenpotentiale nur an jeweils einer EK- und einer DK-MBZ gleichzeitig erfolgen konnte, wurde die Polarisation als Triplikat für jeden Katalysator an drei hintereinander folgenden Tagen durchgeführt.

Die Mittelwerte der gemessenen Elektrodenpotentiale sind folgend in Abbildung 27 aufgezeichnet.



**Abbildung 27: Mittelwerte der gemessenen Elektrodenpotentiale der drei unterschiedlichen Katalysatoren**

Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Prinzip analog zu denen, welche in den zuvor durchgeführten Versuchsreihen zur Leistungsbestimmung (siehe Abbildung 25) bereits gezeigt wurden. Anhand der erreichten Stromstärke und dem Abfall des Kathodenpotentials kann man erkennen, dass die Platin-Kathoden die beste ORR-Aktivität aufweisen, gefolgt von den SS-AC-Kathoden und am schlechtesten wird die Sauerstoffreduktion von MnO<sub>2</sub> katalysiert.

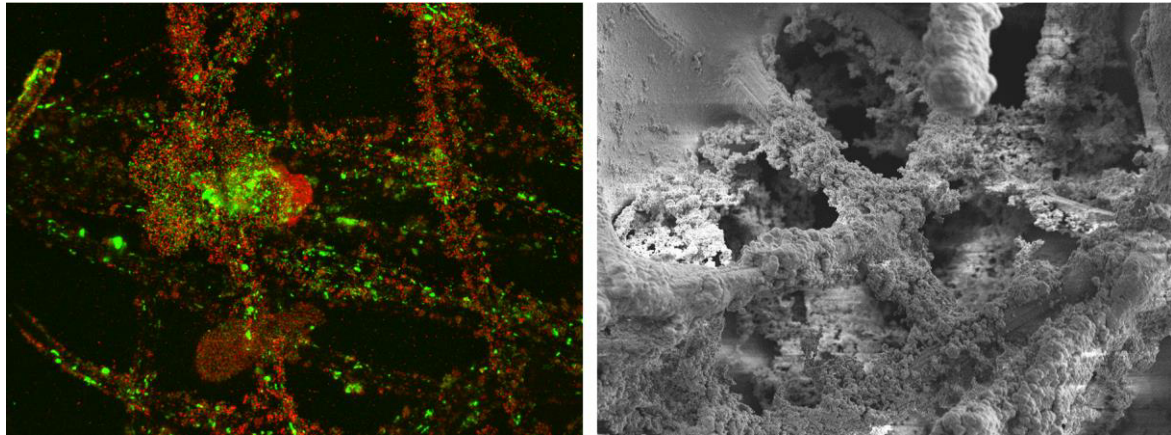
Der Abfall des Kathodenpotentials ist auf die in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Effekte der Konzentrationspolarisation und der Aktivierungsverluste zurückzuführen und kann wie folgt erklärt werden:

Je geringer der externe Widerstand eingestellt wird, desto größer wird der Strom, der zwischen der Anode und Kathode fließt. Je größer dieser Strom, desto größer auch die Anzahl an Elektronen, welche pro Zeiteinheit an der Kathode auf Sauerstoff übertragen werden können. Im theoretischen Idealfall würden alle ankommenden Elektronen sofort von dem Katalysator genutzt, um den Sauerstoff zu reduzieren und die Spannung würde konstant gehalten.

Da es in der Realität jedoch zu Massentransport-Limitationen seitens des in die Zelle diffundierenden Sauerstoffs und Aktivierungsverlusten seitens des Katalysators kommt, können nicht alle Elektronen für die Sauerstoffreduktion verwendet werden, und somit sinkt das Kathodenpotential mit steigender Stromstärke. Die Steigung des abfallenden Kathodenpotentials ist also ein Maß dafür, wie effizient der Katalysator in der Lage ist, die zur Verfügung stehenden Elektronen zu nutzen. Dieser Versuch zeigte, dass die Verdopplung der Kathodenfläche die Kathodenreaktion deutlich gesteigert und somit den Abfall des Kathodenpotentials reduziert hat. Außerdem ist zu erkennen, dass mögliches Kathodenfouling weniger starken Einfluss auf die ORR-Aktivität der Kathoden hat, je größer die Kathodenfläche ist (flacherer Abfall des Potentials bei DK-Konfiguration), was die Ergebnisse aus dem Langzeitversuch mit Graphitfilz bestätigt (siehe Kapitel 4.1.1.1). Im Falle der Anoden wird durch Abbildung 27 gezeigt, dass die Leistung der MBZ ausschließlich von der Kathodenreaktion limitiert wird, da der Anstieg des Anodenpotentials mit jedem Katalysator und in jeder Konfiguration gleichmäßig verläuft.

#### **4.1.2.4 Mikroskopische Untersuchungen**

Um die Struktur des Biofilms auf den Anoden genauer zu untersuchen, wurden zwei verschiedene mikroskopische Techniken angewendet. Zum einen wurden Proben der mit Biofilm bewachsenen Graphitfasern mit einem Kryo-REM untersucht und zum anderen wurde der Biofilm mit speziellen Farbstoffen angefärbt, um die Bakterien und die sie umgebenden EPS-Strukturen sichtbar zu machen und mit einem CLSM analysiert. In Abbildung 28 sind zwei der Aufnahmen nebeneinander dargestellt, welche den Biofilm unabhängig der Bakteriengruppen darstellen. Auf beiden Aufnahmen ist gut zu erkennen, dass sich der Biofilm relativ dicht um die einzelnen Graphitfasern ausgebildet hat, und dass es bei Überschneidungen der Fasern auch zu Anhäufungen von Bakterien kommen kann.



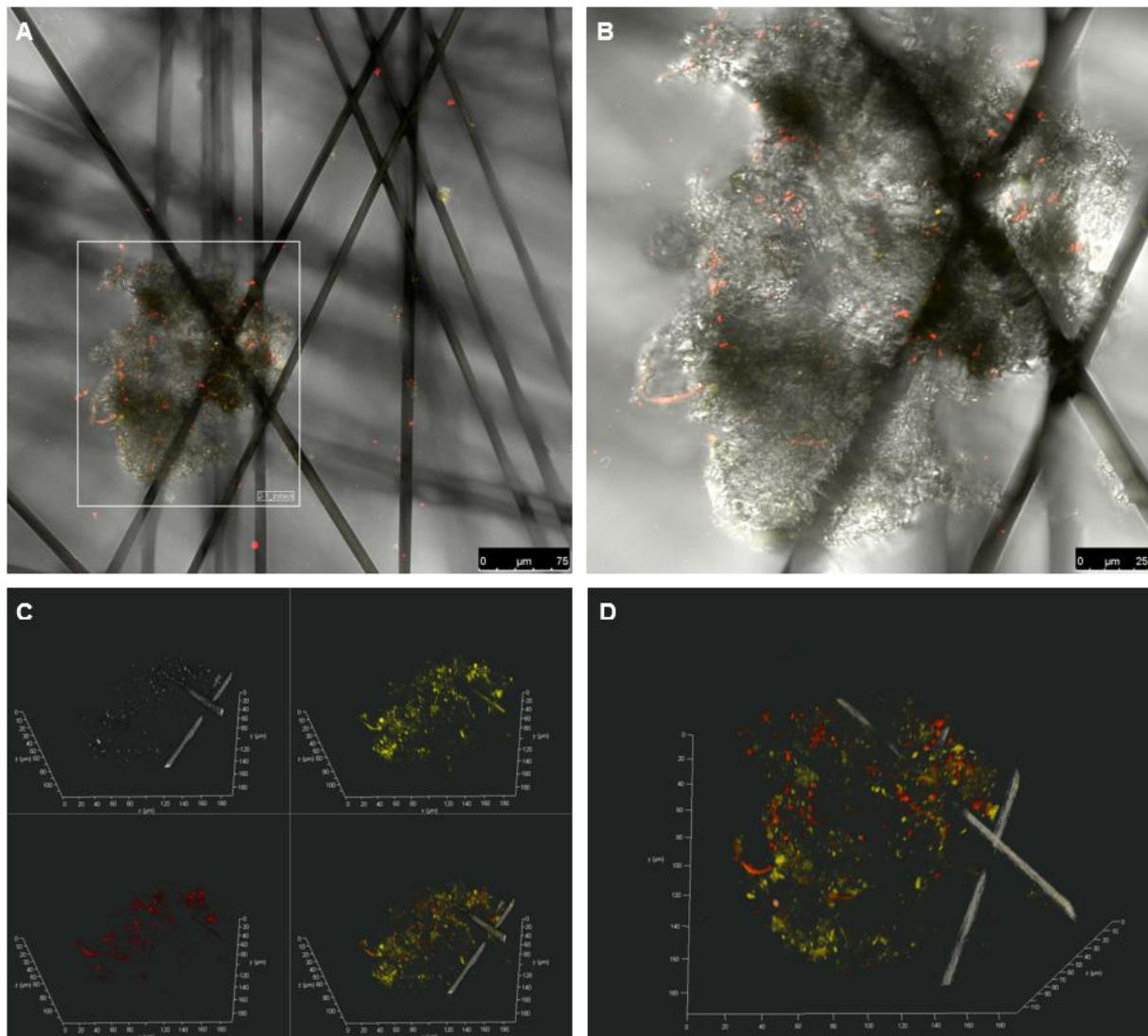
**Abbildung 28: Mikroskopische Aufnahmen des Biofilms auf den Graphitfasern der Anoden. Links: CLSM (Rot: Bakterien, grün: EPS) [Edith Nettmann, RUB]. Rechts: REM [Sabine Adler, RUB]**

Die FISH-Analyse der Proben 4 und 13 ergab, dass die Hybridisierungsrate aller Präparate der Probe 13 wesentlich niedriger ausfiel als bei Probe 4. Dies zeigte sich durch schwache und diffuse Fluoreszenzsignale sowohl für die FISH-Sonden SHEW227 als auch für GEO3A-C (Abbildung 29 - Abbildung 32, aufgenommen von Edith Nettmann, LS Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik, RUB).

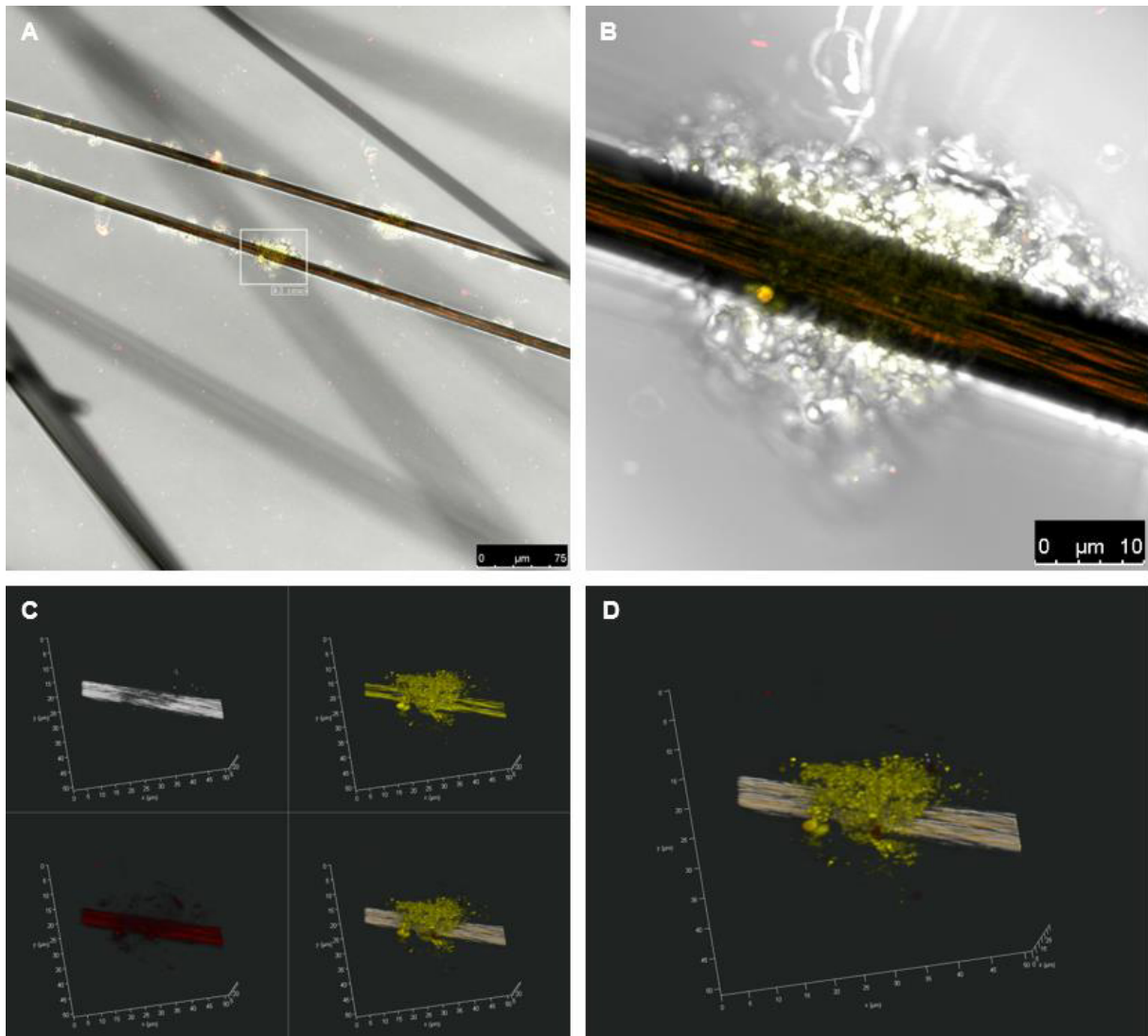
Die schlechteren Hybridisierungen der FISH-Sonden können durch eine eingeschränkte Stoffwechselaktivität der Bakterien begründet sein, wodurch keine ausreichende Anzahl an Zielmolekülen (16S rRNA) für die eingesetzten FISH-Sonden in den Zellen vorliegen und so nur schwache, diffuse Fluoreszenzsignale detektiert werden.

Nachfolgend werden Abbildungen von jeweils zwei z-Stacks der Proben 4 und 13 aufgeführt.

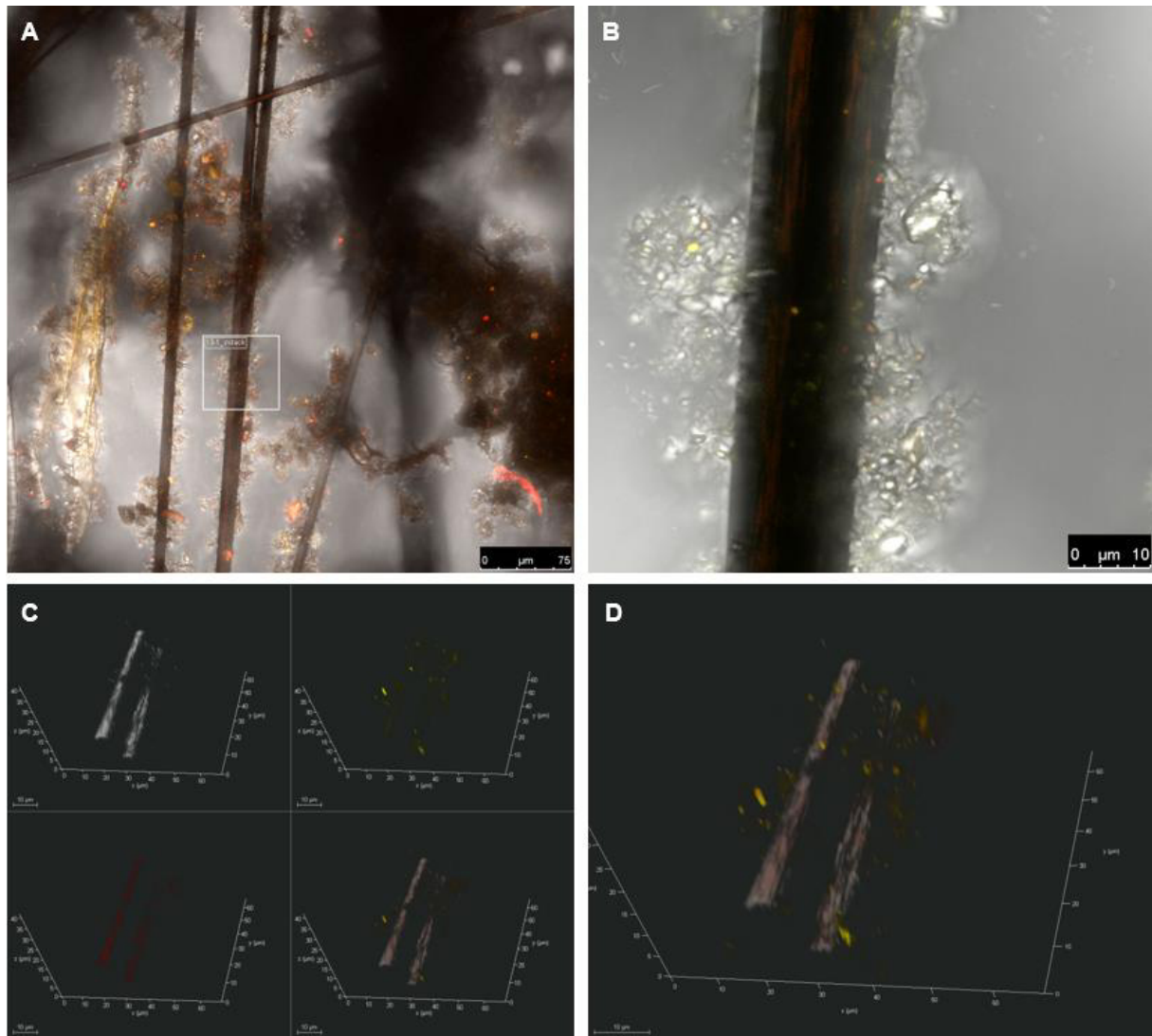




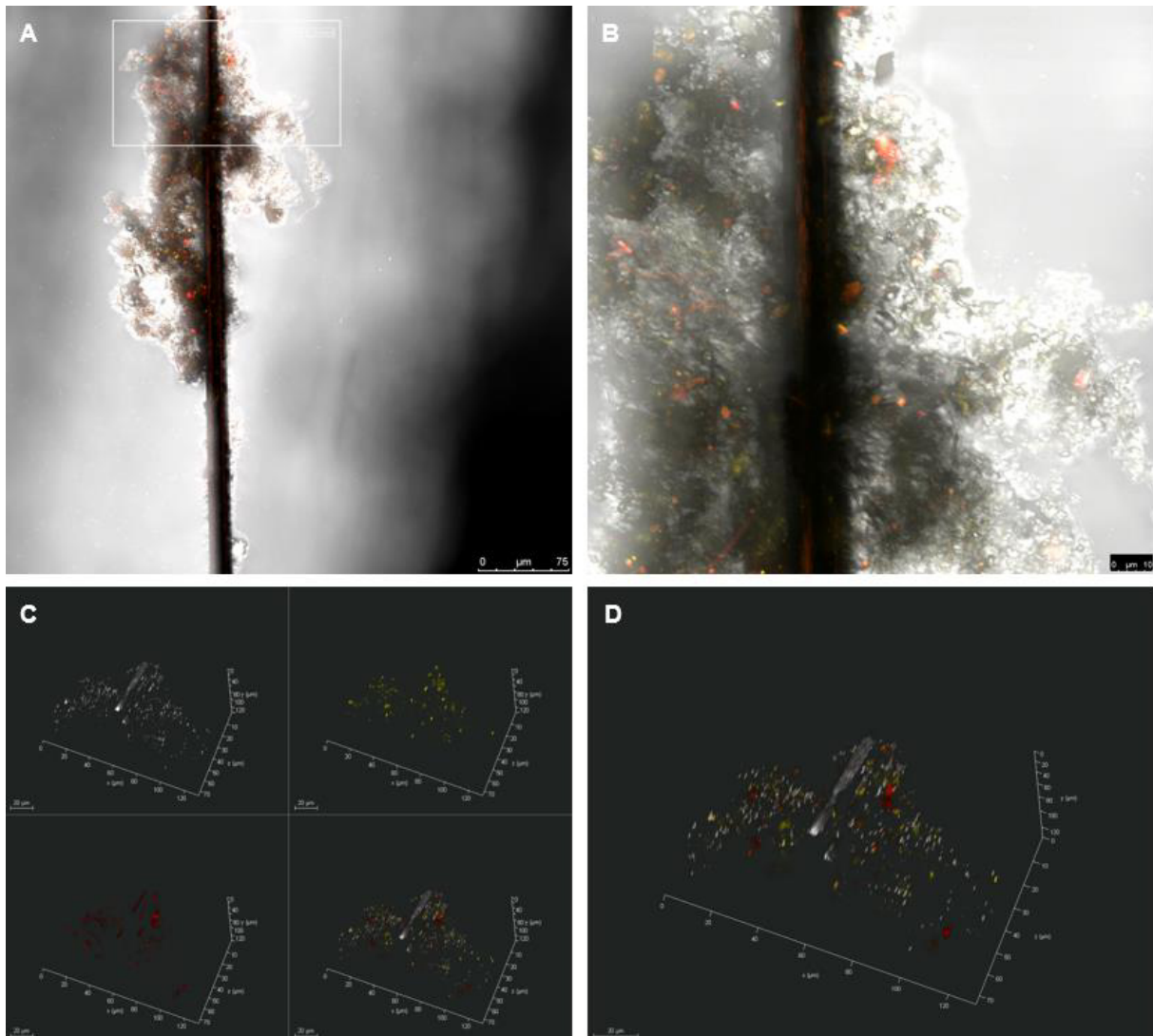
**Abbildung 29: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 4-1 mit den Sonden SHE227 (rot; *Shewanella* sp.) und GEO3A-C (gelb, *Geobacter* sp.).** **A.** Maximale Projektion eines z-Stacks von einem Anoden-Biofilm. Die Anodenfasern sind mittels Transmission schwarz abgebildet. **B.** Maximale Projektion eines z-Stacks von dem in Bild A markierten Ausschnitts. Auch hier sind die Anodenfasern mittels Transmission schwarz abgebildet. **C.** Dreidimensionale Darstellung der Abbildung B. Mittels Reflektion sind die Anodenfasern dargestellt (grau, oben links), das Fluoreszenzsignal der GEO3A-C ist gelb dargestellt (oben rechts), das Fluoreszenzsignal der SHEW227 ist rot dargestellt (unten links) und die Abbildung unten rechts stellt das überlagerte Bild aus den drei vormals genannten dreidimensionalen Einzelbilder dar (= overlay). **D.** Vergrößerte Darstellung des dreidimensionalen overlays.



**Abbildung 30: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 4-3 mit den Sonden SHE227 (rot; *Shewanella* sp.) und GEO3A-C (gelb, *Geobacter* sp.).** **A.** Maximale Projektion eines z-Stacks von einem Anoden-Biofilm. Die Anodenfasern sind mittels Transmission schwarz abgebildet. **B.** Maximale Projektion eines z-Stacks von dem in Bild A markierten Ausschnitt. Auch hier sind die Anodenfasern mittels Transmission schwarz abgebildet. **C.** Dreidimensionale Darstellung der Abbildung B. Mittels Reflektion sind die Anodenfasern dargestellt (grau, oben links), das Fluoreszenzsignal der GEO3A-C ist gelb dargestellt (oben rechts), das Fluoreszenzsignal der SHEW227 ist rot dargestellt (unten links) und die Abbildung unten rechts stellt das überlagerte Bild aus den drei vormals genannten dreidimensionalen Einzelbilder dar (= overlay). **D.** Vergrößerte Darstellung des dreidimensionalen overlays.



**Abbildung 31: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 13-1 mit den Sonden SHE227 (rot; *Shewanella* sp.) und GEO3A-C (gelb, *Geobacter* sp.).** **A.** Maximale Projektion eines z-Stacks von einem Anoden-Biofilm. Die Anodenfasern sind mittels Transmission schwarz abgebildet. **B.** Maximale Projektion eines z-Stacks von dem in Bild A markierten Ausschnitts. Auch hier sind die Anodenfasern mittels Transmission schwarz abgebildet. **C.** Dreidimensionale Darstellung der Abbildung B. Mittels Reflektion sind die Anodenfasern dargestellt (grau, oben links), das Fluoreszenzsignal der GEO3A-C ist gelb dargestellt (oben rechts), das Fluoreszenzsignal der SHEW227 ist rot dargestellt (unten links) und die Abbildung unten rechts stellt das überlagerte Bild aus den drei vormals genannten dreidimensionalen Einzelbilder dar (= overlay). **D.** Vergrößerte Darstellung des dreidimensionalen overlays.



**Abbildung 32: Fluoreszenz in Situ Hybridisierung (FISH) von Probe 13-3 mit den Sonden SHE227 (rot; *Shewanella* sp.) und GEO3A-C (gelb, *Geobacter* sp.).** **A.** Maximale Projektion eines z-Stacks von einem Anoden-Biofilm. Die Anodenfasern sind mittels Transmission schwarz abgebildet. **B.** Maximale Projektion eines z-Stacks von dem in Bild A markierten Ausschnitts. Auch hier sind die Anodenfasern mittels Transmission schwarz abgebildet. **C.** Dreidimensionale Darstellung der Abbildung B. Mittels Reflektion sind die Anodenfasern dargestellt (grau, oben links), das Fluoreszenzsignal der GEO3A-C ist gelb dargestellt (oben rechts), das Fluoreszenzsignal der SHEW227 ist rot dargestellt (unten links) und die Abbildung unten rechts stellt das überlagerte Bild aus den drei vormals genannten dreidimensionalen Einzelbilder dar (= overlay). **D.** Vergrößerte Darstellung des dreidimensionalen overlays.

## 4.2 11L Prototyp MBZ

Die Erkenntnisse aus den in Kapitel 4.1.1 durchgeführten Versuchsreihen zur Leistungssteigerung der membranlosen Einkammer-MBZ Konfiguration wurden in einem nächsten Schritt genutzt, um einen ersten Prototyp einer 11L-MBZ zu konstruieren. Die Leistungsdichten für die großen MBZ werden in den folgenden Kapiteln auf die Kathodenfläche normiert angegeben, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Ergebnissen der kleinen MBZ zu gewährleisten. Wegen des mehr als 30fach größeren Volumens der Zellen wäre dies ansonsten nicht möglich. Die Inokulation des 11L-MBZ Prototyps dauerte 26 Tage (siehe Abbildung 33) und somit weitaus länger, als für die kleinen Zellen. Allerdings wurde reales Abwasser benutzt, um die Zelle neu zu befüllen.

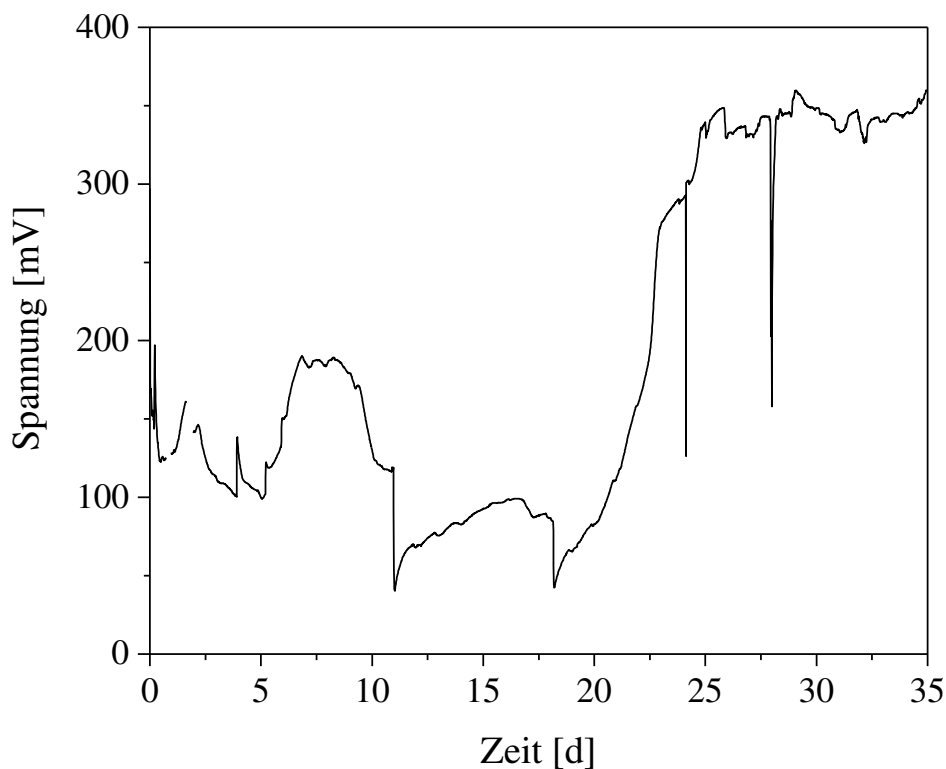
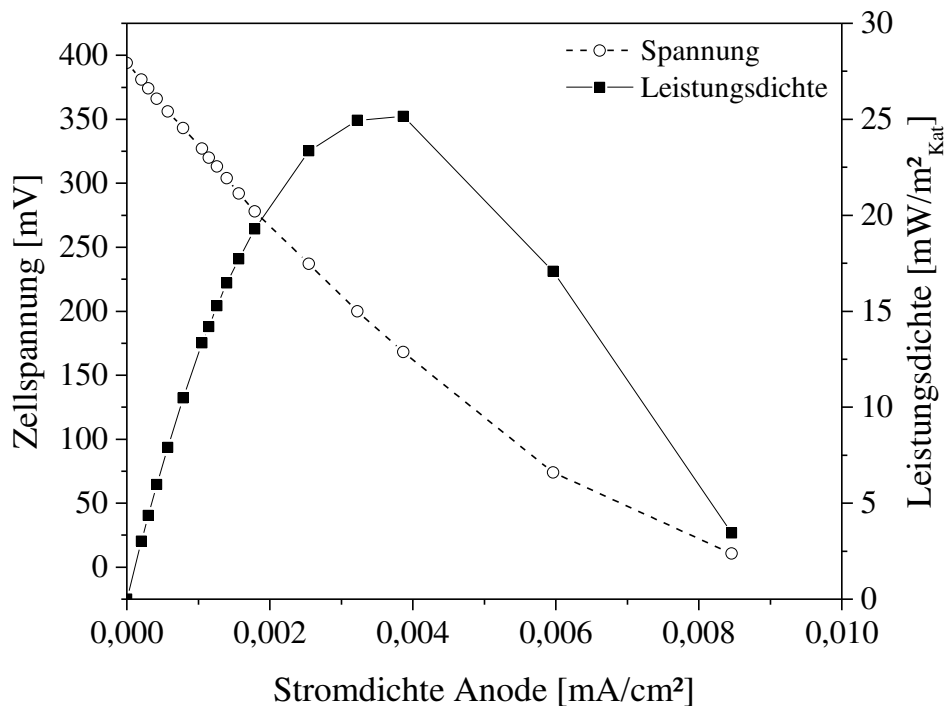


Abbildung 33: Spannungsverlauf während der Inokulation des 11L-MBZ Prototyps

Während der Inokulation wurden Leistungsdichten von bis zu  $80 \text{ mW/m}^2$  erreicht, welche im Bereich der mit den kleinen MBZ erreichten Leistungsdichten lagen ( $130 - 180 \text{ mW/m}^2$ ). Die Polarisation, deren Ergebnisse in Abbildung 34 dargestellt sind, ergab, dass das Leistungsmaximum des 11L-Prototyps bei einem externen Widerstand von lediglich  $35 \Omega$  lag, was geringer war als bei den kleinen Zellen ( $100 - 200 \Omega$ ).

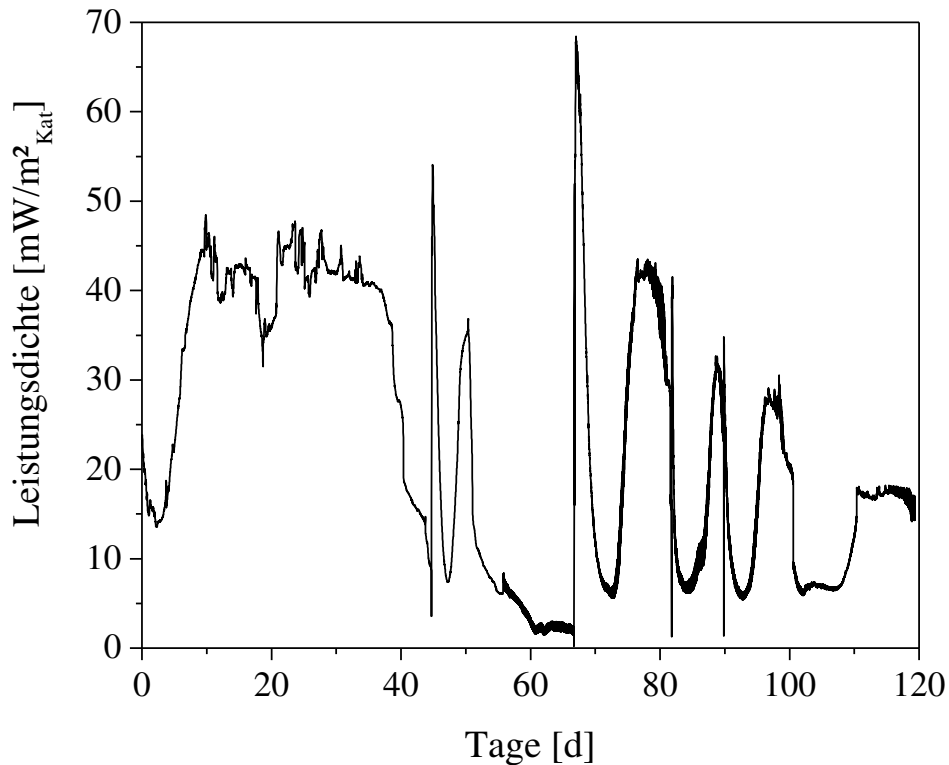


**Abbildung 34: Polarisations- und Leistungskurve des 11L-MBZ Prototyps**

Dieser Unterschied kann auf die unterschiedliche Inokulationsstrategie zurückgeführt werden. Durch die Inokulation bei einem niedrigeren Widerstand konnte sich der Biofilm, welcher sich auf der Anode ausgebildet hat, besser an höhere Stromdichten adaptieren. Verwunderlich war allerdings die geringe Leistungsdichte von nur etwa  $25 \text{ mW/m}^2_{\text{Kat}}$ , welche während der Polarisation erreicht wurde. Diese geringe Leistung kann jedoch durch die CSB-Analyse des Zulaufs, welcher für die Polarisation verwendet wurde, erklärt werden.

Hier lag die CSB-Konzentration bei gerade einmal  $149 \text{ mg/L}$ . Die durchschnittliche CSB-Konzentration des Abwassers, mit dem die Zelle sonst betrieben wurde, lag im Schnitt bei  $613 \text{ mg/L}$ . Die plötzliche Reduktion der CSB-Belastung führte in diesem Falle zu einer stark verminderten Leistung der Zelle, da es während der Polarisation höchstwahrscheinlich bereits zu einem Substratmangel gekommen ist.

Nach der Polarisation wurde der externe Widerstand auf  $35 \Omega$  gestellt, und die ersten Versuche mit dem Prototyp wurden gestartet. Hierbei ging es zunächst einmal darum zu sehen, wie sich die MBZ im Betrieb mit realem Abwasser verhält, und ob die generelle Konstruktion des Reaktors überhaupt längerfristig betrieben werden kann. Diese ersten Versuchsergebnisse mit der Prototyp-MBZ sind in Abbildung 35 dargestellt. Wie man gut erkennen kann, unterscheiden sich die Zyklen deutlich von denen, die mit den kleinen Zellen und synthetischem Abwasser erzeugt wurden. Die Zyklusdauer variiert zwischen vier und 42 Tagen. Lediglich der erste Zyklus weist eine halbwegs konstante Plateauphase auf.



**Abbildung 35: Verlauf der Leistungsdichte während der Vorversuche mit der 11L-Prototyp MBZ**

Alle anderen Zyklen sind durch einen Peak direkt nach der Befüllung, einem anschließendem Abfall und einem folgenden zweiten Peak charakterisiert. Diese zwei Peaks repräsentieren wahrscheinlich zwei unterschiedliche Substratgruppen, die von dem exoelektrogenen Biofilm auf der Anode unterschiedlich schnell verwertet werden können. Bei dem ersten Peak wird es sich um leicht abbaubare Verbindungen handeln, während der zweite Peak durch den Abbau organischer Verbindungen hervorgerufen wird, welche schwerer abbaubar sind. Ähnliche Leistungsverläufe wurden z.B. auch von LUO et al. (2009) festgestellt, welche Ihre MBZ mit einer Mischung aus Glucose und Phenolen betrieben haben.

Der erste Peak, welcher, ähnlich wie in Abbildung 35 zu sehen ist, größer als der Folgende war, wurde in genannter Studie durch den Abbau der Glucose hervorgerufen. Die schwer abbaubaren Phenole hingegen verursachten den zweiten Peak.

Die Leistungsdichte des Prototyps fiel mit der Zeit von ursprünglich 45 mW/m<sup>2</sup> auf etwa 20 mW/m<sup>2</sup> an Tag 120. Dies kann jedoch durch die Temperatur in der Versuchshalle erklärt werden, welche zu Beginn der Versuche noch bei etwa 25 °C lag und in den vier Monaten, in denen der Prototyp betrieben wurde, auf etwa 18°C fiel. Durch die langen Aufenthaltszeiten in der MBZ hat das Abwasser die Raumtemperatur angenommen. Die CSB-Konzentration im Zulauf betrug im Schnitt 613 ± 131 mg/L, und die CSB-Elimination lag bei 82,7 ± 4,5 %. Die NER und CE-Werte waren mit 0,11 kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB,abb</sub> und 17,6% geringer als bei den kleinen Zellen, lagen aber in der gleichen Größenordnung.

Diese ersten Erfahrungen mit einer MBZ im Litermaßstab zeigten, dass die Konstruktion des Prototyps auch über mehrere Monate Leistung liefern kann, und dass der generelle Aufbau der Zelle für die vier MBZ, welche auf der KA Bottrop betrieben werden sollten, übernommen werden konnte.

### 4.3 45L Pilot MBZ auf der KA Bottrop

Aufbauend auf den Erkenntnissen der oben vorgestellten Ergebnisse mit der 11L-Prototyp MBZ wurde das 45L MBZ System, bestehend aus vier einzelnen Zellen, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, konstruiert und auf der Kläranlage Bottrop Ende Oktober 2014 in Betrieb genommen.

#### 4.3.1 Inokulation des Pilot-MBZ Systems

Wie im Material und Methoden Teil bereits erläutert, wurden die vier 11L-MBZ auf der KA Bottrop mit unterschiedlichen Strategien inokuliert, um herauszufinden, welche Zusätze für einen erfolgreichen Start der Zellen wirklich essentiell sind. Die resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 36 graphisch aufgetragen.

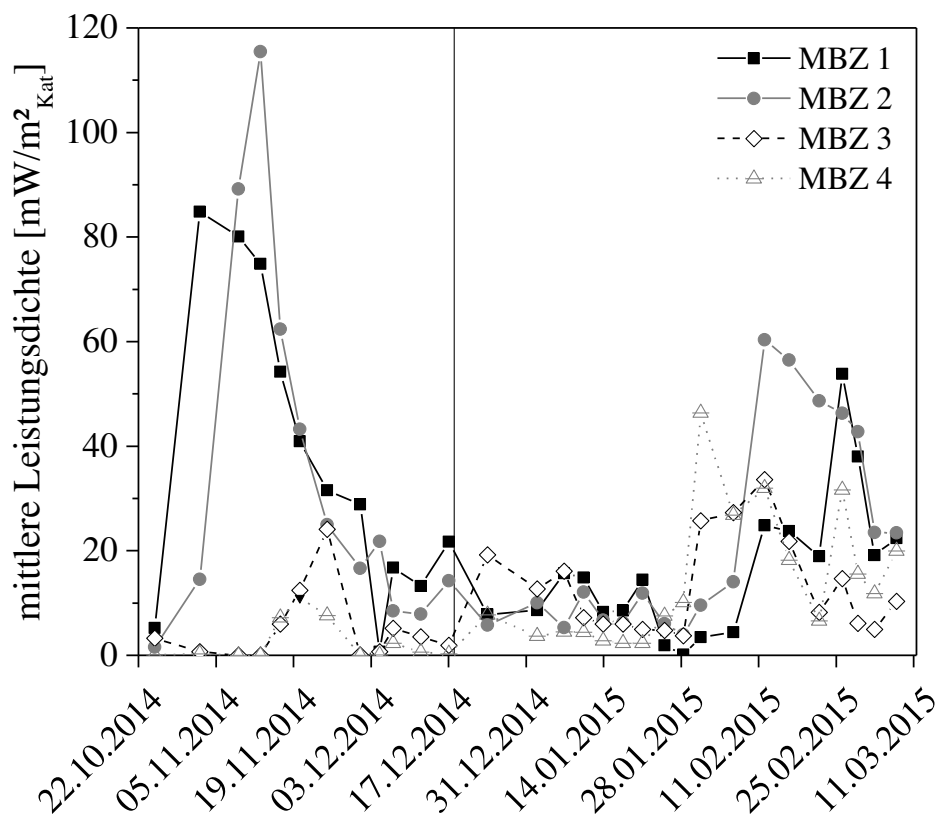


Abbildung 36: Verlauf der mittleren Leistungsdichten während der Inokulation des 45L MBZ-Systems



MBZ 1, welche mit der ursprünglichen Inokulationsmischung nach PennState (2007) befüllt wurde, startete bereits nach neun Tagen mit der Stromproduktion, was in etwa dem Zeitraum entspricht, der auch im Labor benötigt wurde. MBZ 2 (ohne Glucose) begann nach 19 Tagen Spannung zu generieren. Die in Abschnitt 3.3 beschriebenen Inokulationsversuche drei und vier von MBZ 3 und MBZ 4 sind fehlgeschlagen und erst die Inokulation mit 100% PS war erfolgreich (18.12.2014). Ein Grund für den Abfall der Leistung könnte die sehr niedrige Temperatur gewesen sein, welche in der Versuchshalle zu diesem Zeitpunkt herrschte.

Teilweise wurden nachts Minusgrade erreicht, und die Temperatur in den Zellen ist ebenfalls bis auf 4°C gefallen. Zum Schutz vor Frostschäden wurde daher Mitte Dezember 2014 ein Heizlüfter in die Versuchshalle gestellt, um ein Einfrieren der MBZ zu verhindern, wodurch die Raum- und auch die Reaktor-Temperatur auf im Mittel 10 °C gehoben werden konnte. Die vertikale Linie in Abbildung 36 deutet die letztendlich erfolgreiche Inokulation von MBZ 3 + 4 mit 100% PS an. Auffällig war, dass MBZ 1 und MBZ 2, welche bereits Anfang November 2014 angelaufen sind, zu Beginn hohe Leistungsdichten erzielten (bis zu 160 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub>), welche jedoch mit jeder neuen Befüllung sanken, bis dass diese im Mittel etwa 10 – 20 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> betragen. Grund hierfür war die extrem hohe Leitfähigkeit, die durch den verwendeten PBS Puffer hervorgerufen wurde. Zu Beginn lag die Leitfähigkeit in den beiden MBZ bei 12 mS/cm und wurde durch das schrittweise Ausspülen des PBS-Puffers bei jeder Teilbefüllung mit dem Ablauf der VK auf Werte von 2 mS/cm gesenkt. MBZ 3 und MBZ 4, welche erst Ende Dezember 2014 erfolgreich inokuliert werden konnten, zeigten diese anfänglichen hohen Leistungen nicht und erzielten von Anfang an im Schnitt Leistungsdichten zwischen 10 – 20 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> bei einer mittleren Leitfähigkeit von ebenfalls etwa 2 mS/cm. Die mittlere CSB-Konzentration des Ablaufs der VK betrug im Zeitraum von Dezember 2014 bis Anfang März 2015 im Mittel 155 mg/L.

Nachdem alle Zellen für mehrere Wochen auf einem konstanten Niveau von etwa 10 – 20 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> liefen und davon ausgegangen werden konnte, dass die Inokulation abgeschlossen war, wurden alle MBZ Ende Januar 2015 noch einmal geöffnet und vom restlichen Primärschlamm, welcher sich in den Bohrungen der Kathodenhalter festgesetzt hatte, befreit. In Abbildung 36 ist dies an dem sprunghaften Leistungsanstieg aller MBZ gut zu erkennen.

Höchstwahrscheinlich durch weiteres Biofilmwachstum auf den Kathoden sanken die Leistungsdichten jedoch wieder auf Werte zwischen 20 und 30 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub>, und nachdem alle MBZ in etwa gleiche Leistungen lieferten, wurde die Inokulation Mitte März 2015 beendet und die Polarisation durchgeführt, welche im folgenden Abschnitt erläutert wird.

### 4.3.2 Polarisation der vier Pilot-MBZ

Um den internen Widerstand der Elektrodenpaare zu ermitteln, bei dem die Zellen ihr Leistungsoptimum aufweisen, wurde analog zu allen anderen Versuchsreihen ebenfalls eine Polarisation durchgeführt. Die ausgewerteten Ergebnisse sind als Polarisations- und Leistungskurven in Abbildung 37 aufgetragen.

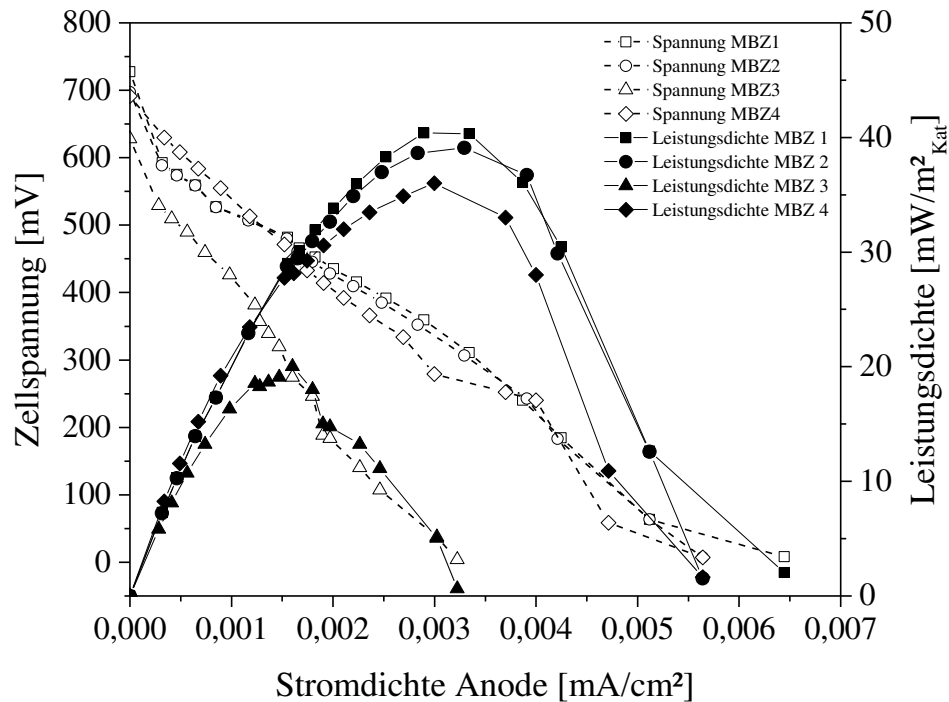


Abbildung 37: Polarisations- und Leistungskurven der vier 11L-MBZ auf der KA Bottrop

Die CSB-Konzentration des Ablaufs der VK, der für die Polarisation verwendet wurde, war mit 125 mg/L sehr gering. Wie man gut erkennen kann verhielten sich MBZ 1, 2 und 4 während der Polarisation fast identisch und alle drei Zellen zeigten ein Leistungsoptimum zwischen 35 und 40  $\text{mW}/\text{m}^2_{\text{Kat}}$  bei 75  $\Omega$ . MBZ 3 wich allerdings stark von den andern drei Zellen ab und erzielte ihre maximale Leistung von knapp 20  $\text{mW}/\text{m}^2$  bei einem externen Widerstand von 150  $\Omega$ .

Worin genau dieses signifikant abweichende Verhalten dieser Zelle begründet liegt konnte nicht abschließend geklärt werden. Da alle anderen Zellen jedoch eindeutig bei 75  $\Omega$  die beste Leistung erzielten, wurden die Widerstände für alle Elektrodenpaare für die anstehenden Versuchsreihen auf diesen Wert eingestellt.

Im Anschluss an die Polarisation wurde mit den Versuchen zur Bestimmung der optimalen Betriebsweise im Hinblick auf eine gewünschte CSB-Elimination zwischen 10 und 20% begonnen, deren Ergebnisse im folgenden Kapitel dargestellt werden.

### 4.3.3 Versuche zur optimalen Betriebsweise der Pilot-MBZ (Ablauf VK)

Da der CSB-Gehalt in kommunalem Abwasser den limitierenden Faktor für eine weitergehende Nährstoffelimination (insbesondere Stickstoffelimination) darstellt, ist es notwendig, eine möglichst hohe substratbezogene Energierückgewinnung mit dem MBZ-System zu erzielen. Dies bedeutet, dass eine relativ geringe CSB-Entfernung bei möglichst hoher Energieausbeute angestrebt wird, um den weiterführenden Abwasserreinigungsprozess, und hier insbesondere die Denitrifikation, nicht zu limitieren. Aus diesem Grund wurde das MBZ-Pilot System in den folgenden sechs Monaten unter verschiedenen Belastungsstufen mit dem Ablauf der Vorklärung betrieben, um zu sehen, welche hydraulischen Aufenthaltszeiten im Schnitt notwendig sind, um eine CSB-Elimination zwischen 10 – 20% zu gewährleisten. Hierzu wurde die HRT in den MBZ von 44 über 22 auf 12 Std reduziert und jeweils die CSB-,  $N_{ges}$ - und AFS-Elimination der Zyklen bestimmt. Anhand der abgebauten Masse an CSB konnte im Anschluss auch die Coulomb'sche Effizienz und die Energierückgewinnung berechnet werden. Die vier bisher einzeln betrachteten MBZ werden der Übersicht halber folgend als Gesamt-System angesehen, was bedeutet, dass alle im Folgenden präsentierten Ergebnisse die Mittelwerte aller vier Zellen darstellen. Zunächst sind die wichtigsten Betriebsdaten der drei Versuchsreihen in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Betriebsdaten (Mittelwerte) des 45L-MBZ Pilot-Systems der Versuche mit dem Ablauf der Vorklärung

<b>Zeitraum</b>	<b>11.03.2015 – 04.05.2015</b>	<b>04.05.2015 – 01.06.2015</b>	<b>01.06.2015 – 15.07.2015</b>	<b>15.07.2015 – 31.07.2015</b>
<b>HRT [h]</b>	44	44	22	12
<b>Temp. [°C]</b>	16,6	17,2	21,4	21,8
<b>LF [mS/cm]</b>	2,2	3,0	4,2	4,2
<b>CSB<sub>zu</sub> [mg/L]</b>	140	195	118	127
<b>N<sub>geszu</sub> [mg/L]</b>	34,5	35	31	26
<b>AFS<sub>zu</sub> [mg/L]</b>	89	126	81	95
<b>B<sub>A</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>2</sup>*d)]</b>	3,1	4,2	4,9	9,7
<b>B<sub>R</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>3</sup>*d)]</b>	67,8	94,4	109	217
<b>CSB<sub>eli</sub> [%]</b>	69	67	24	14
<b>N<sub>geseli</sub> [%]</b>	55	57	28	9
<b>AFS<sub>eli</sub> [%]</b>	69	60	40	10
<b>Mittlere LD [mW/m<sup>2</sup>Kat]</b>	22 [14 – 29]*	73 [54 – 83]	82 [55 - 105]	80 [55 – 101]

\* Die Werte in Klammern stellen den Bereich der Leistungsdichten dar, die mit den MBZ erreicht wurden

Beim Betrachten der Tabelle fällt auf, dass die Versuchsreihe mit einer HRT von 44 Std in zwei Zeiträume unterteilt wurde. Die ersten anderthalb Monate nach der Polarisation und Umstellung der Widerstände liefen die Zellen auf einem relativ niedrigen Niveau, und es wurde im Mittel eine Leistungsdichte von lediglich  $22 \text{ mW/m}^2_{\text{Kat}}$  erreicht. Anfang Mai stieg die Leistung der Zellen dann relativ sprunghaft auf ein höheres Niveau von  $73 \text{ mW/m}^2_{\text{Kat}}$ , obwohl sich an den sonstigen Parametern nicht viel geändert hat. Dieser Ansprung wird auf die Adaptionsphase des Biofilms an den neuen Widerstand zurückgeführt und kann möglicherweise auch durch die zu diesem Zeitpunkt etwas gestiegene CSB-Belastung, Temperatur und Leitfähigkeit begünstigt worden sein. Da die Zellen während der langen Inokulationsphase von fast vier Monaten mit einem externen Widerstand von  $50 \Omega$  betrieben wurden, ist es wahrscheinlich, dass sich während dieser Zeit eine exoelektrogene Biozönose ausgebildet hat, welche sich erst an die veränderten Randbedingungen anpassen musste.

Der CSB-Gehalt des Abwassers war über den gesamten Zeitraum extrem gering und war innerhalb 80% des Versuchszeitraums niedriger als  $150 \text{ mg/L}$ . Erwartungsgemäß sank die CSB-Elimination mit verringerter HRT von ca. 70% auf 14%, was genau in dem Bereich liegt, der angestrebt wurde. Allerdings zeigten die AFS- und  $N_{\text{ges}}$ -Analysen, dass neben dem Kohlenstoff auch Stickstoff und Feststoffe in etwa derselben Größenordnung wie der CSB entfernt wurden. Dieses Ergebnis war so nicht erwartet, da zu dieser Thematik bisher nur sehr wenig publiziert wurde und in der später folgenden Diskussion wird hierauf noch im Detail eingegangen. Neben der Abhängigkeit der CSB-, AFS- und  $N_{\text{ges}}$ -Elimination von der HRT wurden weitere Zusammenhänge zwischen Abwasserparametern und der Leistungsausbeute der MBZ beobachtet, welche im weiteren Verlauf näher beleuchtet werden. Da in den Sommermonaten teilweise Raumtemperaturen von über  $40^\circ\text{C}$  erreicht wurden, wärmte sich das Abwasser in den Zellen bei den untersuchten Aufenthaltszeiten stark auf, so dass in einigen Zyklen mittlere Temperaturen von über  $30^\circ\text{C}$  gemessen wurden. Die Auswertung des gesamten Versuchszeitraums von März bis August zeigte, dass, trotz ständig schwankender Abwasserzusammensetzung, zwei grundsätzliche Korrelationen in Bezug zur Leistungsdichte zu beobachten sind.

Zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge sind in Abbildung 38 zunächst einmal der Verlauf der mittleren Leistungsdichte, die während eines jeden Zyklus erreicht wurde, als auch die mittlere Temperatur (oben) und die mittlere Leitfähigkeit (unten) zusammen aufgetragen. Man kann gut erkennen, dass die Kurve der Leistungsdichte ähnlich verläuft wie die der Temperatur und der Leitfähigkeit.

Wenn man die Leistungsdichte nun in Abhängigkeit der Temperatur bzw. der Leitfähigkeit aufträgt, wie in Abbildung 39 zu sehen, wird dieser Zusammenhang noch einmal deutlicher. Die aufgetragenen Daten lassen auf einen exponentiellen Zusammenhang mit Obergrenze zwischen der Leistungsdichte und der Temperatur bzw. Leitfähigkeit schließen.

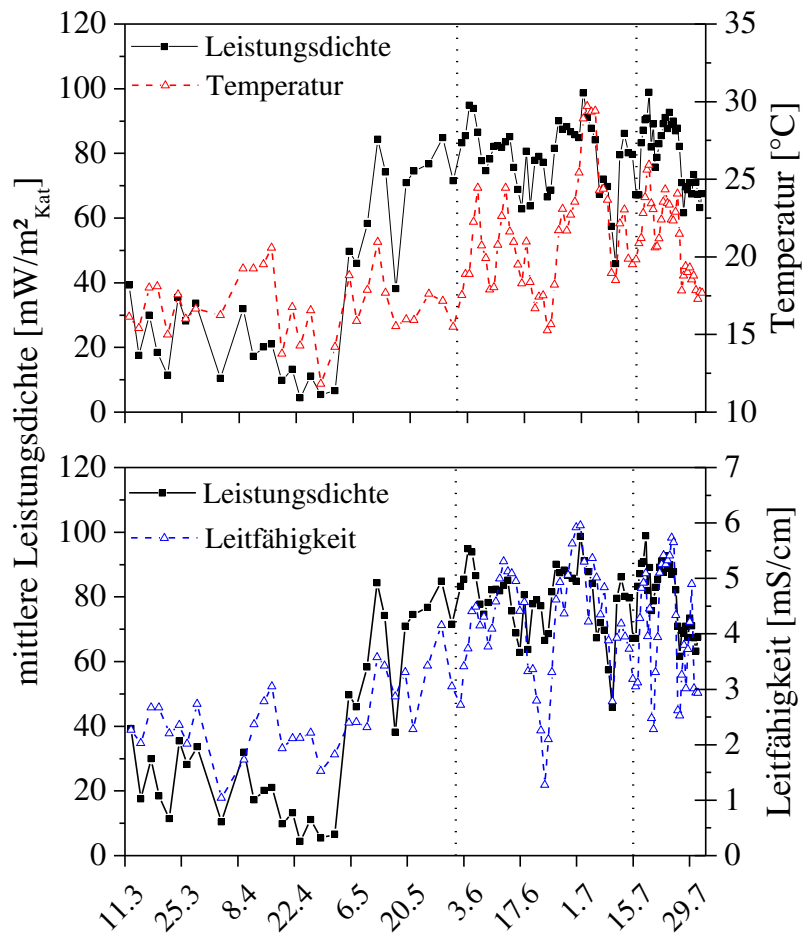


Abbildung 38: Verlauf der mittleren Leistungsdichte, der Temperatur und der Leitfähigkeit über den Versuchszeitraum. Die gestrichelten Linien deuten die Zeiträume mit unterschiedlicher HRT an

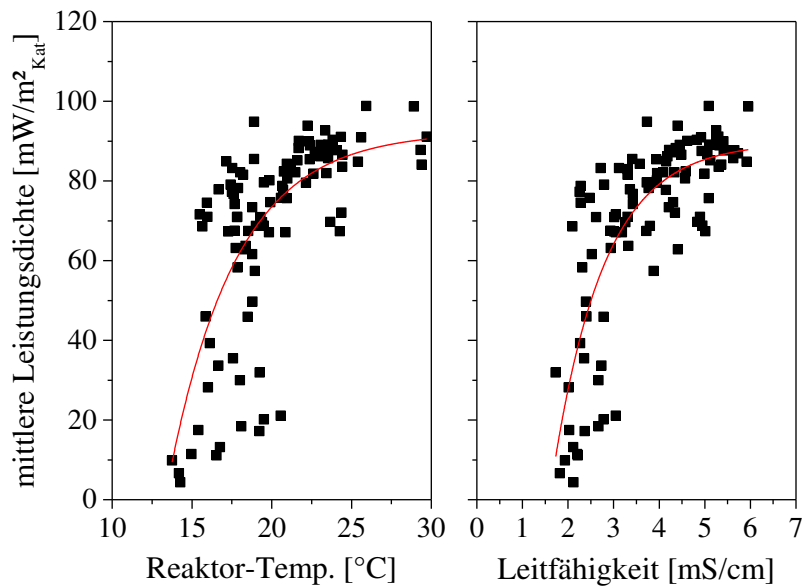
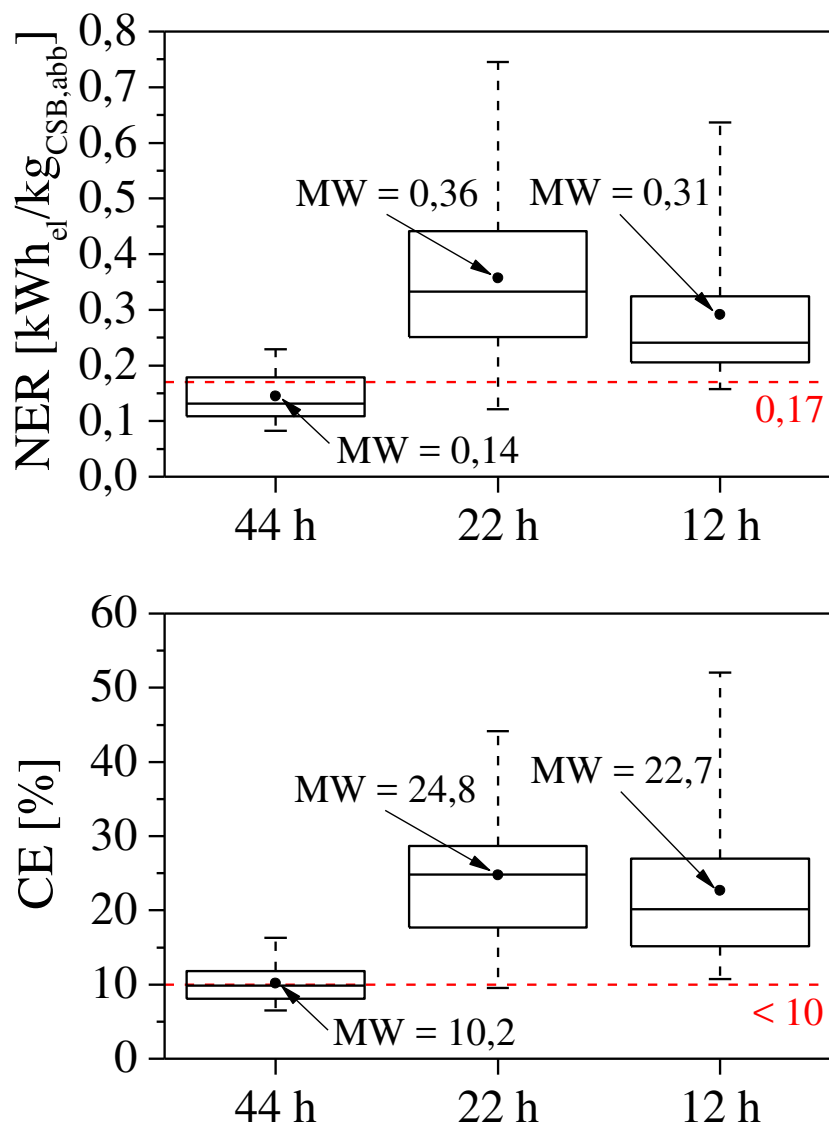


Abbildung 39: Mittlere Leistungsdichte des 45L-MBZ Systems in Abhängigkeit der Temperatur (links) und der Leitfähigkeit (rechts)

Da jeder Datenpunkt zu einem einzelnen Zyklus gehört, in denen die Abwasserzusammensetzung unterschiedlich war, spricht der Korrelationskoeffizient mit etwa 62% in beiden Fällen nicht für einen eindeutigen Zusammenhang. Allerdings deuten die Ergebnisse an, dass es wahrscheinlich ist, dass bei hohen Temperaturen und einer hohen Leitfähigkeit auch höhere Leistungsdichten erreicht werden, welche sich wiederum positiv auf eine erhöhte Energierückgewinnung auswirken.

Da die Leistungsdichte allein noch keine genaue Aussagekraft über die eigentliche Effizienz des MBZ-Systems geben kann, wurden analog zu den vorherigen Versuchsreihen die NER- und CE-Werte aus der in jedem Zyklus abgebauten Masse an CSB berechnet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 40 als Boxplot-Diagramme dargestellt, um zu verdeutlichen, inwiefern die Leistungen der einzelnen Zellen variierten.



**Abbildung 40:** Ermittelte NER- und CE-Werte des 45L-MBZ Pilot-Systems bei HRT von 44 h (n = 24), 22 h (n = 38) und 12 h (n = 38). Die Box stellt das untere bis obere Quartil dar; die horizontale Linie markiert den Median; die Punkte geben den Mittelwert an und die Whisker repräsentieren die Minimal- und Maximalwerte. Die roten gestrichelten Linien stellen Vergleichswerte aus der Literatur dar. NER: GE et al., 2014; CE: DONG et al., 2015 und FENG et al., 2014

Die dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Versuchszeitraum ab dem 4. Mai 2015. Die Adaptionsphase bei einer HRT von 44 Std, welche in Tabelle 14 mit aufgeführt ist, wurde nicht berücksichtigt.

Beim Betrachten der oben dargestellten CE- und NER-Werte wird deutlich, dass sich die Ergebnisse ähnlich verhalten wie die Leistungsdichten. Die besten Resultate wurden bei einer HRT von 22 Std erreicht. Allerdings wird durch die Darstellung mithilfe von Boxplots und ihrer Spannweite auch klar, dass die vier einzelnen Zellen signifikant unterschiedliche Leistungen erzielten. Dies kann zum einen dem Umstand geschuldet sein, dass die Herstellung der Kathoden anhand der Anleitung von CHENG et al. (2006,a) mittels Pinseltechnik gefertigt wurden. Bei dieser Größenordnung (600 cm<sup>2</sup>) kann es gut sein, dass die einzelnen Kathoden nicht einheitlich genug hergestellt wurden und dass die unterschiedlichen Leistungen hieraus resultieren. Diese Ursache könnte auch das stark abweichende Verhalten während der Polarisation von MBZ 3 erklären (siehe Abbildung 37). Ein weiterer Grund könnte jedoch auch ein Drift des Leistungsoptimums der einzelnen Zellen sein, welcher dafür sorgt, dass sich der interne Widerstand während des Betriebes durch Fouling und unterschiedliche Biofilmbildung sowohl auf der Anode als auch der Kathode änderte.

Da der externe Widerstand über den gesamten Versuchszeitraum auf 75  $\Omega$  eingestellt war, kann es sein, dass die Elektrodenpaare somit nicht permanent am Leistungsoptimum liefen. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse eindrucksvoll, dass die Effizienz eines MBZ-Systems nicht zwingend nur von den Leistungsdichten abhängig ist, sondern auch von einer angepassten Betriebsweise.

Während die mittleren Leistungsdichten, welche bei den drei unterschiedlichen Belastungen erzielt wurden, nicht gravierend voneinander abwichen (siehe Tabelle 14), unterschieden sich die ermittelten CE- und NER-Werte signifikant voneinander und liegen deutlich über den publizierten Werten von MBZ-Systemen im Pilot-Maßstab, welche als rote gestrichelte Linien in Abbildung 40 dargestellt sind.

Auf die genauen Hintergründe, warum sich die hier erzielten Werte von denen in der Literatur abheben, wird in der späteren Diskussion noch detaillierter eingegangen.

Da die erzielbaren Leistungen von MBZ laut MIN & LOGAN (2004) im Sinne der Monod-Kinetik von der Substratkonzentration abhängig sind, wurde das MBZ-System im Anschluss an die Versuche mit dem Ablauf der Vorklärung in den gleichen Belastungsstufen mit dem Trübwasser (TW) des Vorversäuerungseindickers (VVE) der Kläranlage Bottrop betrieben. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihen werden im folgenden Kapitel dargestellt.

#### 4.3.4 Betrieb der Pilot-MBZ mit Trübwasser

Um zu überprüfen, ob die Leistungsdichte und die Energierückgewinnung des MBZ-Systems gesteigert werden kann, wenn die organische Belastung der Zellen erhöht wird, wurden die Zellen von August bis Oktober 2015 mit dem TW aus dem VVE betrieben. Wie auch schon im vorigen Kapitel sind die wichtigsten Ergebnisse der verschiedenen Versuchsreihen zunächst in

Tabelle 15 aufgeführt und die Ergebnisse der Analysen der einzelnen Zyklen sind in Abbildung 41 graphisch dargestellt.

Tabelle 15: Betriebsdaten (Mittelwerte) des 45L-MBZ Pilot Systems der Versuchsreihen mit TW VVE

<i>Zeitraum</i>	<i>31.07.2015 – 23.08.2015</i>	<i>24.08.2015 – 03.09.2015</i>	<i>04.09.2015 – 18.09.2015</i>	<i>18.09.2015 – 25.09.2015</i>
<b>HRT [h]</b>	44	22	22	12
<b>Temp. [°C]</b>	22,3	21,8	16,9	16,4
<b>pH</b>	7,9	8,1	7,4	7,9
<b>LF [mS/cm]</b>	7,6	8,6	2,5	5,2
<b>CSB<sub>Zu</sub> [mg/L]</b>	417	257	306	192
<b>Nges<sub>Zu</sub> [mg/L]</b>	615	1021	45	
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup> /NH<sub>3,zu</sub> [mg/L]</b>	568 / 18	825 / 47	35 / 0,3	205 / 4,9
<b>AFS<sub>Zu</sub> [mg/L]</b>	225	110	164	145
<b>B<sub>A</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>2</sup>*d)]</b>	8,3	9,4	11,5	14,4
<b>B<sub>R</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>3</sup>*d)]</b>	184	209	250	321
<b>CSB<sub>eli</sub> [%]</b>	13	0	17	5
<b>Nges<sub>eli</sub> [%]</b>	2	0	9	4
<b>AFS<sub>eli</sub> [%]</b>	16,9	1,5	9	0
<b>CE [%]</b>	24,0	0	11,9	22,9
<b>NER [kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB</sub>]</b>	0,35	0	0,13	0,18
<b>Mittlere LD [mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub>]</b>	80	11	43	19

Da keine fliegende Leitung vom VVE zur Versuchshalle verlegt werden konnte, wurden für jeden Zeitraum und Belastungsstufe einzelne TW-Chargen in einem 1000L Intermediate Bulk Container (IBC) verwendet. Der Wechsel der Chargen ist in Abbildung 41 durch die vertikalen gestrichelten Linien dargestellt. Um Abbauprozesse in dem IBC zu berücksichtigen, wurde der Zulauf jedes Zyklus auf die in der oben dargestellten Tabelle hin analysiert.



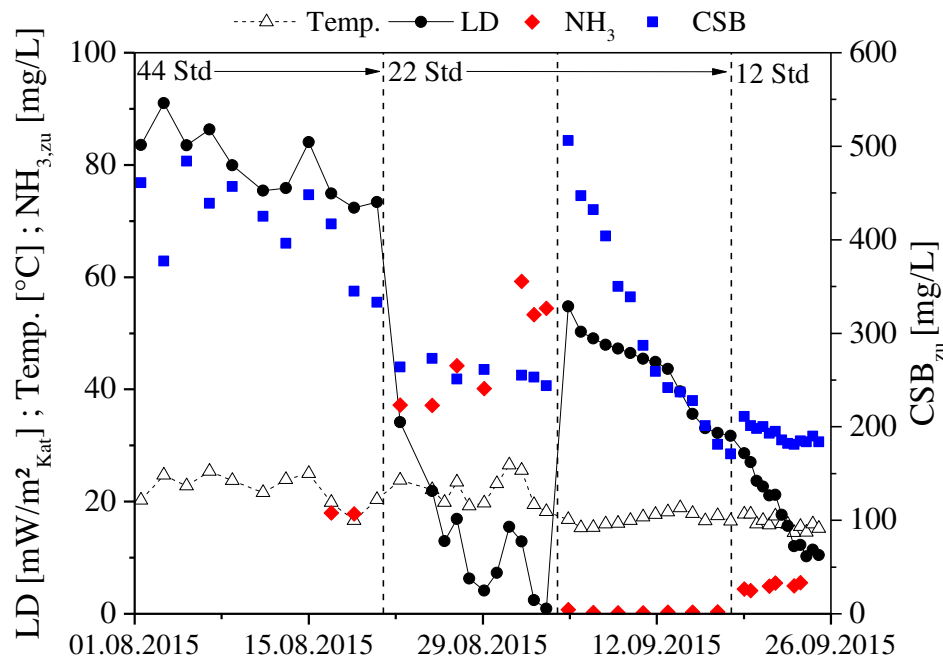


Abbildung 41: Übersicht der Ergebnisse der einzelnen Zyklen der Versuchsreihen mit TW VVE

Das TW, welches in der ersten Belastungsstufe verwendet wurde, hatte eine mittlere CSB-Konzentration von 417 mg/L und somit war die Raum- als auch Flächenbelastung in etwa vergleichbar mit denen aus den vorherigen Versuchen mit dem Ablauf der VK bei einer HRT von 12 Std (vgl. Tabelle 14).

Ebenso sind die mittleren Leistungsdichten, NER und CE-Werte der beiden Versuchsreihen ähnlich. Allerdings ist in Abbildung 41 deutlich zu sehen, dass die CSB-Konzentration des Zulaufs über den Versuchszeitraum von etwa 480 auf 330 mg/L abnahm, ebenso wie die Leistungsdichte, was zunächst die Aussage von MIN & LOGAN (2004) bestätigen würde, nämlich, dass die Leistungsdichte von der Substratkonzentration abhängig ist. Auffallend war jedoch die sehr hohe Leitfähigkeit von durchschnittlich 7,6 mS/cm, was auf eine starke Ionenbelastung im Wasser hindeutete.

Aus diesem Grund wurde bei den letzten beiden Zuläufen ebenfalls die Ammonium-Konzentration analysiert, um sicherzugehen, dass der Abfall der Leistungsdichte wirklich durch die verringerte CSB-Konzentration verursacht wurde und nicht etwa durch eine Inhibierung der exoelektrogenen Bakterien durch freies Ammoniak. Es ist bekannt, dass methanogene Archaeen [z.B. ANGELIDAKI & AHRING, 1994; LÜBKEN et al., 2007; STEINHAUS et al., 2007; LU et al., 2008; LÜBKEN et al., 2015] als auch Ammonium oxidierende Bakterien (AOB) wie *Nitrosomonas* und Nitrit-oxidierende Bakterien (NOB), wie z.B. *Nitrobacter* [ANTHONISEN et al., 1976], durch Konzentrationen von nur wenigen mg/L freiem Ammoniak gehemmt werden können.

In der Literatur lassen sich keine Studien finden, welche sich mit der Thematik der Ammoniak-Hemmung in MBZ beschäftigt haben, aber möglicherweise findet eine solche Hemmung auch bei exoelektrogenen Bakterien statt. Da Ammonium und Ammoniak in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur im Dissoziationsgleichgewicht stehen, kann die Konzentration von freiem Ammoniak mithilfe folgender Gleichung aus der Ammonium-Konzentration berechnet werden [ANTHONISEN et al., 1976]:

$$[NH_3] = \frac{[NH_4^+] * 10^{pH}}{e^{\frac{6344}{273+T}} + 10^{pH}} \quad [mg/L] \quad (G 13)$$

Wie in Abbildung 41 und in

Tabelle 15 gezeigt, betrug die Ammoniak-Konzentration in der ersten Charge TW etwa 18 mg/L, was laut ANTHONISEN et al. (1976) sowohl hemmend auf AOBs als auch NOBs wäre. Unter der Annahme der Hypothese, dass auch exoelektrogene Bakteriengruppen, wie z.B. *Geobacter* oder *Shewanella*, durch erhöhte Ammoniak-Konzentrationen gehemmt werden, kann aus dieser Belastungsstufe nicht eindeutig geschlossen werden, dass erhöhte CSB-Konzentrationen auch zu höheren Leistungsdichten führen.

Für die zweite Belastungsstufe mit einer HRT von 22 Std wurde am 21. August 2015 die nächste Charge TW geliefert. Beim Betrachten der Leistungsdichte und der Ammoniak-Konzentration, welche in Abbildung 41 dargestellt sind, wird sofort deutlich, dass die Theorie, dass erhöhte Ammoniak-Konzentration auch hemmend auf exoelektrogene Bakterien wirken, weiter bekräftigt wurde. Bei Ammoniak-Konzentrationen von 40 – 60 mg/L fällt die Leistungsdichte rapide mit jedem Zyklus ab, bis dass sie schließlich auf unter 1 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> gesunken ist. Außerdem wurde in keinem Zyklus CSB, AFS oder N<sub>ges</sub> abgebaut (siehe Tabelle 15). Die Hypothese der Ammoniak-Hemmung der exoelektrogenen Bakterien wird außerdem durch die FISH-Analysen der Anoden-Biofilme bestätigt. Kurz nach der Inokulation wurden starke Fluoreszenzsignale der beiden verwendeten FISH-Sonden für *Geobacter sp.* und *Shewanella sp.* beobachtet (siehe Abbildung 29 und Abbildung 30).

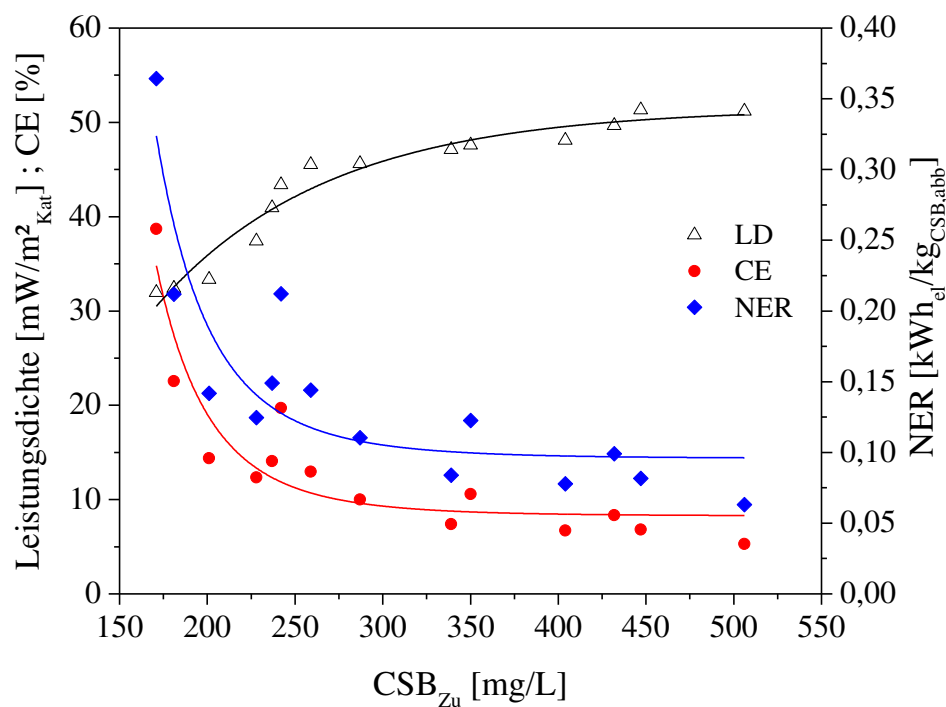
Im Anschluss an die Versuche mit dem Trübwasser konnten jedoch nur noch sehr schwache Hybridisierungsraten der 16S rRNA-Sonden festgestellt werden, was durch eine reduzierte Stoffwechselaktivität hervorgerufen werden kann (siehe Abbildung 31 und Abbildung 32).

Nachdem die Leistungsdichte auf unter 1 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> gesunken ist wurde der Versuch vorzeitig abgebrochen und eine neue Charge TW verwendet, um die Belastungsstufe mit einer HRT von 22 Std zu wiederholen. Auffällig ist jedoch auch, dass sich die CSB-Konzentration im IBC über den Versuchszeitraum nicht ändert.

Dies lässt darauf schließen, dass die Ammoniak-Konzentrationen so hoch waren, dass sämtliche, sich im TW befindlichen Mikroorganismen, gehemmt wurden und überhaupt kein CSB-Abbau mehr stattgefunden hat.

Die TW-Charge für die Wiederholung der Versuchsreihe mit einer HRT von 22 Std enthielt Ammonium-Konzentrationen in so geringem Maße, dass die Ammoniak-Hemmung in diesem Falle ausgeschlossen werden konnte (siehe

Tabelle 15). Außerdem waren die Temperaturen in diesem Zeitraum sehr stabil, so dass auch dieser Einfluss minimal war. An der stark sinkenden CSB-Konzentration im Zulauf der Zellen sieht man deutlich, dass ein CSB-Abbau im IBC stattgefunden hat. Noch ausgeprägter als in der ersten Belastungsstufe ist in diesem Falle jedoch wieder die Abnahme der Leistungsdichte mit sinkender CSB-Zulaufkonzentration zu beobachten. Um die genauen Zusammenhänge besser zu verdeutlichen, sind die mittleren Leistungsdichten, als auch die ermittelten NER- und CE-Werte der einzelnen Zyklen in Abbildung 42 in Abhängigkeit der CSB-Zulaufkonzentration dargestellt.



**Abbildung 42: Abhängigkeit der mittleren Leistungsdichte, der Coulomb'schen Effizienz und der Energie-rückgewinnung der einzelnen Zyklen beim Betrieb mit TW VVE bei HRT = 24 Std**

Man kann sehr gut erkennen, dass die Leistungsdichte mit steigender CSB-Konzentration zunahm. Allerdings wurden in dieser Versuchsreihe maximale Leistungsdichten von etwa 55 mW/m<sup>2</sup><sub>Kat</sub> erreicht, was zum einen an der etwas niedrigeren Temperatur von durchschnittlich 17 °C liegen könnte, zum andern aber auch dem Umstand geschuldet sein kann, dass ein Teil

der Biozönose irreversibel durch die Ammoniak-Belastung in der vorherigen Versuchsreihe gehemmt wurde.

Neben der Erkenntnis, dass die Leistungsdichte in gewissem Maße mit der CSB-Konzentration korreliert, brachte diese Versuchsreihe ein weiteres, unerwartetes Ergebnis zu Tage. Gegenläufig zur Leistungsdichte verhielten sich nämlich die Coulomb'sche Effizienz und auch die Energierückgewinnung, welche bei niedrigerer Belastung höher waren und mit zunehmender CSB-Konzentration im Zulauf abnahmen. Dieses Resultat bestätigt die Hypothese, welche bereits beim Vergleich der Versuchsreihen mit Platin-Kathoden bei unterschiedlicher Konzentration (siehe Kapitel 4.1.2.2) aufgestellt wurde, nämlich, dass die MBZ bei niedrigeren Belastungen effizienter betrieben werden können. Eine ähnliche Aussage lässt sich auch in der Publikation von GE et al. (2014) wiederfinden. Diese untersuchten 128 MBZ-Paper in Bezug zur vermerkten Energierückgewinnung und stellten fest, dass die substratbezogenen NER-Werte bei MBZ-Systemen, welche unter schwachen Belastungen betrieben wurden tendenziell höher waren, als bei denen, welche mit hohen Substrat-Konzentrationen arbeiteten. Diese Erkenntnis ist von elementarer Bedeutung für die weitere Forschung, da sie zeigt, dass es bei der Entwicklung der MBZ-Konfigurationen nicht alleine auf die erzielbaren Leistungsdichten ankommt, sondern vielmehr noch auf die Betriebsweise und die Randbedingungen unter denen die MBZ-Systeme eingesetzt werden.

Allerdings zeigen die Versuchsreihen mit dem TW des VVE ebenso, dass es nicht ratsam ist, die MBZ mit Prozesswasser zu betreiben, da erhöhte Ammonium-Konzentrationen unter erhöhten pH-Werten und Temperaturen zu einer Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes Richtung Ammoniak führen können, was die exoelektrogenen Bakterien nachhaltig hemmt. Denn auch in der letzten Belastungsstufe mit einer neuen Charge TW, welche nun wieder eine Ammoniak-Konzentration von etwa 5 mg/L aufwies, nahm die Leistungsdichte kontinuierlich ab, obwohl die CSB-Konzentration im Zulauf als auch die Temperatur konstant blieb (siehe Abbildung 41 und Tabelle 15).

Der Betrieb des 45L MBZ Pilot-Systems von November 2014 bis Oktober 2015 hat viele wichtige erste Hinweise und Erkenntnisse über den möglichen Einsatz und Integration einer solchen neuen und innovativen Technik in den vorhandenen Abwasserreinigungsprozess geliefert, die für weitere Forschungsvorhaben von großer Bedeutung sein werden. Allerdings lassen die bisher präsentierten Ergebnisse noch keine Aussage über den Einfluss der Integration der MBZ auf den gesamten Prozess der Abwasserreinigung auf der KA nach der Vorklärung zu. Daher wurden die Ergebnisse aus diesen ersten Betriebsmonaten genutzt, um die großtechnische Integration eines MBZ-Systems in eine Modell-KA statisch zu simulieren, um dadurch erstmalig beziffern zu können, wie genau sich die Entfernung des der Belebung zulaufenden CSB, AFS und  $N_{ges}$  auf die folgende biologische Stufe, die anaerobe Schlammstabilisierung und die Schlammbehandlung, auswirken würde.

## 4.4 Energetische Bilanzierung

Für den Vergleich der Energiebilanzen der Modell-KA mit und ohne integriertem MBZ-System wurden die Ergebnisse aus den drei Versuchsreihen (HRT, Temp., CSB-,  $N_{ges}$ -, AFS-Elimination und NER) in eine Eingabemaske in MS Excel eingetragen und die CSB-,  $N_{ges}$ - und AFS-Bilanz der gesamten Kläranlage aufgestellt. Mit diesen Ergebnissen wurden nun im Anschluss die Energieflüsse der Kläranlage, basierend auf der Annahme des theoretischen Energiegehaltes von CSB (3,86 kWh / kg CSB) [OWEN, 1982] und der einwohnerspezifischen täglichen CSB-Fracht von 120 g CSB / (E\*d) [DWA, 2003], ermittelt. Dieser Ablauf wurde für die Modell-Referenz-KA ohne MBZ und für jede untersuchte Belastungsstufe für die Modell-KA mit MBZ durchgeführt, um so einen Vergleich der Ergebnisse unter gleichen Randbedingungen zu gewährleisten.

Zunächst werden die Ergebnisse des Szenarios, bei dem während der praktischen Versuche die besten Energierückgewinnungs-Werte erzielt wurden, graphisch präsentiert. Abbildung 43 zeigt die einwohnerspezifischen Energieflüsse der Referenz-KA ohne integriertes MBZ-System. In Abbildung 44 ist folgend graphisch dargestellt, wie sich diese Energieflüsse verändern würden, wenn man nun den gesamten Zulauf der Kläranlage durch ein MBZ-System leiten würde, welches wie in Tabelle 14 aufgelistet mit einer HRT von 22 Std betrieben würde. Durch die MBZ würden dementsprechend 24% des der Belebung zulaufenden CSB, 28% des  $N_{ges}$  und 40% der AFS umgewandelt. Für diese ersten Hochrechnungen wurde der Energieverbrauch der MBZ-Stufe nicht berücksichtigt (Pumpen, Rührwerke). Wie man in der unteren Darstellung erkennen kann, wird durch die Integration der MBZ der nachfolgende Abwasserreinigungsprozess gravierend beeinflusst. Zunächst einmal wird durch die MBZ an einer zweiten Stelle neben dem Faulturn Energie erzeugt. Durch die Elimination von CSB,  $N_{ges}$ , und AFS in der MBZ wird die Schlammproduktion im Belebungsbecken bei diesem Szenario jedoch um knapp 28% reduziert. Wurden bei der Referenz-KA noch 29 g TS/(E\*d) im Belebungsbecken an Überschussschlamm gebildet, fällt dieser Wert durch den Einfluss der MBZ auf 21 g TS/(E\*d). Dies hat wiederum eine leichte Reduktion der Methan- und somit auch der Energieausbeute durch den Faulturn um etwa 13,3 % zur Folge. Allerdings ist der Energiegewinn der MBZ von 2,64 kWh<sub>el</sub>/(E\*a) größer als der Verlust durch die Faulgasreduktion, so dass der Netto-Energie-Gewinn alleine durch die MBZ etwa 0,5 kWh<sub>el</sub>/(E\*a) beträgt.

Weiterhin hat die signifikante Reduktion der ÜSS-Produktion zur Folge, dass der Sauerstoffbedarf ebenfalls um etwa 25 % reduziert wird. Wenn man diesen Prozentsatz nun einzig auf die Belüftungsenergie (siehe Tabelle 10) überträgt, entspricht dies einer Energieeinsparung von etwa 3,3 kWh<sub>el</sub>/(E\*a).

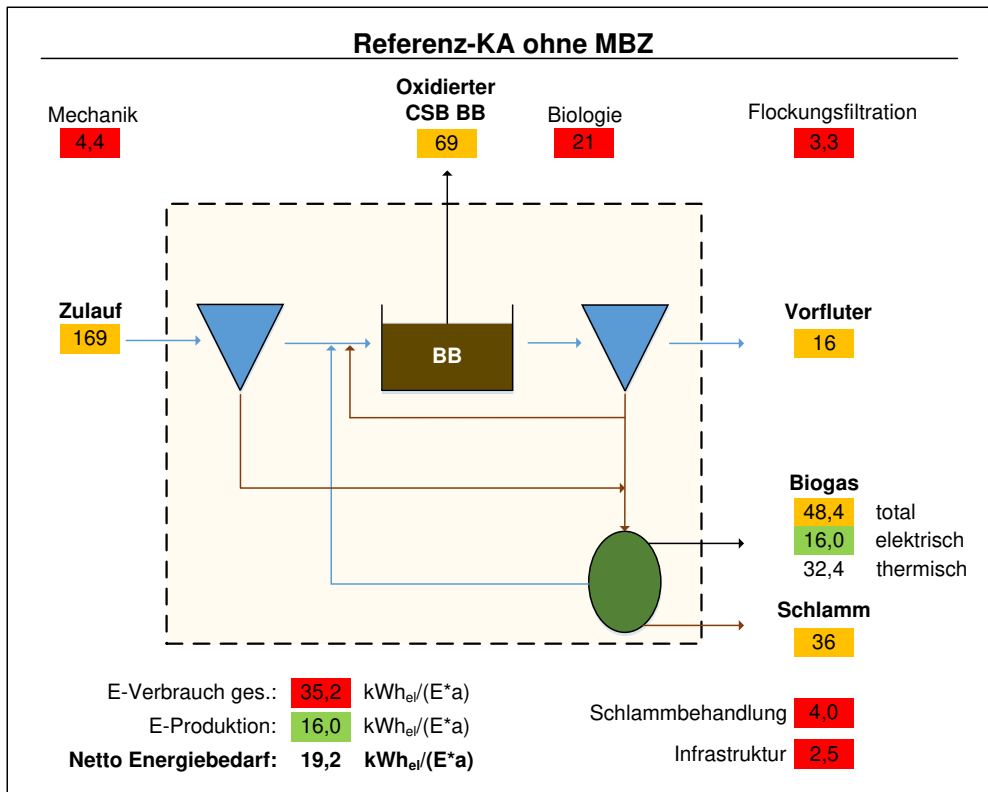


Abbildung 43: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Referenz-KA (63.500 E) ohne integrierte MBZ. Orange hinterlegte Werte = theoretischer Energiegehalt; rot hinterlegte Werte = Energieverbrauch; grün hinterlegte Werte = Energieproduktion. Alle Angaben in kWh/(E\*a)

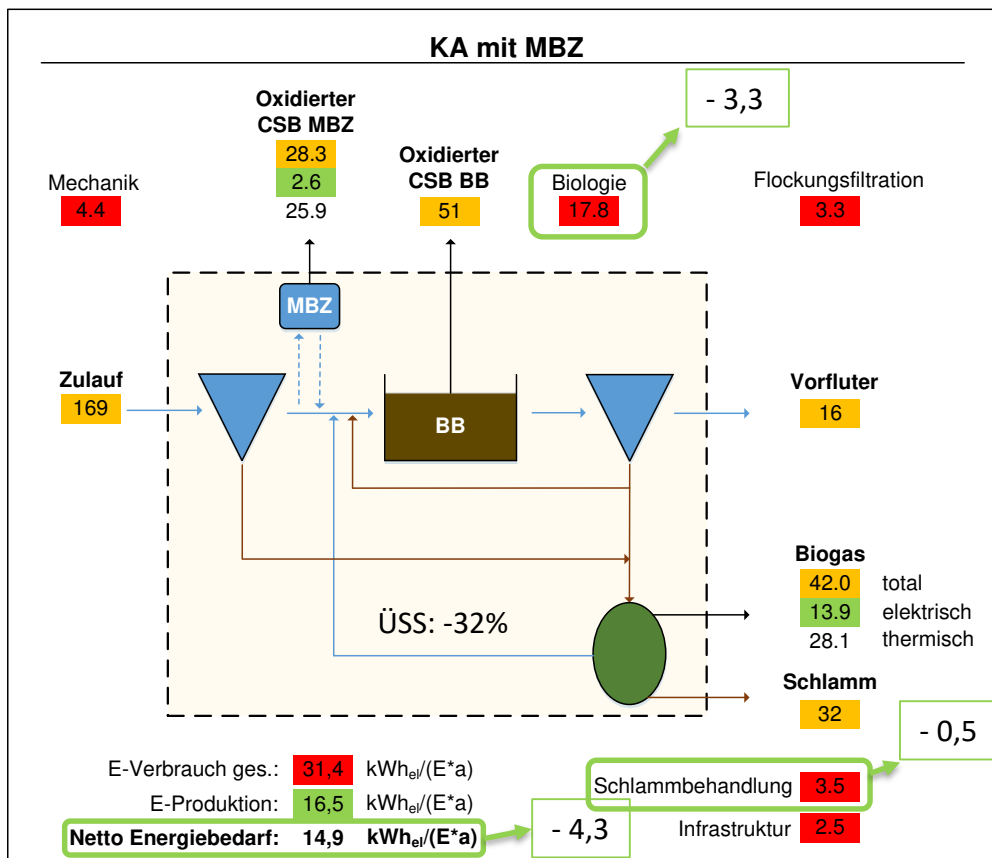
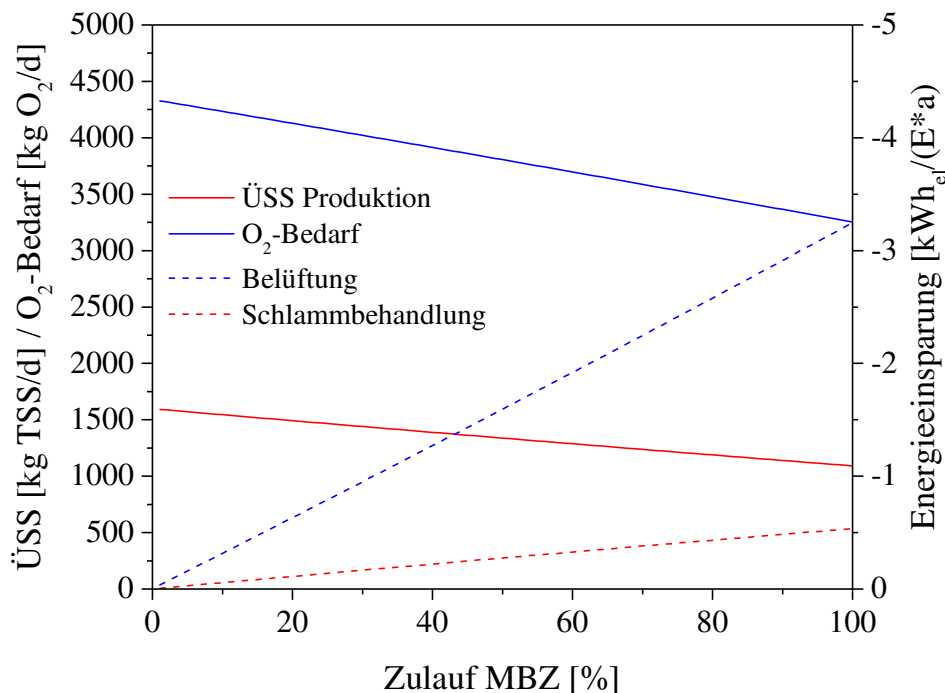


Abbildung 44: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Modell-KA (63.500 E) mit integrierter MBZ. Alle Angaben in kWh/(E\*a)

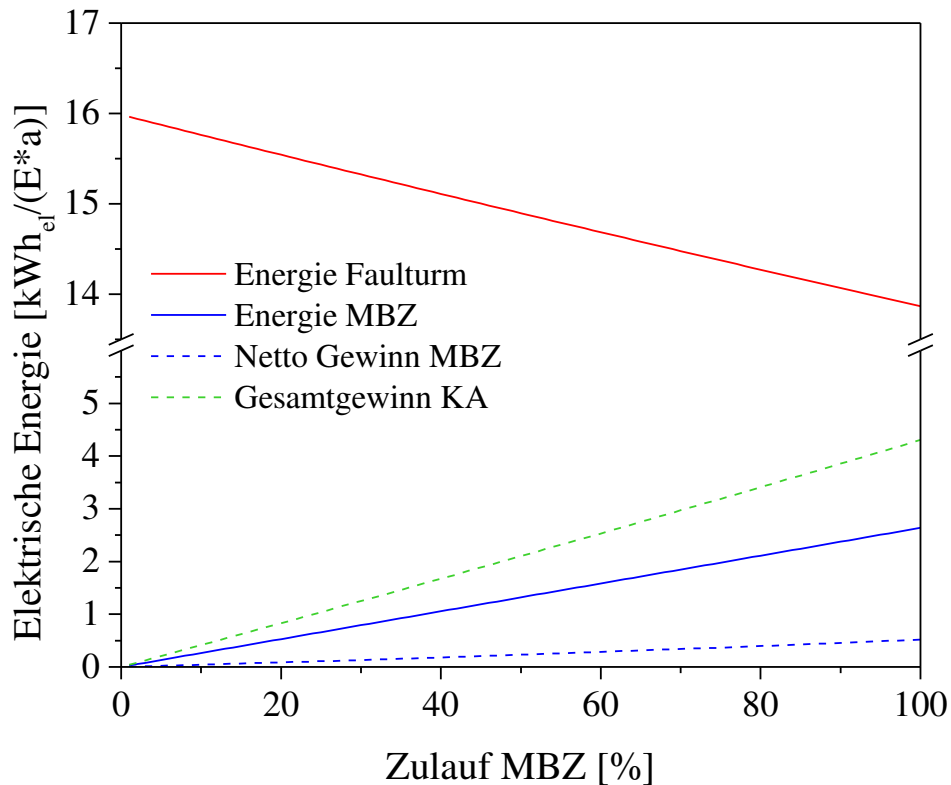
Außerdem muss durch die Reduktion des Schlammanfalls im Belebungsbecken insgesamt 13% weniger Schlamm eingedickt, entwässert und entsorgt werden, was bedeutet, dass die Energiekosten für die Schlammbehandlung (siehe Tabelle 10) ebenfalls um  $0,5 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{E}^*\text{a})$  fallen würden.

Wenn man also nun alle Energiegewinne und -einsparungen summiert, käme man bei einer bestehenden KA durch die Integration einer MBZ-Anlage unter den oben aufgeführten Annahmen auf einen Gesamt-Energiegewinn von etwa  $4,3 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{E}^*\text{a})$ , was einer relativen Einsparung von 12,2% entspricht.

Um zu verdeutlichen, wie sich die einzelnen Energiegewinne durch die MBZ, die Einsparungen durch die Belüftung und Schlammbehandlung, als auch die Verluste durch die Reduktion der Methanproduktion verhalten würden, wenn man die CSB-Elimination unter den obig genannten Randbedingungen von 0 auf 24% steigert, sind die einzelnen Verläufe noch einmal in Abbildung 45 und Abbildung 46 aufgetragen.



**Abbildung 45: Verlauf der ÜSS-Produktion und des O<sub>2</sub>-Bedarfs sowie der jeweiligen Energieeinsparung in Abhängigkeit der CSB-Elimination durch das MBZ-System (Annahme: HRT = 22 Std, 100% Zulauf = 24% CSB-Elimination,  $\text{NER} = 0,36 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$ )**



**Abbildung 46:** Verlauf der Energieproduktion durch Faulturm und MBZ, sowie des Gesamt-Energiegewinns der KA unter Berücksichtigung der Einsparungen der Belüftung und Schlammbehandlung in Abhängigkeit der CSB-Elimination durch das MBZ-System (Annahme: HRT = 22 Std, 100% Zulauf = 24% CSB-Elimination,  $NER = 0,36 \text{ kWh}_{el}/\text{kg}_{CSB,abb}$ )

Die oben für das Szenario mit einer HRT von 22 Std präsentierten Berechnungen wurden ebenfalls für die beiden anderen Belastungsstufen von 44 und 12 Std durchgeführt und die Ergebnisse sind übersichtshalber in Tabelle 16 zusammengefasst.

Die vielen Daten, welche in der Tabelle aufgeführt sind, dienen lediglich der umfassenden Präsentation der Ergebnisse. Allerdings können die Hauptaussagen, welche aus der Vielfalt der Daten gewonnen werden können, relativ einfach zusammengefasst werden. Je länger die HRT, desto größer die CSB-,  $N_{ges}$ - und AFS-Elimination, desto größer die theoretischen Einsparpotentiale und desto größer der theoretische Gesamt-Gewinn.

Allerdings ist in der letzten Zeile in Tabelle 16 ein weiterer wichtiger Kennwert zur Beurteilung von Abwasserbehandlungsanlagen aufgeführt, und zwar das einwohnerspezifische Reaktorvolumen, welches benötigt wird, um die jeweiligen angenommenen Eliminationsraten bzw. die benötigten Volumenströme zu garantieren.

Diese Werte liegen in jedem der drei Szenarien noch weit über einem realitätsnahen Bereich. Zum Vergleich: Ein Richtwert für das EW-spezifische Volumen eines herkömmlichen Belebungsbeckens, in dem CSB, Stickstoff und AFS bis auf Einleiterqualität reduziert werden, beträgt in etwa 100 L/E.



**Tabelle 16: Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen aller drei MBZ-Belastungsstufen (Annahme: 100% Zulauf MBZ)**

<b>Szenario</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>HRT [h]</b>	<b>44</b>	<b>22</b>	<b>12</b>
<b>Temp. [°C]</b>	17,2	21,4	21,8
<b>CSB<sub>eli</sub> [%]</b>	67	24	14
<b>N<sub>eli</sub> [%]</b>	57	28	9
<b>AFS<sub>eli</sub> [%]</b>	60	40	10
<b>NER [kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB,abb</sub>]</b>	0,14	0,36	0,31
<b>B<sub>A</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>2</sup>*d)]</b>	10,4	20,6	37,7
<b>B<sub>R</sub> [g<sub>CSB,zu</sub>/(m<sup>3</sup>*d)]</b>	231	459	838
<b>Stromerzeugung MBZ [kWh<sub>el</sub>/(E*a)]</b>	2,9	2,6	1,3
<b>Einsparung Schlammbehandlung [%]</b>	29,4	13,3	5,9
<b>Einsparung Belüftung [%]</b>	69,1	25,1	13,6
<b>Verlust Energie Faulgas [%]</b>	- 29,4	- 13,3	- 5,9
<b>Reduktion Deni-Fracht [%]</b>	- 83,3	- 46,1	- 19,9
<b>Gesamt-Gewinn KA [kWh<sub>el</sub>/(E*a)]</b>	8,2 ± 23,3 %	4,31 ± 12,2 %	2,36 ± 6,7 %
<b>EW-spezifisches MBZ-Volumen [L/E]</b>	369	185	101

Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse dieser, in Anlehnung an praxisnahe Versuche mit einem hochskalierten MBZ-System, durchgeführten Hochrechnung erstmalig, dass die MBZ-Technologie ein enormes Potential birgt, welches durch die weitere Forschung in diesem Bereich höchstwahrscheinlich noch weiter ausgereizt werden kann. Wie man mit der Problematik des Reaktorvolumens und einer weiteren Hochskalierung in Zukunft umgehen könnte, wird in der folgenden Diskussion eingehend erläutert.

## 5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die bisher präsentierten Ergebnisse noch einmal kritisch vor dem Hintergrund der aktuellen Literatur diskutiert und ein Ausblick für weitere mögliche Forschungsansätze gegeben.

### 5.1 Laborversuche

Die Laborversuche haben viele wichtige Erkenntnisse über die Auswahl der Anoden- und Kathodenmaterialien als auch richtungsweisende Ergebnisse zur Wahl zukünftiger Katalysatoren hervorgebracht.

#### 5.1.1 Leistungssteigerung der Einkammer-MBZ Konfiguration

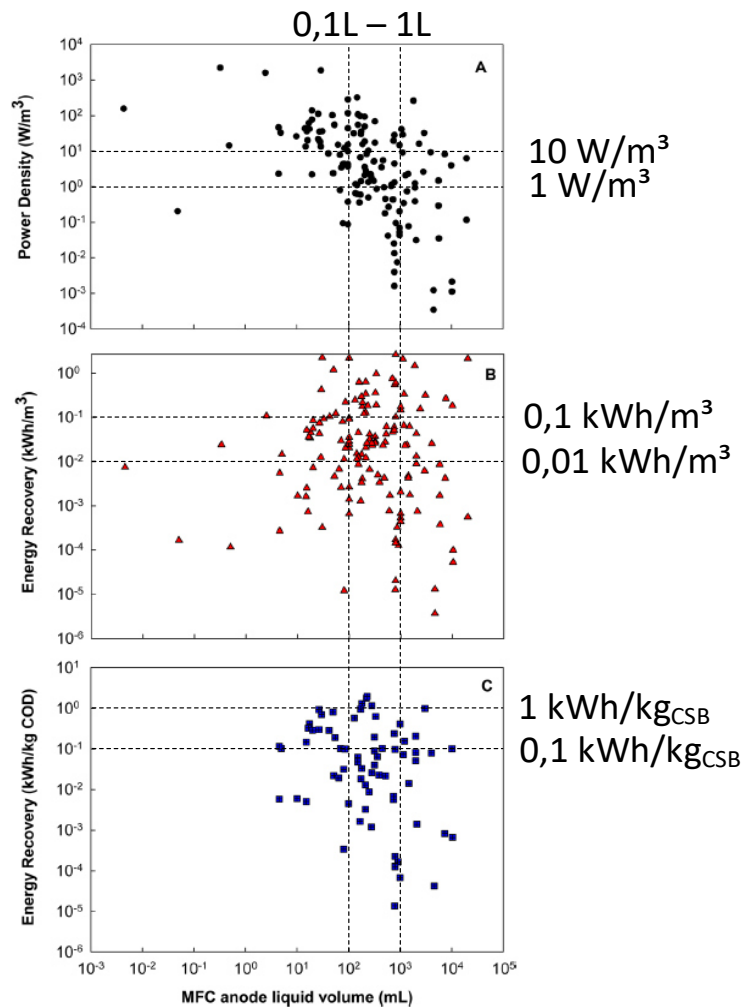
Aufgrund der Aussagen von LOGAN (2008), dass die Leistungsausbeuten in MBZ generell von der Kathodenreaktion limitiert werden, wurden in allen Versuchsreihen jeweils drei MBZ als Einzelkathoden- und drei als Doppelkathodenkonfiguration betrieben. Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Leistungssteigerung der Einkammer-Konfiguration zeigten, dass die doppelte Kathodenfläche in allen Fällen zu einer Verringerung des systeminternen Widerstandes und dadurch zu einer Leistungssteigerung führte (siehe Kapitel 4.1.1). Hierbei war der Effekt der verdoppelten Kathodenfläche mit einer 52% höheren Leistungsdichte am größten, wenn die Stromabgabe zur Kathode durch ein Edelmetallgewebe gleichmäßig auf die gesamte Kathodenfläche erfolgte (siehe Kapitel 4.1.1.3, Abbildung 21). Ähnliche Ergebnisse wurden auch von ZUO & LOGAN (2011) und CHENG & LOGAN (2011) publiziert, welche mit kubischen und zylinderförmigen MBZ den Einfluss der MBZ-Geometrie auf die Leistungsdichten untersuchen wollten. Sie stellten fest, dass die erzielten Leistungsdichten nicht von der Geometrie, sondern vielmehr durch die spezifische Kathodenfläche (in  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) beeinflusst werden. Bei Versuchen mit konzentrierter Acetat-Lösung wurden hierbei durch eine Verdopplung der Kathodenfläche je nach Konfiguration 60 – 70% höhere Leistungsdichten erreicht [ZUO & LOGAN, 2011] und bei Verwendung von häuslichem Abwasser lag der Effekt der doppelten Kathodenfläche bei 62% [CHENG & LOGAN, 2011].

Außerdem wurde sowohl durch den Langzeitversuch mit Graphitfilz-Anoden (Kapitel 4.1.1.1, Abbildung 16) als auch durch die Messung der Kathodenpotentiale (Kapitel 4.1.2.3, Abbildung 27) gezeigt, dass eine Vergrößerung der Kathodenfläche zur Stabilisierung und zur Verbesserung der Kathodenreaktion über längere Zeiträume führt.

Letztendlich zeigen diese Ergebnisse, dass es für die Planung von größeren MBZ-Systemen immens wichtig ist, eine möglichst große spezifische Kathodenfläche zur Verfügung zu stellen und die Stromabgabe auf die Kathode so gleichmäßig wie möglich zu realisieren, um die systeminternen Widerstände gering zu halten und somit maximale Leistungsdichten zu erzielen.

Ein weiteres, wichtiges Ergebnis der Laboruntersuchungen war, dass die GFB-Anoden mit 77 % höheren Leistungen signifikant bessere Ergebnisse erzielten als die GF-Anoden (Kapitel 4.1.1.2, Abbildung 20). Außerdem wurde die Inokulationsdauer durch den Einsatz der GFB um 2/3 reduziert (11 vs. 31 Tage, siehe Abbildung 15 + Abbildung 18). Weiterhin wurden mit den GFB-Anoden nicht nur bessere Leistungen erzielt, sondern auch die Coulomb'sche Effizienz und Energierückgewinnung lagen über denen der GF-MBZ (Kapitel 4.1.1.4, Abbildung 22). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Berichten von LOGAN (2008) und LOGAN et al. (2007), welche die GFB erstmals als Anoden in MBZ einsetzten. Die erhöhte Leistung der GFB-Anoden kann durch den geringen elektrischen Widerstand durch den Titan-Kern als auch durch die sehr große und gut zugängliche Oberfläche der einzelnen Graphitfasern erklärt werden. Die geometrische Oberfläche der GF-Anoden ist mit 160 cm<sup>2</sup> größer als die von zwei einzelnen GFB-Anoden (145,3 cm<sup>2</sup>) allerdings sind die Fasern im Graphitfilz sehr eng gewoben, so dass es hier zwar zu einer Ansiedlung von exoelektrogenen Bakterien im Innern kommen kann, aufgrund der Kompaktheit der Anode jedoch auch schnell zu Substrat-Diffusionslimitation. Die theoretische Oberfläche der zwei GFB hingegen ist mit etwa 1,4 m<sup>2</sup> fast vollständig im direkten Kontakt mit dem Substrat.

Aufgrund der unterschiedlichen Randbedingungen, welche in verschiedenen MBZ-Studien vorlagen, ist es schwer, die Ergebnisse dieser Studie direkt mit anderen zu vergleichen. Die Arbeitsgruppe um GE et al. (2014) hat jedoch insgesamt 128 MBZ-Publikationen unabhängig der experimentellen Randbedingungen vor dem Hintergrund der erzielten Leistungsdichten und Energierückgewinnung miteinander verglichen und graphisch in Abhängigkeit des MBZ-Reaktorvolumens aufgetragen (siehe Abbildung 47). Mithilfe dieser Darstellung ist es möglich, die hier erzielten Ergebnisse in den Kontext der allgemeinen internationalen Forschung einzuordnen. Die durchschnittlich im Labormaßstab ( $V_{MBZ} = 300$  mL) erreichten Leistungsdichten mit Platin und den SS-AC-Kathoden lagen im Bereich zwischen 3 – 5 W/m<sup>3</sup> und die erzielten Energierückgewinnungswerte bei 0,05 – 0,07 kWh<sub>el</sub>/m<sup>3</sup> bzw. 0,25 – 0,28 kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB,abb</sub>. Dieser Wertebereich ist in Abbildung 47 durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet.



**Abbildung 47: Stromerzeugung von MBZ mit unterschiedlichem Reaktorvolumen: (A) volumetrische Leistungsdichte, (B) volumenbezogene Energierückgewinnung, (C) substratbezogene Energierückgewinnung [in Anlehnung an GE et al., 2014]**

Wie man gut sehen kann, liegen die hier erzielten Ergebnisse der Leistungsdichten in etwa im Mittelfeld der international publizierten Werte, wobei die Energierückgewinnungswerte, besonders die substratbezogenen, im oberen Bereich anzusiedeln sind. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass die von GE et al. (2014) zusammengetragenen Werte auch diejenigen erfassen, welche z.B. unter idealen Bedingungen erzielt wurden (z.B. erhöhte Temperaturen, konzentrierte Acetat-Lösungen mit PBS-Puffer um die Leitfähigkeit zu erhöhen). Da die Leistungsdichte maßgeblich von diesen Faktoren abhängt [FENG et al., 2008; LIU et al., 2005] und die hier erzielten Werte in Anlehnung an realitätsnahe Bedingungen (etwa 0,5 – 0,6 mS/cm, T = 21 °C,  $c_{\text{CSB}} = 300 - 400 \text{ mg/L}$ , siehe Tabelle 12) erreicht wurden, sind die Resultate als sehr gut zu bewerten.

Der Erfolg der hier durchgeführten Maßnahmen zur Optimierung der Einkammer-MBZ Konfiguration kann insbesondere in der Verbesserung der Leistungen im Vergleich zur Phase 1 gesehen werden. Die maximale, damals erreichte Leistungsdichte betrug 1,7 W/m<sup>3</sup>.

Unter gleichen Randbedingungen konnte diese Leistung durch die durchgeführten Maßnahmen um den Faktor 3,2 auf 5,5 W/m<sup>3</sup> gesteigert werden.

Die bisher diskutierten Ergebnisse wurden jedoch alle mit Kathoden erzielt, welche mit einem Platin-Katalysator beschichtet waren. Da die Verwendung von Platin aufgrund seines Preises für die großtechnische Anwendung allerdings nicht in Frage kommt, wurden in weiteren Versuchsreihen alternative ORR-Katalysatoren auf ihre Leistungsdichte und die Energierückgewinnung hin untersucht. Diese Ergebnisse werden nun im folgenden Kapitel noch einmal zusammenfassend betrachtet.

### 5.1.2 Alternative ORR-Katalysatoren

Basierend auf einer intensiven Literaturrecherche wurden im Anschluss an die Untersuchungen zur Leistungssteigerung der Einkammer-MBZ Konfiguration die Katalysatoren Mangandioxid und ein Edelstahl-Aktivkohle Komposit getestet. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigten, dass lediglich die SS-AC-Kathoden ähnliche Leistungsdichten wie Platin erzielten und dass die mit MnO<sub>2</sub>-Kathoden erzielten Leistungen weit unter den Erwartungen lagen. Die in der Literatur publizierten Erkenntnisse, dass mit den durch Hydrothermalsynthese hergestellten  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>-Kathoden ähnliche Leistungen wie mit Platin erzielt wurden (z.B. 0,47 vs. 0,73 W/m<sup>3</sup> [ZHANG et al., 2009] oder 9,8 W/m<sup>3</sup> vs. 15,3 W/m<sup>3</sup> [LU et al., 2011]), konnten in den hier durchgeführten Versuchen nicht bestätigt werden. Die mit den MnO<sub>2</sub>-Kathoden erreichten Leistungsdichten betragen mit 1,4 W/m<sup>3</sup> gerade einmal 37 % der mit Platin erreichten (3,7 W/m<sup>3</sup>, siehe Tabelle 13). Auch die CE- und NER-Werte lagen deutlich unter denen, welche beim Einsatz von Platin erzielt wurden. Ein Grund für diese deutlich schlechteren Ergebnisse könnte sein, dass bei der Hydrothermalsynthese kein reines  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, sondern eine Mischung aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> hergestellt wurde (siehe Abbildung 24). Die beiden oben erwähnten Studien haben neben reinem  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> auch reines  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> als Katalysator untersucht und herausgefunden, dass diese Phase des Mangandioxides die Sauerstoffreduktion bedeutend schlechter katalysiert. Um eine bessere Leistung zu erzielen, hätte die Hydrothermalsynthese des Katalysators weiter optimiert werden können.

Eine Berechnung der Quadratmeter-Preise der Kathoden zeigte jedoch, dass MnO<sub>2</sub>-Kathoden zwar günstiger herzustellen sind als Platin-Kathoden, dass ihr Preis jedoch selbst beim Kauf von großen Mengen des benötigten Materials 44 mal teurer wäre als die SS-AC-Kathoden. Aus diesem Grund wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet. Die Preise für die Herstellung eines Quadratmeters der untersuchten Kathoden sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Quadratmeterpreise für die unterschiedlichen Kathoden

	Labormaßstab	Großtechnik
<b>Pt</b>	3450 €/m <sup>2</sup>	1597 €/m <sup>2</sup>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	1950 €/m <sup>2</sup>	577 €/m <sup>2</sup>
<b>SS-AC</b>	350 €/m <sup>2</sup>	13 €/m <sup>2</sup>

In der Tabelle sind je zwei Preise pro Kathode angegeben. Die linke Spalte beziffert den Preis für die Herstellung eines Quadratmeters, wenn die benötigten Materialien und Chemikalien in kleinen Mengen bei Fachhändlern gekauft werden. Die Preise in der rechten Spalte hingegen beziehen sich auf Preise von Großhändlern bei der Abnahme von großen Chargen der Materialien und Chemikalien (z.B. [www.alibaba.com](http://www.alibaba.com)). Mehrere Studien haben sich unabhängig mit der Frage beschäftigt, ab welchem Preis-Level sich die großtechnische Fertigung von Kathoden ökonomisch lohnen würde und sind zu dem Ergebnis gekommen, dass der Preis < 100 €/m<sup>2</sup> liegen müsste [FOLEY et al., 2010; ROZENDAL et al., 2008; SLEUTELS et al., 2012]. Die hohen Preise von Platin und MnO<sub>2</sub>-Kathoden resultieren vor allem durch das benötigte Kohlenstoffgewebe, welches als Grundgerüst dieser Kathoden dient. Dieses ist selbst bei der Abnahme von mehreren Quadratmetern mit einem Preis von 551 €/m<sup>2</sup> unrealistisch teuer. Zusätzlich zu den in Tabelle 17 aufgeführten Preisen kommen bei den Platin- und MnO<sub>2</sub>-Kathoden noch die Energiekosten, welche für die Herstellung benötigt werden, hinzu. Da bei beiden Kathoden eine vierlagige Diffusionsschicht aus PTFE aufgetragen wird, müssen die Kathoden mehrmals bei 350 °C im Muffelofen gebrannt werden. Sowohl die Kosten für das Kohlenstoffgewebe als auch die hohen Energiekosten bei der Produktion entfallen jedoch bei den SS-AC-Kathoden. Hier dient ein simples Edstahlgitter als Basis, auf das eine Mischung aus PVDF und Aktivkohle aufgetragen wird [YANG et al., 2014,a]. Zur Herstellung der PVDF-Lösung sind lediglich Temperaturen von 60°C notwendig und die weitere Herstellung erfolgt praktisch in einem einzigen Schritt. Mit diesen Kathoden wurden zudem Leistungsdichten erreicht, welche nur 11 % unter denen von Platin lagen (3,3 vs. 3,7 W/m<sup>3</sup>, siehe Tabelle 13). Die CE- und NER-Werte lagen jedoch auch mit diesen Kathoden unter denen von Platin, was allerdings durch eine nicht vollständig ausgebildete Diffusionsschicht erklärt werden kann.

Bei der Herstellung der Kathoden wird die Diffusionsschicht gebildet, indem das PVDF, sobald die Kathoden in ein Wasserbad gelegt werden, aus der Katalysatorschicht diffundiert und beim Kontakt mit dem Wasser an der Kathodenoberfläche ausfällt und eine dünne, hydrophobe Schicht ausbildet. Allerdings zeigen eigene Erfahrungen als auch eine weitere Publikation von YANG et al. (2014,a+b), dass sich diese Diffusionsschicht nicht immer zu einem 100%ig wasserdichtem Film ausbildet und es bei größeren Reaktorkonfigurationen zu Leckagen kommen kann.

An diesen Stellen kann dann mehr Sauerstoff in die MBZ diffundieren, als erwünscht ist und somit zu unerwünschtem aeroben heterotrophen Abbauprozessen führen, welche die CE- und NER-Werte senken. Die erhöhte CSB-Elimination um 10% im Vergleich zu den Platin-Kathoden in den Versuchen mit den SS-AC-Kathoden bestätigt diese Theorie (Tabelle 13). Um das Problem der Wasserdurchlässigkeit zu lösen, haben YANG et al. (2015) eine neue Methode entwickelt, bei der eine 200 µm dünne PVDF-Membran vor die eigentliche Kathode gespannt wird. Die Herstellung der Membran erfolgt bei Raumtemperatur, und da sie auf der der Luft zugewandten Seite angebracht wird, besteht keine Gefahr des Fouling. Die zusätzlichen Kosten der Membran würden sich laut der Autoren auf 82 €/cent/m<sup>2</sup> belaufen, was den Quadratmeterpreis der SS-AC-Kathoden auf lediglich 14 €/m<sup>2</sup> erhöhen würde.

Durch den Einsatz der Membran konnte der Wasserdruck, welchem die Kathode standgehalten hat, von 1,2 auf 2 kPa (2 m Wassersäule) erhöht werden.

Trotz der etwas geringeren CE- und NER-Werte zeigen die mit diesen Kathoden erzielten Leistungsdichten und vor allem die signifikant niedrigeren Kosten, dass Forschungsvorhaben, welche sich mit der Hochskalierung von MBZ-Systemen beschäftigen, auf diese Art der Kathoden zurückgreifen sollten.

## 5.2 MBZ-Pilotanlage KA Bottrop

Da, wie in Tabelle 5 dargestellt, nur sehr wenige Publikationen zu MBZ-Systemen im Litermaßstab gefunden werden können, sind die in dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse für die weitere Hochskalierung von MBZ-Systemen von immenser Bedeutung. So wurde erstmalig gezeigt, dass ein MBZ-System in dieser Größenordnung über mehrere Monate ohne Wartung stabil und effizient betrieben werden kann und dass der Einfluss eines solchen Systems, würde man es großtechnisch in den Abwasserreinigungsprozess integrieren, enorm wäre. Bisher wurde stets angenommen, dass der Betrieb von MBZ-Systemen bei CSB-Konzentrationen < 150 mg/L nicht möglich wäre, da die Stromproduktion minimal wäre [LOGAN et al, 2015].

Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen aber eindeutig, dass die MBZ wesentlich effizienter arbeiteten, je niedriger die CSB-Belastungen waren (siehe z.B. Abbildung 42).

Die erzielten Energierückgewinnungswerte von 0,36 kWh<sub>el</sub>/kg<sub>CSB,abb</sub> sind noch einmal deutlich höher als die im Labormaßstab erreichten und die Werte, welche in vergleichbaren Studien gefunden werden können [DONG et al., 2015; FENG et al., 2014; GE et al., 2014]. Auch die CE-Werte von bis zu 24,8% liegen für den Betrieb eines MBZ-Systems in diesem Maßstab, welches mit kommunalem Abwasser beschickt wurde, deutlich über denen der beiden oben genannten Studien (8 bzw. 5 %).

Das 250L-MBZ System, welches von der Arbeitsgruppe von FENG et al. (2014) über ein Jahr auf einer kommunalen Kläranlage betrieben wurde, erzielte im Schnitt NER-Werte von  $0,21 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  bei einer mittleren CSB-Konzentration des Zulaufs von  $333 \text{ mg/L}$ . Dieser Wert ist zwar geringer, aber jedoch in der gleichen Größenordnung, wie die in dieser Studie im Labormaßstab erzielten NER-Werte, was erneut darauf schließen lässt, dass MBZ-Systeme bei niedrigeren Belastungen effizienter arbeiten. Noch deutlicher wird diese Tatsache, wenn man die Energierückgewinnung betrachtet, welche mit dem 90L-MBZ-System von DONG et al. (2015) mit Brauereiabwasser erzielt wurden. Hier wurden NER-Werte von  $0,081 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  bei einer CSB-Zulaufkonzentration von  $815 \text{ mg/L}$  und nur noch  $0,033 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  bei einer CSB-Zulaufkonzentration von  $3321 \text{ mg/L}$  erreicht. Dieser Trend, dass die substratbezogene Energierückgewinnung mit abnehmender CSB-Belastung steigt wurde ebenfalls in der Publikation von GE et al. (2014) dokumentiert. Die Autoren ermittelten, dass der durchschnittliche NER-Wert der MBZ-Studien, welche kommunales Abwasser nutzten, bei  $0,17 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  lag.

Der Grund dafür, dass die CE-Werte in dieser Studie um den Faktor 4 – 6 über denen der anderen beiden Studien liegen, könnte die unterschiedliche Betriebsweise der Systeme sein. Die Zielsetzung der Arbeitsgruppe von FENG et al. (2014) war es, den Abwasserreinigungsprozess komplett über die MBZ laufen zu lassen und nicht wie in dem Fall dieser Studie die MBZ in den Prozess zu integrieren. Um die notwendigen CSB-Eliminationsleistungen (70 %) zu erzielen, wurde das System bei einer HRT von 6 Tagen betrieben. Bei so niedrigen Durchsatzraten ist es wahrscheinlicher, dass ein Teil des zur Verfügung stehenden Substrates durch ungewollte Nebenreaktionen abgebaut wird, was sich letztendlich in einer so geringen Coulomb'schen Effizienz widerspiegelt. Im Falle des 90L-Systems von DONG et al. (2015) wurde die MBZ ebenfalls mit einer so langen HRT betrieben. Allerdings scheint eine so lange Aufenthaltszeit unrealistisch, wenn man an eine großtechnische Umsetzung denkt. In dieser Studie wurde gezeigt, dass bei einer HRT von 44 Std ( $\text{CSB}_{\text{eli}} = 67 \%$ ) ein einwohnerspezifisches Reaktorvolumen von etwa  $370 \text{ L/E}$  benötigt werden würde (siehe Tabelle 16).

Da die 250L-MBZ von FENG et al. (2014) für eine 70%ige CSB-Elimination noch einmal vier Tage mehr benötigte, würde das benötigte Volumen noch weitaus größer als hier berechnet ausfallen. Dies zeigt jedoch wiederum, dass mehr Studien zu großskaligen MBZ-Systemen benötigt werden, um diese Zusammenhänge weiter aufzuklären.



Hierzu zählt zum Beispiel auch die Elimination von Stickstoff und AFS, welche bisher in MBZ-Studien, welche keine Biokathoden verwenden, nicht wirklich betrachtet wurden bzw. sogar ausgeschlossen wurden [LOGAN et al., 2015], die für die Integration der MBZ-Technologie in den Abwasserreinigungsprozess jedoch von elementarer Bedeutung sind. Da für die Elimination von 1 g  $\text{NO}_3^-$ -N im Belebungsbecken etwa 5 g CSB benötigt werden [DWA, 2000], wäre die Entfernung des dem Belebungsbecken zulaufenden CSB ohne eine simultane Stickstoffelimination ein negativer Aspekt, da im Nachhinein eine externe C-Quelle in die Belebung dosiert werden müsste, welche wiederum zusätzliche Kosten verursachen würde. Da in dieser und auch in der Studie von FENG et al. (2014) jedoch festgestellt wurde, dass Stickstoff und AFS in gleichem Maße wie der CSB in der MBZ eliminiert wurden (siehe Tabelle 14), kann davon ausgegangen werden, dass die Integration eines MBZ-Systems, welches mit dem Ablauf der Vorklärung betrieben würde, keine nachteiligen Effekte auf die weitere Abwasserreinigung haben würde. Da, wie eben erwähnt, keine Studien gefunden werden können, welche sich mit der Thematik der Stickstoffelimination in Einkammer-MBZ beschäftigen (bei Verwendung von Kathoden mit herkömmlichen Katalysatoren), kann hier lediglich eine Hypothese aufgestellt werden, wie der Stickstoff entfernt wird. Denkbar wäre es, dass sich nitrifizierende Bakteriengruppen im Biofilm auf der Kathode ansiedeln und den durch die Kathode diffundierenden Sauerstoff nutzen, um das im Abwasser befindliche Ammonium zu Nitrat umzuwandeln. Dieses wiederum könnte im Anschluss durch Denitrifikanten im Innern der Zelle unter anoxischen Bedingungen zusammen mit einem Teil des CSB zu elementarem Stickstoff umgewandelt werden, was ebenfalls eine Erklärung dafür sein könnte, warum die Coulomb'schen Effizienzen „nur“ bei etwa 25% lagen. Diese Theorie wird insofern bekräftigt, da das Verhältnis der abgebauten CSB- und  $N_{\text{ges}}$ -Mengen immer zwischen 4:1 und 5:1 lag (siehe Tabelle 14), was auf den typischen Stickstoffabbau über Nitrifikation – Denitrifikation hindeutet [DWA, 2000].

Um diese Hypothese jedoch zu verifizieren, müssten spezielle Versuchsreihen durchgeführt werden, bei denen die Konzentrationen von Ammonium, Nitrit, Nitrat und CSB über den Verlauf einzelner Zyklen kontinuierlich bestimmt werden. Des Weiteren könnten molekularbiologische Untersuchungen der Biofilme auf Kathode und Anode die Anwesenheit der verantwortlichen Bakteriengruppen entweder qualitativ (FISH, Genbibliotheken), quantitativ (qPCR) oder auch in Kombination nachweisen.

Die Tatsache, dass jedoch sowohl Stickstoff, als auch AFS in der MBZ in gleichem Maße wie der CSB entfernt werden zeigt, dass sich die MBZ nicht negativ auf die folgende biologische Behandlung auswirken würde. Im Gegenteil – die Hochrechnung mit den experimentell ermittelten Daten zeigt, dass die MBZ einen weitaus positiveren Effekt auf die Gesamt-Energiebilanz der Kläranlage hätte, als dies bisher angenommen wurde.

Durch die Entfernung von CSB,  $N_{ges}$  und AFS wird die Überschussschlammproduktion in der Belebung deutlich reduziert. Diese Reduktion führt zu einem geringeren Sauerstoffbedarf, was wiederum zu geringeren Belüftungskosten führt. Zum anderen muss natürlich auch weniger Schlamm behandelt werden, was die Kosten der Schlammbehandlung reduziert (siehe Abbildung 44, Tabelle 16). Wie sich zeigt, würde die Stromproduktion durch die MBZ in Kombination mit den Energieeinsparungen durch die Reduktion der Belüftung und der Schlammbehandlung zu einer signifikanten Reduktion der Gesamt-Energiekosten führen (siehe Abbildung 45 und Abbildung 46). Der Grad der Eigenverstromung würde durch den Betrieb eines großtechnischen MBZ-Systems unter den in Kapitel 4.4 angenommenen Randbedingungen von 46 % auf 56 % gesteigert werden (vgl. Abbildung 43 und Abbildung 44). Berechnet man das entsprechende elektrische  $CO_2$ -Äquivalent, welches durch diese Energieeinsparungen der Modell-KA resultiert ( $0,6 \text{ kg } CO_2 / kWh_{el}$  [UBA, 2008]), käme man in den in Tabelle 16 dargestellten Szenarien auf Werte von  $1,6 - 5,5 \text{ kg } CO_2 / (E \cdot A)$  (absolut:  $72,4 - 259,1$  Tonnen  $CO_2$ ), welche weniger emittiert würden. Allerdings muss bei diesen Berechnungen berücksichtigt werden, dass das einwohnerspezifische MBZ-Volumen, welches benötigt würde um die berechneten Szenarien einzustellen ( $101 - 369 \text{ L/E}$ , siehe Tabelle 16), noch weit über realitätsnahen Werten liegt.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der zweiten Phase des vom MKULNV beauftragten Forschungsvorhabens "Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb" wurden Versuche im Labormaßstab mit 300 mL MBZ und im Pilot-Maßstab mit vier 11,2 L MBZ unter realen Bedingungen auf der KA Bottrop (EGLV) durchgeführt. Im Labormaßstab wurde die Einkammer-MBZ Konfiguration, welche in Phase 1 als geeignetste Form für ein Up-Scaling beschrieben wurde [KLETKE et al., 2012] weiter optimiert, um die Leistungsdichten zu steigern. Hierzu wurden folgende Versuchsreihen mit Kathoden aus Kohlenstoffgewebe und Platin-Katalysator durchgeführt (siehe Kapitel 4.1.1 bzw. HIEGEMANN et al., 2015):

- Verdoppelung der Kathodenfläche
- Vergleich zwischen Graphitfilz- und Graphitfaserbürsten-Anoden
- Verwendung eines Edelmetallgewebes zur Stromabgabe an die Kathode

Ein Langzeitversuch mit GF-Anoden über 110 Tage zeigte, dass sich die Leistungsdichten bei doppelter Kathodenfläche (DK-MBZ) relativ stabil auf hohem Niveau halten, wogegen die Leistungsdichten der MBZ, welche mit nur einer Kathode ausgestattet waren (EK-MBZ) kontinuierlich abfielen. Die DK-MBZ haben über den gesamten Versuchszeitraum eine 45% höhere Leistungsdichte als die EK-MBZ geliefert (siehe Kapitel 4.1.1.1).

Im nächsten Schritt wurden die GF- Anoden gegen GFB-Anoden ausgetauscht und diese verkürzten die Inokulationsdauer im Vergleich zu den GF-Anoden um 2/3 (11 vs. 31 Tage). Außerdem lieferten die GFB-Anoden in den Versuchsreihen über 12 Zyklen 77% höhere Leistungsdichten als die GF-Anoden (siehe Kapitel 4.1.1.2).

Bei der dritten Versuchsreihe wurde der einzelne Tantal-Draht, welcher bisher zur Stromabgabe zur Kathode fungiert hat, durch ein Edelmetallgewebe ersetzt, welches die gesamte Kathodenfläche abdeckte. Es zeigte sich, dass diese Maßnahme sowohl den leistungssteigernden Effekt der verdoppelten Kathodenfläche auf 52% als auch die substratbezogene Energierückgewinnung (NER) und die Coulomb'sche Effizienz steigerte (siehe Kapitel 4.1.1.3 und 4.1.1.4).

Durch diese untersuchten Maßnahmen konnte die Leistungsdichte im Vergleich zur ersten Phase des Projektes um den Faktor 3,2 gesteigert werden (1,72 W/m<sup>3</sup> vs. 5,47 W/m<sup>3</sup>).

Um für zukünftige großskalige MBZ-Systeme Alternativen zu dem teuren Platinkatalysator zu finden, wurden im Labormaßstab außerdem zwei weitere Katalysatoren für die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) untersucht (siehe Kapitel 4.1.2).

Hierzu wurde zum einen Mangandioxid hydrothermal synthetisiert und zum anderen wurden Edelstahlkathoden mit Aktivkohlebeschichtung als Katalysator (SS-AC) eingesetzt.

Es zeigte sich, dass die Leistungsdichten, welche mit Mangandioxid-Kathoden erreicht wurden 63% niedriger waren, als die der Platin-Kathoden ( $1,4 \text{ W/m}^3$  vs  $3,7 \text{ W/m}^3$ ). Auch die NER und CE-Werte waren mit  $0,08 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  und 11,2 % signifikant kleiner als die der Platin-Kathoden ( $0,22 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  und 18,6 %). Die SS-AC-Kathoden hingegen lieferten mit  $3,3 \text{ W/m}^3$  ähnliche Leistungsdichten wie die Pt-Kathoden. Allerdings waren die NER und CE-Werte etwas geringer, was wahrscheinlich in der unterschiedlichen Diffusionsschicht begründet lag.

Die 45 L Pilot MBZ Anlage, welche aus vier einzelnen Einkammer-MBZ bestand, wurde über ein Jahr lang auf der Kläranlage Bottrop (EGLV) mit dem Ablauf der Vorklärung und dem Trübwasser des Vorversäuerungseindickers betrieben.

Es wurde gezeigt, dass die Zellen in größeren Maßstäben ohne Zusatzstoffe nur mit Primärschlamm inokuliert werden können und dass ein dauerhafter stabiler und effizienter Betrieb ohne Reinigung der Zellen auch bei extrem niedrigen CSB-Konzentrationen von  $< 150 \text{ mg/L}$  möglich ist.

Die hydraulische Aufenthaltszeit wurde von 44 über 22 auf 12 Stunden reduziert, um zu klären, unter welchen betrieblichen Bedingungen eine CSB-Elimination zwischen 10 – 20% erreicht und möglichst hohe NER-Werte erzielt werden können. Die besten Ergebnisse wurden für den Ablauf der Vorklärung bei einer HRT von 22 Stunden und einer CSB-Elimination von 24 % erreicht. Hier lag die mittlere Leistungsdichte bei  $82 \text{ mW/m}^2_{\text{Kat}}$  und die mittleren NER und CE-Werte bei  $0,36 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  bzw. 24,8 % (siehe Kapitel 4.3.3). Diese Werte sind im internationalen Vergleich und in dieser Größenordnung so noch nicht erreicht worden, was durch die Anpassung der Betriebsweise an das Abwasser erklärt werden kann.

Weiterhin konnte bestätigt werden, dass der für definierte Systeme bereits bewiesene Einfluss der Temperatur und der Leitfähigkeit des Substrates auf die erzielbaren Leistungsdichten auch auf reales Abwasser übertragen werden kann. So war die Wahrscheinlichkeit hoher Leistungsdichten bei warmem und leitfähigem Abwasser höher als unter kalten und regnerischen Bedingungen.

Die experimentellen Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit dem Ablauf der VK wurden anschließend dazu verwendet, um mithilfe einer Modellrechnung die CSB-, AFS- und Stickstoffbilanzen einer Referenz-KA ohne MBZ mit denen einer KA mit integriertem, fiktivem großtechnischem MBZ-System zu vergleichen (siehe Kapitel 4.4).

Die Ergebnisse zeigten, dass die Integration eines solchen Systems in die KA einen signifikanten Einfluss auf die biologische Stufe und den Prozess der Schlammbehandlung hat.

Die Berechnungen ergaben, dass je mehr CSB, AFS und Stickstoff durch die MBZ entfernt wird, desto geringer wird die Überschussschlammproduktion im Belebungsbecken (BB).

Diese Verringerung des ÜSS führt folglich zu einer Reduktion des Sauerstoffbedarfs und dies wiederum zu einer Minimierung der Energie für die Belüftung und der Schlammbehandlung. Durch die geringere Menge an ÜSS wird jedoch auch weniger Biogas im Faulurm produziert. Allerdings ist die Stromproduktion durch die MBZ in Kombination mit den Energieeinsparungen durch die Belüftung und Schlammbehandlung in allen berechneten Szenarien signifikant größer als die Verluste an elektrischer Energie durch die Reduktion des produzierten Biogases.

Neben den Versuchsreihen, in denen der Ablauf der Vorklä rung untersucht wurde, gab es auch Untersuchungen, in denen die Zellen mit dem Trübwassers des VVE der KA betrieben wurden, um herauszufinden, ob die Leistungen der Zellen durch höhere CSB-Konzentrationen weiter gesteigert werden können (siehe Kapitel 4.3.4). Die Ergebnisse zeigten jedoch, dass auch bei höheren CSB-Konzentrationen durchschnittliche Leistungsdichten von etwa 80  $\text{mW}/\text{m}^2_{\text{Kat}}$  und NER und CE-Werte von 0,35  $\text{kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB,abb}}$  bzw. 24 % erreicht wurden.

Die hier präsentierten Ergebnisse weisen letztendlich auf drei wesentliche Bereiche hin, in denen es, vor dem Hintergrund der weiteren Hochskalierung von MBZ-Systemen, den meisten Forschungsbedarf gibt und welche in einer Ergänzungsphase im Anschluss an diese Arbeit weiter untersucht werden.

Zunächst einmal hat die Auswertung der Leistungsdichten, CE- und NER-Werte gezeigt, dass die vier einzelnen MBZ stark unterschiedliche Leistungen abgaben, was deutlich an den Whisker der Boxplots in Abbildung 40 zu erkennen ist. Dies deutet auf zwei elementare Dinge hin. Zum einen, dass die händische, einheitliche Herstellung von Kathoden in diesem Maßstab nicht mehr garantiert werden kann und zum anderen, dass es notwendig ist, den externen Widerstand der einzelnen Elektrodenpaare kontinuierlich zu überwachen und anzupassen, so dass diese MBZ permanent am Leistungsoptimum betrieben werden. Somit sollte ein nächster Schritt sein, die SS-AC-Kathoden ohne Leistungseinbußen weiter zu skalieren.

Die zweite wichtige Aufgabe wird es zukünftig sein, Systeme zur Spannungssteigerung weiter zu optimieren und zu untersuchen, sodass die Stromausbeuten der MBZ-Systeme nutzbar gemacht werden.

Die dritte, große Herausforderung wird das Reaktordesign darstellen, welches zum einen eine große spezifische Kathodenfläche aufweisen sollte und zum anderen wenig oder besser noch gar keine zusätzliche Infrastruktur auf den Kläranlagen benötigt. Eine Lösung für dieses Problem könnte die Entwicklung von MBZ-Modulen darstellen, welche in das Substrat oder das Abwasser eingetaucht werden können. Die Reaktorgeometrie würde also einfach umgekehrt, so dass das Abwasser nicht durch, sondern um den Reaktor herumströmt. Durch diese Konfiguration würden direkt zwei Probleme auf einmal behoben.

Erstens wird keine zusätzliche Pumpenenergie mehr benötigt, um die Zellen zu betreiben und zweitens entfällt die Notwendigkeit neuer und zusätzlicher Infrastruktur auf den Kläranlagen. Insgesamt hat der Langzeitversuch des 45 L MBZ Systems unter realen Bedingungen wertvolle Erkenntnisse für weitere Studien in größerem Maßstab geliefert. So wurde durch den Betrieb deutlich, dass keine negativen Einflüsse durch die MBZ-Integration auf den folgenden Abwasserreinigungsprozess zu befürchten sind. Allerdings sind weitere Studien in größeren Maßstäben unerlässlich, um das wahre Potential der MBZ-Technologie zu untersuchen, welches bei weitem noch nicht vollständig bekannt bzw. ausgeschöpft ist.

## 7 Literatur

- Aelterman P., Rabaey K., Pham H.T., Boon N., Verstraete W. (2006); "Continuous electricity generation at high voltages and currents using stacked microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 10, pp. 3388 – 3394
- Aelterman P., Versichele M., Marzorati M., Boon N., Verstraete W. (2008); „Loading rate and external resistance control the electricity generation of microbial fuel cells with different three-dimensional anodes“; *Bioresource Technology* **99**, pp. 8895 - 8902
- Ahn Y. and Logan B.E. (2013); "Domestic wastewater treatment using multi-electrode continuous flow MFCs with separator electrode assembly design"; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **97**, pp. 409 - 416
- Ahn Y., Hatzell M.C., Zhang F., Logan B.E. (2014); „Different electrode configurations to optimize performance of multi-electrode microbial fuel cells for generating power or treating domestic wastewater“; *Journal of Power Sources* **249**, pp. 440 - 445
- Albach M.; „Elektrotechnik“; Pearson; München, **2011**
- Amann, R. (2002); „Molekulare Populationsanalyse von Mikroorganismen“; *Rundgespräche der Kommission für Ökologie Bd. 23 - Bedeutung der Mikroorganismen für die Umwelt*, pp. 31-40, Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München.
- Angelidaki I. and Ahring B.K. (1994); „Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads – effect of temperature“; *Water Research* **28** (3), pp. 727 - 731
- Bischofsberger W., Dichtl N., Rosenwinkel K.-H., Seyfried C.F., Böhnke B.; „Anaerobhandbuch“; 2., vollständig überarbeitete Auflage; Springer Berlin, Heidelberg, **2005**
- Chae K.-J., Choi M.-J., Lee J.-W., Kim K.-Y., Kim I.S. (2009); "Effect of different substrates on the performance, bacterial diversity, and bacterial viability in microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **100**, pp. 3518 - 3525
- Cheng S. and Logan B.E. (2007); "Ammonia treatment of carbon cloth anodes to enhance power generation of microbial fuel cells"; *Electrochemistry Communications* **9**, pp. 492 - 496
- Cheng S. and Logan B.E. (2011); "Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **102**, pp. 4668 - 4473
- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006,a); "Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure"; *Electrochemistry Communications* **8**, pp. 489 - 494
- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006,b); "Power densities using different cathode catalysts (Pt and CoTMPP) and polymer binders (Nafion and PTFE) in single chamber microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 1, pp. 364 – 369
- Cheng S., Liu H., Logan B.E. (2006,c); "Increased power generation in a continuous MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 7, pp. 2426 – 2432

- Cheng S. and Liu W. (2008); "How to make cathodes with a diffusion layer for single-chamber <microbial fuel cells"; [http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/pdf/Cathode\\_093008.pdf](http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/pdf/Cathode_093008.pdf); aufgerufen am 26.05.2015
- Cheng S., Ye Y., Ding W., Pan B. (2014); "Enhancing power generation of scale-up microbial fuel cells by optimizing the leading-out terminal of anode"; *Journal of Power Sources* **248**, pp. 931-938
- Clauwaert P., Rabaey K., Aelterman P., Schampelaire L., Pham T.H., Boeckx P., Boon N., Verstraete W. (2007); "Biological denitrification in microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 41**, No. 9, pp. 3354 - 3360
- Dekker A., ter Heijne A., Saakes M., Hamelers H.V.M., Buisman C.J.N. (2009); "Analysis and improvement of a scaled-up and stacked microbial fuel cell"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 43**, No. 23, pp. 9038 - 9042
- DeLong E.F., Wickham G.S., Pace N.R. (1989); "Phylogenetic stains: ribosomal RNA-based probes for the identification of single cells"; *Science* **243**, pp. 1360 – 1363
- Dewan A., Beyenal H., Lewandowski Z. (2008); "Scaling up microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 42**, No. 20, pp. 7643 – 7648
- Dewan A., Beyenal H., Lewandowski Z. (2009); "Intermittent energy harvesting improves the performance of microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **43**, pp. 4600 – 4605
- Dong H., Yu H., Wang X., Zhou Q., Feng J. (2012); „A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells"; *Water Research* **46**, pp. 5777 - 5787
- Dong Y., Qu Y., He W., Du Y., Liu J., Han X., Feng Y. (2015); „ A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode"; *Bioresource Technology* **195**, pp. 66–72
- Donovan C., Dewan A., Peng H., Heo D., Beyenal H. (2011); "Power management system for a 2.5W remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell"; *Journal of Power Sources* **196**, pp. 1171 – 1177
- Dumas C., Basseguy R., Bergel A. (2008); "Electrochemical activity of *Geobacter sulfurreducens* biofilms on stainless steel anodes"; *Electrochimica Acta*, **Vol. 53**, No. 16, pp. 5235 - 5241
- Dumas C., Mollica A., Féron D., Basséguy R., Etcheverry L., Bergel A. (2007); "Marine microbial fuel cell: Use of stainless steel electrodes as anode and cathode material"; *Electrochimica Acta*, **Vol. 53**, No. 2, pp. 468 - 473
- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; ATV-DVWK-Regelwerk A 131 „Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen“, Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2000**
- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; Merkblatt ATV-DVWK-A 198 „Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen“; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2003**



- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; Merkblatt DWA-A 216 (Entwurf) – „Energiecheck und Energieanalyse – Instrumente zur Energieoptimierung von Abwasseranlagen“; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2013,a**
- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; Merkblatt DWA-M 368 (Entwurf) – „Biologische Stabilisierung von Klärschlamm“; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2013,b**
- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; „Phosphor im Visier: 26. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen 2013“; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2014**
- DWA: Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.; Arbeitsblatt DWA-A 131 (Entwurf) – „Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen“; Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik e.V., Hennef, **2015**
- Fan Y., Han S.-K., Liu H. (2012); „Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size“; *Energy Environmental Science* **5**, pp. 8273 - 8280
- Fan Y., Hu H., Liu H. (2007); „Sustainable power generation in microbial fuel cells using bicarbonate buffer and proton transfer mechanisms“; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 41**, No. 23, pp. 8154 - 8158
- Feng Y., Yang Q., Wang X., Logan B.E. (2010); „Treatment of carbon fibre brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells“; *Journal of Power Sources* **195**, pp. 1841 - 1844
- Feng Y., He W., Liu J., Wang X., Qu Y., Ren N. (2014); „A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment“; *Bioresource Technology* **156**, pp. 132 - 138
- Feng Y., Wang X., Logan B.E., Lee H. (2008); „Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells“; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **78**, pp. 873 – 880
- Foley J.M., Rozendal R.A., Hertle C.K., Lant P.A., Rabaey K. (2010); „Life cycle assessment of high-rate anaerobic treatment, microbial fuel cells, and microbial electrolysis cells“; *Environmental Science & Technology*, **44**, pp. 3629 - 3637
- Freguia S., Rabaey K., Yuan Z., Keller J. (2007); „Electron and carbon balances in microbial fuel cells reveal temporary bacterial storage behavior during electricity generation“; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 41**, No. 8, pp. 2915 – 2921
- Ge Z., Li J., Xiao L., Tong Y., He Z. (2014); „Recovery of electrical energy in microbial fuel cells“; *Environ. Sci. Technol. Lett.* **1**, pp. 137 – 141
- Gehring T., Klang J., Niedermayr A., Berzio S., Immenhauser A., Klocke M., Wichern M., Lübken M. (2015); „Determination of methanogenic pathways through carbon isotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) analysis for the two-stage anaerobic digestion of high-solids substrates“; *Environ Sci & Technol* **Vol. 49**, pp. 4705-4714
- Ghasemi M., Daud W.R.W., Rahimnejad M., Reayi M., Fatemi A., Jafari Y., Somalu M.R., Manzour A. (2013); „Copper-phtalocyanine and nickel nanoparticles as novel cathode catalysts in microbial fuel cells“; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, pp. 9533 - 9540

- Guo W., Pi Y., Song H., Tang W., Sun J. (2012); "Layer-by-Layer assembled gold nanoparticles modified anode and its application in microbial fuel cells"; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **415**, pp. 105 - 111
- Hays S., Zhang F., Logan B.E. (2011); "Performance of two different types of anodes in membrane electrode assembly microbial fuel cells for power generation from domestic wastewater"; *Journal of Power Sources* **196**, pp. 8293 - 8300
- He W., Liu J., Li D., Wang H., Qu Y., Wang X., Feng Y. (2014); "The electrochemical behavior of three air cathodes for microbial electrochemical systems (MES) under meter scale Water pressure"; *Journal of Power Sources* **267**, pp. 219 - 226
- Holmes D.E., Giloteaux L., Barlett M., Chavan M.A., Smith J.A., Williams K.H., Wilkins M., Long P., Lovley D.R. (2013); "Molecular analysis of the *In Situ* growth rates of subsurface *Geobacter* species"; *Applied and Environmental Microbiology* **79** (5), pp. 1646 – 1653
- Huang L., Regan J.M., Quan X. (2011); "Electron transfer mechanisms, new applications, and performance of biocathode microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **102**, pp. 316 – 323
- Huggett M.J., Crocetti G.R., Kjelleberg S., Steinberg P.D. (2008); "Recruitment of the sea urchin *Helicidaris erythrogramma* and the distribution and abundance of inducing bacteria in the field"; *Aquatic Microbial Ecology* **53** (2), pp. 161 – 171
- He G., Gu Y., He S., Schröder U., Chen S., Hou H. (2011); "Effect of fibre diameter on the behavior of biofilm and anodic performance of fibre electrodes in microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **102**, pp. 10763 - 10766
- He Z., Minteer S.D., Angenent L.T. (2005); "Electricity generation from artificial wastewater using an upflow microbial fuel cell"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 39**, No. 14, pp. 5262 - 5267
- He Z., Wagner N., Minteer S.D., Angenent L.T. (2006); "An upflow microbial fuel cell with interior cathode: Assessment of the internal resistance by impedance spectroscopy"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 17, pp. 5212 - 5217
- Hiegemann H., Lübken M., Wichern M., Schulte P., Schmelz K.-G., Gredigk-Hoffmann S. (2015); "Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb"; *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser* **236**, pp. 20/1 – 20/15
- Jiang D., Curtis M., Troop E., Scheible K., McGarth J., Hu B., Suib S., Raymond D., Li B. (2011); "A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment"; *International Journal of Hydrogen Energy* **36**, pp. 876 - 884
- Jiang D. and Li B. (2009); "Granular activated carbon single-chamber microbial fuel cells (GAC-SCMFCs): A design suitable for large-scale wastewater treatment process"; *Biochemical Engineering Journal* **47**, pp. 31 – 37
- Karra U., Troop E., Curtis M., Scheible K., Tenaglier C., Patel N., Li B. (2013,a); "Performance of plug flow microbial fuel cell (PF-MFC) and complete mixing microbial fuel cell (CM-MFC) for wastewater treatment and power generation"; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, pp. 5383 - 5388

- Karra U., Manickam S.S., McCutcheon J.R., Patel N., Li B. (2013,b); "Power generation and organics removal from wastewater using activated carbon nanofibres (ACNF) microbial fuel cells (MFCs)"; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, pp. 1588 – 1597
- Kim J.R., Boghani H.C., Amini N., Aguey-Zinsou K.F., Michie I., Dinsdale R.M., Guwy A.J., Guo Z.X., Premier G.C. (2012); "Porous anodes with helical flow pathways in bioelectrochemical systems: the effects of fluid dynamics and operating regimes"; *Journal of Power Sources* **213**, pp. 382 - 390
- Kim Y., Hatzell M.C., Hutchinson A.J., Logan B.E. (2011); „Capturing power at higher voltages from arrays of microbial fuel cells without voltage reversal“; *Energy & Environmental Science* **4**, pp. 4662 – 4667
- Kletke T., Lübken M., Wichern M. (2012); „MBZ NRW – Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb – Phase 1“; Abschlussbericht des MKULNV NRW
- Kumar G.G., Awan Z., Nahm K.S., Xavier J.S. (2014); "Nanotubular MnO<sub>2</sub>/grapheme oxide composites for the application of open air-breathing cathode microbial fuel cells"; *Biosensors and Bioelectronics* **53**, pp. 528 - 534
- Kumar G.G., Sarathi V.G.S., Nahm K.S. (2013); „Recent advances and challenges in the anode architecture and their modifications for the applications of microbial fuel cells“; *Biosensors and Bioelectronics* **43**, pp. 461 - 475
- Lanas V., Ahn Y., Logan B.E. (2014); "effects of brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode"; *Journal of Power Sources* **247**, pp. 228 - 234
- Lanas V. and Logan B.E. (2013); "Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **148**, pp. 379 - 385
- Li S., Hu Y., Xu Q., Sun J., Hou B., Zhang Y. (2012); "Iron- and nitrogen-functionalized graphene as a non-precious metal catalyst for enhanced oxygen reduction in air-cathode microbial fuel cell"; *Journal of Power Sources* **213**, pp. 265 - 269
- Li C., Zhang L., Ding L., Ren H., Cui H. (2011); "Effect of conductive polymers coated anode on the performance of microbial fuel cells (MFCs) and its biodiversity analysis"; *Biosensors and Bioelectronics* **26**, pp. 4169 - 4176
- Liang P., Wang H., Xia X., Huang X., Mo Y., Cao X., Fan M. (2011); "Carbon nanotube powder as electrode modifier to enhance the activity of anodic biofilm in microbial fuel cells"; *Biosensors and Bioelectronics* **26**, pp. 3000 - 3004
- Liu H., Cheng S., Logan B.E. (2005); "Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature and reactor configuration"; *Environmental Science & Technology*, **39**, pp. 5488 - 5493
- Liu H., Cheng S., Huang L., Logan B.E. (2008); "Scale-up of membrane –free single-chamber microbial fuel cells"; *Journal of Power Sources* **179**, pp. 274 - 279
- Liu C., Li J., Zhu X., Zhang L., Ye D., Brown R.K., Liao Q. (2013); "Effects of brush length and fibre loadings on the performance of microbial fuel cells using graphite fibre brush anodes"; *International Journal of Hydrogen Energy* **38**, pp. 15646 - 15652

- Liu H., Ramnarayanan R., Logan B.E. (2004); "Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 38**, No. 7, pp. 2281 – 2285
- Liu H. and Logan B.E. (2004); „Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 38**, No. 14, pp. 4040 - 4046
- Logan B.E.; "Microbial Fuel Cells"; 1<sup>st</sup> Edition; John Wiley & Sons Inc.; New Jersey, Canada; **2008**
- Logan B.E. (2009); "Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells"; *Nature Reviews Microbiology*, **Vol. 7**, pp. 375 – 381
- Logan B.E. (2010); "Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems"; *Applied Microbiology and Biotechnology* **85**, pp. 1665 – 1671
- Logan B.E., Cheng S., Watson V., Estadt G. (2007); "Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology* **41**, pp. 3341 - 3346
- Logan B.E., Hamelers B., Rozendal R., Schröder U., Keller J., Freguia S., Aelterman P., Verstraete W., Rabaey K. (2006); "Microbial fuel cells: Methodology and Technology"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 17, pp. 5181 - 5192
- Logan B.E., Murano C., Scott K., Gray N.D., Head I.M. (2005); "Electricity generation from cysteine in a microbial fuel cell"; *Water Research* **39**, pp. 942 - 952
- Logan B.E., Wallack M.J., Kim K.-Y., He W., Feng Y., Saikaly P.E. (2015); "Assessment of Microbial fuel cell configurations and power densities"; *Environmental Science & Technology Letters* **2**, pp. 206 – 214
- Lu F., Chen M., He P.J., Shao L.M. (2008); "Effects of ammonia on acidogenesis of protein rich organic wastes"; *Environ. Eng. Sci.* **25** (1); pp. 114 - 122
- Lu M., Kharkwal S., Ng H.Y., Li S.F.Y (2011); "Carbon nanotube supported MnO<sub>2</sub> catalysts for oxygen reduction reaction and their applications in microbial fuel cells"; *Biosensors and Bioelectronics* **26**, pp. 4728 - 4732
- Luo H., Liu G., Zhang R., Jin S. (2009); "Phenol degradation in microbial fuel cells"; *Chemical Engineering Journal* **147**, pp. 259 - 264
- Lübken M., Wichern M., Letsiou I., Kehl O., Bischof F., Horn H. (2007); "Thermophilic anaerobic digestion in compact systems: investigations by modern microbiological techniques and mathematical simulation"; *Water Science & Technology* **Vol. 56**, No. 10, pp. 19 - 28
- Lübken M., Kosse P., Koch K., Gehring T., Wichern M. (2015); "Influent fractionation for modeling continuous anaerobic digestion processes"; *Advances in Biochemical Engineering Biotechnology* **151**, pp. 137-169
- Mardanpour M.M., Esfahany M.N., Behzad T., Sedaqatvand R. (2012); "Single chamber microbial fuel cell with spiral anode for dairy wastewater treatment"; *Biosensors and Bioelectronics* **38**, pp 264 - 269

- Meehan A., Gao H., Lewandowski Z. (2011); "Energy harvesting with microbial fuel cell and power management system"; *IEE Transactions on Power Electronics* **26** (1), pp. 176 – 181
- Min B. and Logan B.E. (2004); "Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell"; *Environmental Science & Technology*, **38**, pp. 5809 – 5814
- MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW; "Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in NRW"; 16. Auflage; Düsseldorf, **2012**
- MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW; Zusatzbericht zum Forschungsvorhaben Energie und Klimaschutz; Projekt Nr. 2: Verbesserung der Klärgasnutzung, Steigerung der Energieausbeute auf kommunalen Kläranlagen (AZ IV-7-042 600 003B); „Optimierung des Energieertrages kommunaler Kläranlagen durch prozess- und standortbezogene Verbundstrategie“; Wuppertal, **2014**
- Mortimer C.E. & Müller U.; „Chemie – das Basiswissen der Chemie“; 9. überarbeitete Auflage; Georg Thieme Verlag; Stuttgart, **2007**
- Oh S.E. and Logan B.E. (2007); „Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation“; *Journal of Power Sources* **167**, pp. 11 - 17
- Oliveira V.B., Simoes M., Melo L.F., Pinto A.M.F.R. (2013); "Overview on the developments of microbial fuel cells"; *Biochemical engineering Journal* **73**, pp. 53 - 64
- Owen W.F.; "Energy in Wastewater Treatment"; Prentice-Hall, Inc.; Engelwood Cliffs, New Jersey; **1982**
- Penn State (2007); "GM Media"; [http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/pdf/Media\\_GM\\_092107.pdf](http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logan/bioenergy/pdf/Media_GM_092107.pdf), aufgerufen am 26.05.2015
- Rabaey K., Clauwaert P., Aelterman P., Verstraete W. (2005,a); "Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 39**, No. 20, pp. 8077 - 8082
- Rabaey K. & Keller J. (2008); "MFC Pilot"; <http://www.microbiofuelcell.org/www/index.php/Applications/MFC-Pilot.html>; aufgerufen am 26.01.2014
- Rabaey K., Lissens G. and Verstraete W. (2005,b); "Microbial fuel cells: performances and perspectives"; *Biofuels for fuel cells: biomass fermentation towards usage in fuel cells*; chapter 20, pp. 377-399
- Rabaey K. and Verstraete W. (2005); "Microbial fuel cells: Novel biotechnology for energy generation"; *Trends in Biotechnology* **Vol. 23**, No. 6, pp. 291 - 298
- Ren S., Xia X., Yuan L., Liang P., Huang X. (2013); „Enhancing charge harvest from microbial fuel cells by controlling charging and discharging frequency of capacitors“; *Bioresource Technology* **146**, pp. 812 – 815
- Richter H., Lanthier M., Nevin K.P., Lovley D.R. (2007); "Lack of electricity production by *Pelobacter carbinolicus* indicates that the capacity for Fe(III) oxide reduction does not necessarily confer electron transfer ability to fuel cell anodes"; *Applied and Environmental Microbiology* **73** (16), pp. 5347 – 5353

- Rozendal R.A., Hamelers H.V.M., Rabaey K., Keller J., Buisman C.J.N. (2008); "Towards practical implementation of bioelectrochemical wastewater treatment"; *Trends in Biotechnology* **26**, pp. 450 - 459
- Sleutels T.H.J.A., Ter Heijne A., Buisman C.J.N. Hamelers H.V.M. (2012); „Bioelectrochemical systems: An outlook for practical applications“; *Chem. Sus. Chem.* **5**, pp. 1012 – 1019
- Steinhaus B., Garcia M.L., Shen Q., Angenent L.T. (2007); „A portable anaerobic microbioreactor reveals optimum growth conditions for the methanogen *methanosaeta concillii*“; *Appl. Environ. Microbiol.* **73** (5), pp. 1653 - 1658
- Ter Heijne A., Hamelers H.V.M., Saakes M., Buisman C.J.N. (2008); "Performance of non-porous graphite and titanium-based anodes in microbial fuel cells"; *Electrochimica Acta* **Vol. 53**, No. 18, pp. 5697 - 5703
- UBA (2008): Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen. Umweltbundesamt (Hrsg.), UBA-Texte 11/2008, Forschungsbericht 205 26 307, UBA-FB 001075, Dessau-Roßlau März 2008, ISSN 1862-4804
- Wang Y., Li B., Cui D., Xiang X., Li W. (2014); „Nano-molybdenum carbide/carbon nanotubes composite as bifunctional anode catalyst for high-performance *Escherichia coli*-based microbial fuel cell“; *Biosensors and Bioelectronics* **51**, pp. 349 - 355
- Wei J., Liang P., Huang X. (2011); "Recent progress in electrodes for microbial fuel cells"; *Bioresource Technology* **102**, pp. 9335 - 9344
- Wen Z., Ci S., Mao S., Cui S., Lu G., Yu K., Luo S., He Z., Chen J. (2013); "TiO<sub>2</sub> nanoparticles-decorated carbon nanotubes for significantly improved bioelectricity generation in microbial fuel cells"; *Journal of Power Sources* **234**, pp. 100 – 106
- Yang W., He W., Zhang F., Hickner M.A., Logan B.E. (2014, a); "Single-step fabrication using a phase inversion method of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) activated carbon air cathodes for microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology Letters* **1**, pp. 416 - 420
- Yang W., Zhang F., He W., Liu J., Hickner M.A., Logan B.E. (2014, b); "Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) phase inversion coating as a diffusion layer to enhance the cathode performance in microbial fuel cells"; *Journal of Power Sources* **269**, pp. 100 – 106
- Yang W., Kim K.-Y., B.E. Logan (2015); "Development of carbon free diffusion layer for activated carbon air-cathode of microbial fuel cell"; *Bioresource Technology* **197**, pp. 318 - 322
- Yang Z., Zhang Y., Zhang W., Wang X., Qian Y., Wen X., Yang S. (2006); "Nanorods of manganese oxides: Synthesis, characterization and catalytic application"; *Journal of Solid State Chemistry* **179**, pp. 679 - 684
- You S.J., Zhao Q.L., Jiang J.Q., Zhang J.N. (2006); "Treatment of domestic wastewater with simultaneous electricity generation in microbial fuel cell under continuous operation"; *Chemical and Biochemical Engineering* **Vol. 20**, No. 4, pp. 379 – 384
- Yu J., Seon J., Park Y., Cho S., Lee T. (2012); "Electricity generation and microbial community in a submerged-exchangeable microbial fuel cell system for low-strength domestic wastewater treatment"; *Bioresource Technology* **117**, pp. 172 – 179

- Yuan Y., Yuan T., Wang D., Tang J., Zhou S. (2013); "Sewage sludge biochar as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction in an microbial fuel cell"; *Bioresource Technology* **144**, pp. 115 - 120
- Zhang F., Ge Z., Grimaud J., Hurst J., He Z. (2013,a); "Improving electricity production in tubular microbial fuel cells through optimizing the anolyte flow with spiral spacers"; *Bioresource Technology* **134**, pp. 251 - 256
- Zhang F., Ge Z., Grimaud J., Hurst J., He Z. (2013,b); "In situ investigation of tubular microbial fuel cells deployed in an aeration tank at a municipal wastewater treatment plant"; *Bioresource Technology* **136**, pp. 316 – 321
- Zhang L., Liu C., Zhuang L., Li W., Zhou S., Zhang J. (2009); "Manganese dioxide as an alternative cathodic catalyst to platinum in microbial fuel cells"; *Biosensors and Bioelectronics* **24**, pp. 2825 – 2829
- Zhang F., Saito T., Cheng S., Hickner M.A., Logan B.E. (2010); "Microbial fuel cell cathodes with poly(dimethylsiloxane) diffusion layers constructed around stainless steel mesh current collectors"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 44**, No. 4, pp. 1490 - 1495
- Zhang Y., Sun J., Hu Y., Li S., Xu Q. (2012); "Bio-cathode materials evaluation in microbial fuel cells: A comparison of graphite felt, carbon paper and stainless steel mesh materials"; *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, No. 22, pp. 16935 - 16942
- Zhao F., Harnisch F., Schröder U., Scholz F., Bogdanoff P., Herrmann I. (2006); "Challenges and constraints of using oxygen cathodes in microbial fuel cells"; *Environmental Science & Technology*, **Vol. 40**, No. 17, pp. 5193 - 5199
- Zhuang L., Yuan Y., Wang Y., Zhou S. (2012,a); "Long-term evaluation of a 10-liter serpentine-type microbial fuel cell stack treating brewery wastewater"; *Bioresource Technology* **123**, pp. 406 - 412
- Zhuang L., Zheng Y., Zhou S., Yuan Y., Yuan H., Chen Y. (2012,b); "Scalable microbial fuel cell (MFC) stack for continuous wastewater treatment"; *Bioresource Technology* **106**, pp. 82 - 88
- Zhuang L. & Zhou S. (2009); "Substrate cross-conduction effect on the performance of serially connected microbial fuel cell stack"; *Electrochemistry Communications* **11**, pp. 937 - 940