

Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

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

ABSCHLUSSBERICHT

Im Auftrag von:

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



Bevollmächtigter Vertreter:



Projektleitung:



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

Aachen, im Oktober 2018
FIW an der RWTH Aachen



Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Bochum, im Oktober 2018
Ruhr Universität Bochum



Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Wichern

Fachliche Begleitung:

Landesamt für Natur, Umwelt
und Verbraucherschutz NRW



Bietergemeinschaft:

Energie und Klimaschutz NRW, FiW und andere

Bevollmächtigter Vertreter:

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

Kackerstraße 15 – 17, 52056 Aachen

Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Dr.-Ing. Kristoffer Ooms

Dr.-Ing. Henry Riße

Tel.: 0241 80 2 68 25

Fax: 0241 87 09 24

Email: fiw@fiw.rwth-aachen.de

Web: 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



Projektpartner:

Emschergenossenschaft

Abteilung Abwasser (23-AW 20)

Kronprinzenstraße 24

D-45128 Essen



Studie bitte wie folgt zitieren:

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

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	III
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einführung / Zielsetzung.....	1
2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund	4
2.1 Spannungssteigerung von MBZ	4
2.2 Ammoniak-Hemmung in MBZ	7
2.3 Edelstahl/Aktivkohle-Kathoden.....	8
2.3.1 Aktivkohle als ORR-Katalysator	10
2.3.2 Separatoren	11
2.3.3 Herstellung von SS/AC-Kathoden	12
2.4 MBZ-Up-Scaling.....	13
3 Material und Methoden.....	17
3.1 Laborversuche	17
3.1.1 Reaktoraufbau.....	18
3.1.2 Versuche zur Spannungssteigerung.....	19
3.1.3 Versuche zur Ammoniak-Hemmung.....	19
3.1.4 Untersuchung der VitoCORE® SS/AC-Kathoden.....	21
3.1.5 Einfluss eines Glasfaserseparators auf die Leistungsausbeuten	23
3.2 255 L MBZ-Prototyp	23
3.2.1 Reaktoraufbau.....	23
3.2.2 Tracer-Versuche	26
3.2.3 Bestimmung der Sauerstoffdiffusionsrate	26
3.2.4 Bestimmung der Sauerstoffreduktionsrate (ORR)	28
3.2.5 Inokulation und Betrieb des 255 L MBZ-Prototyp auf der KA Bottrop	29
3.3 Datenauswertung und MSR-Konzept	31
3.3.1 Energiebilanz und Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen.....	33
4 Ergebnisse	39
4.1 Laborversuche	39
4.1.1 Versuche zur Spannungssteigerung.....	39
4.1.2 Versuche zur Ammoniak-Hemmung.....	40
4.1.3 Untersuchung der VitoCORE® SS/AC-Kathoden.....	44
4.1.4 Einfluss eines Glasfaserseparators auf die Leistungsausbeuten	46

4.2	255 L MBZ-Prototyp	48
4.2.1	Tracer-Versuche	49
4.2.2	Bestimmung der Sauerstoffdiffusionsrate	50
4.2.3	Bestimmung der Sauerstoffreduktionsrate (ORR)	52
4.2.4	Inokulation des 255 L MBZ-Prototyps.....	54
4.2.5	Betrieb des 255 L MBZ-Prototyps auf der KA Bottrop.....	58
4.2.6	Energiebilanz und Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen.....	64
5	Diskussion.....	70
5.1	Laborversuche	70
5.2	255 L MBZ-Prototyp	73
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	78
7	Literaturverzeichnis	80

I Abkürzungen

AA/O	Anaerob-Anoxisch/Oxisch (Anaerobic-Anoxic/Oxic)	
A_{Anode}	Anodenfläche	[m ²]
AC	Aktivkohle (Activated Carbon)	
AFS	Abfiltrierbare Stoffe	[mg/L]
AFS _{Eli}	AFS-Elimination	[%]
AFS _{zu}	Zulaufkonzentration AFS	[mg/L]
A_{Kat}	Kathodenfläche	[m ²]
AOB	Ammonium-oxidierende Bakterien	
ASM3	Activated Sludge Model No. 3	
AW	Abwasser	
b	Anzahl übertragener Elektronen	
B_A	Flächenbelastung	[g _{CSB, zu} /(m ² _{An} *d)]
BB	Belebungsbecken	
b_{exo}	Sterberate der Exoelektrogenen	[1/d]
b_H	Sterberate der Heterotrophen	[1/d]
BHKW	Blockheizkraftwerk	
BioBZ	Biologische Brennstoffzelle	
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	
B_R	Raumbelastung	[g _{CSB, zu} /(m ³ _{MBZ} *d)]
BSB ₅	Biochemischer Sauerstoffbedarf (Analysezeit 5 Tage)	
C	Zellkapazität	[F]
C_{ab}	Ablaufkonzentration	[mg/L]
CBE	Kombiniertes bioelektrochemisches-elektrisches Modell	
CC	Kohlenstoffgewebe (Carbon Cloth)	
CE	Coulomb'sche Effizienz	[%]
CEM	Kationenaustauschmembran (Cation Exchange Membrane)	
C_{max}	Maximale beobachtete Zellkapazität	[F]
C_{min}	Minimale beobachtete Zellkapazität	[F]
C_S	Sauerstoffsättigungskonzentration	[mg O ₂ /L]
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf	[mg O ₂ /L]
CSB _{Eli}	CSB-Elimination	[%]
CSB _{fil}	Filtrierter CSB	[mg O ₂ /L]

CSB _{hom}	Homogenisierter CSB	[mg O ₂ /L]
CSB _{zu}	Zulaufkonzentration CSB	[mg O ₂ /L]
c _{zu}	Zulaufkonzentration	[mg/L]
DC	Zweikammer (Dual-Chamber)	
DC/DC	Gleichstrom/Gleichstrom (direct current/direct current)	
D _H	Protonendiffusionskoeffizient	[cm ² /s]
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall	
EEC	Äquivalenter elektrischer Stromkreis	
EG	Emschergenossenschaft	
E _{OCV}	Leerlaufspannung	[V]
E _{OCV,max}	Maximal beobachtete Leerlaufspannung	[V]
E _{OCV,min}	Minimale beobachtete Leerlaufspannung	[V]
F	Faraday-Konstante	[96.485 C/mol]
FA	Freies Ammoniak (NH ₃ -N)	[mg N/L]
f _A	inertes Anteil am partikularen CSB	[-]
FA-MBZ	MBZ, welche erhöhten FA-Konzentrationen ausgesetzt wurden	
f _s	Anteil des gelösten inerten CSB am CSB	[-]
f _{SI}	Produktion von S _i während der Hydrolyse	[-]
f _{XI}	Produktion von X _i durch Biomassezerfall	[-]
GAC	granulierte Aktivkohle (Granular Activated Carbon)	
GF	Glasfaser	
GFB	Graphitfaserbürste	
GRF	Graphitfilz	
GV	Glühverlust	[%]
HRT	Hydraulische Aufenthaltszeit (hydraulic retention time)	[h]
I	Stromstärke	[mA]
I _c	Interne Kondensatorstromstärke	[A]
I _{MBZ}	Stromstärke der MBZ	[A]
i _{NBM}	Stickstoffgehalt der Biomasse	[g _N /g _{CSB}]
i _{NSS}	Stickstoffgehalt S _s	[g _N /g _{CSB}]
i _{NXI}	Stickstoffgehalt X _i	[g _N /g _{CSB}]
i _{NXS}	Stickstoffgehalt X _s	[g _N /g _{CSB}]
I _{R2}	Stromstärke am Aktivierungswiderstand	[A]

KA	Kläranlage	
K_{HYD}	Hydrolyserate	[1/d]
K_{L}	Sauerstofftransferkoeffizient / Belüftungskoeffizient	[cm/s]
$K_{\text{L,A}}$	Sauerstofftransferkoeffizient / Belüftungskoeffizient	[1/s]
K_{LF}	Halbsättigungskonstante der Leitfähigkeit	[mS/cm]
K_{Mox}	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen der oxidierten Mediatorform (M_{ox})	[mg $_{\text{Mox}}$ /L]
$K_{\text{NH}_4\text{-N,exo}}$	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen für Ammoniumstickstoff ($S_{\text{NH}_4\text{-N}}$)	[mg N/L]
$K_{\text{NOX-N}}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für Nitrit- und Nitratstickstoff ($S_{\text{NOX-N}}$)	[mg N/L]
$K_{\text{O}_2\text{,H}}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für den gelösten Sauerstoff (S_{O_2})	[mg $_{\text{O}_2}$ /L]
K_{r}	Steilheitsfaktor	[L/mg $_{\text{CSB}}$]
K_{red}	Sauerstoffreduktionsrate	[mg O_2 /(L*min)]
$K_{\text{S,exo}}$	Halbsättigungskonstante der Exoelektrogenen für den gelösten, abbaubaren CSB (S_{S})	[mg $_{\text{CSB}}$ /L]
$K_{\text{S,H}}$	Halbsättigungskonstante der Heterotrophen für den gelösten, abbaubaren CSB (S_{S})	[mg $_{\text{CSB}}$ /L]
$K_{\text{X,HYD}}$	Halbwertskonstante der Hydrolyse	[-]
LD_{Kat}	Leistungsdichte, kathodenspezifisch	[mW/m $^2_{\text{Kat}}$]
LD_{Vol}	Leistungsdichte, volumenspezifisch	[mW/m 3]
LF	Leitfähigkeit	[mS/cm]
M	Molare Masse	[g/mol]
m	Je Mol Mediator transportierbare Elektronen	[mol-e/mol- M_{ox}]
MBZ	Mikrobielle Brennstoffzelle	
MFC	Mikrobielle Brennstoffzelle (Microbial Fuel Cell)	
MKULNV	Ministerium für (Klimaschutz), Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW	
M_{NADH}	Molare Masse der Mediatoren (NADH/NAD $^+$)	[mg $_{\text{Mox}}$ /mol $_{\text{Mox}}$]
M_{ox}	Oxidierter Mediatorform	[mg $_{\text{Mediator}}$ /L]
MPP	Maximum Power Point	
MPPT	Maximum Power Point Tracking	
M_{red}	Reduzierter Mediatorform	[mg $_{\text{Mediator}}$ /L]
MSR	Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik	

M_{tot}	Gesamte Mediatorfraktion	[mg _{Mediator} /L]
MULNV	Ministerium für, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW (ehemals MKULNV)	
NADH/NAD ⁺	Nicotinamidadenindinukleotid in reduzierter und oxidiertes Form	
NaOH	Natronlauge	[mol/L]
NER _{CSB}	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	[kWh _{el} /kg _{CSB,abb}]
NER _{Vol}	Energierückgewinnung (Normalized Energy Recovery)	[kWh _{el} /m ³ _{behandelt}]
N _{ges}	Gesamt-Stickstoff	[mg N/L]
N _{ges,Eli}	N _{ges} -Elimination	[%]
N _{ges,zu}	Zulaufkonzentration N _{ges}	[mg N/L]
NH ₃ -N	Ammoniakstickstoff	[mg N/L]
NH ₄ ⁺ -N	Ammoniumstickstoff	[mg N/L]
NO ₂ ⁻ -N	Nitritstickstoff	[mg N/L]
NO ₃ ⁻ -N	Nitratstickstoff	[mg N/L]
NOB	Nitrit-oxidierende Bakterien	
NRW	Nordrhein-Westfalen	
OCV	Leerlaufspannung (open circuit voltage)	[V]
ORR	Sauerstoffreduktion (oxygen reduction reaction)	
oTS	Organische Trockensubstanz	[mg/L]
P	Leistung	[W]
pH	pH-Wert	
pK _s	Säurekonstante	
PLS	Prozessleitsystem	
PMS	Power Management Systeme	
PTFE	Polytetrafluorethylen	
PVC	Polyvinylchlorid	
PVDF	Polyvinylidenfluorid	
Q	Volumenstrom	[m ³ /d]
q	Elektrische Ladung	[C]
Q _{zu}	Zulaufvolumenstrom	[L/h]
R	Universelle Gaskonstante	[kg*m ² /(s ² *mol*K)]
R ₁	Ohm'sche Widerstand	[Ω]
R ₂	Aktivierungswiderstand	[Ω]
R _{ext}	Externer Widerstand	[Ω]

R_{int}	Interne Widerstand	[Ω]
R_{max}	Maximaler beobachteter interner Widerstand	[Ω]
$R_{min,1}$	Minimaler beobachteter Ohm'scher Widerstand	[Ω]
$R_{min,2}$	Minimaler beobachteter Aktivierungswiderstand	[Ω]
RMSE	Absolute Standardfehler bzw. Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme	
RUB	Ruhr-Universität Bochum	
SC	Einkammer (Single-Chamber)	
S_{CSB}	Gelöste bzw. filtrierte CSB	[mg _{CSB} /L]
SD	Standardabweichung (standard deviation)	
SHE	Standard-Wasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode)	
S_i	Gelöste Stofffraktion	[mg/L]
S_l	gelöster, inerter CSB	[mg _{CSB} /L]
$S_{i,in}$	Zulaufkonzentration der gelösten Stofffraktion	[mg/L]
S_{N2}	elementarer Stickstoff	[mg N/L]
S_{NH4-N}	Ammoniumstickstoff	[mg N/L]
S_{NOX-N}	Nitrit- und Nitratstickstoff	[mg N/L]
S_{O2}	Konzentration an gelöstem Sauerstoff	[mg/L]
$S_{O2,0}$	Sauerstoffkonzentration zum Startzeitpunkt	[mg/L]
$S_{O2,sat}$	Sauerstoffsättigungskonzentration	[mg/L]
$S_{O2,t}$	Sauerstoffkonzentration zum Zeitpunkt t	[mg/L]
$S_{O2,t=steady\ state}$	Sauerstoffkonzentration im steady state	[mg/L]
SS	Edelstahl (Stainless Steel)	
S_s	Gelöster, abbaubarer CSB	[mg _{CSB} /L]
SS/AC	Edelstahl/Aktivkohle (Stainless Steel / Activated Carbon)	
S_{TDS}	Salzkonzentration	[g/L]
T	Temperatur	[°C]
U	Spannung	[V]
U_c	Interne Kondensatorspannung	[V]
U_{MBZ}	Spannung der MBZ	[V]
V	Volumen	[L]
VK	Vorklärung	
V_{MBZ}	MBZ-Volumen	[m ³]
VSÖ	Versuchsanlage Ölbachtal	

VVE	Vorversäuerungseindicker	
X_{CSB}	Partikuläre CSB	[mg _{CSB} /L]
X_{exo}	Exoelektrogene Biomassekonzentration	[mg _{CSB} /L]
X_{H}	Heterotrophe Biomassekonzentration	[mg _{CSB} /L]
X_i	Partikuläre Stofffraktion	[mg/L]
X_I	partikulärer, inerter CSB	[mg _{CSB} /L]
$X_{i,\text{in}}$	Zulaufkonzentration der partikulären Stofffraktion	[mg/L]
X_{M}	Methanogene Biomassekonzentration	[mg _{CSB} /L]
X_{S}	Partikulärer, abbaubarer CSB	[mg _{CSB} /L]
Y_{exo}	Ertragskoeffizient der Exoelektrogenen	[g _{CSB} /g _{CSB}]
Y_{H}	Ertragskoeffizient der Heterotrophen	[g _{CSB} /g _{CSB}]
Y_{Med}	Ertragskoeffizient der Mediatoren	[mg _{Mox} /mg _{CSB}]
ΔCSB	Abgebaute CSB-Konzentration	[g/L]
ε	Halbsättigungskonstante für die oxidierten Mediatoren (M_{ox})	[mg _{Mediator} /L]
$\eta_{\text{conc.}}$	Konzentrationsverluste	[V]
η_{D}	Anoxischer Reduktionsfaktor	[-]
$\mu_{\text{max,exo}}$	Maximale Wachstumsrate der Exoelektrogenen	[1/d]
$\mu_{\text{max,H}}$	Maximale Wachstumsrate der Heterotrophen	[1/d]
ν_{ij}	Stöchiometrischer Koeffizient der Stofffraktion i des Prozesses j	
ξ_i	Halbsättigungskonstante für den gelösten, abbaubaren CSB (S_{S})	[mg _{CSB} /L]
ρ_i	Prozessrate ρ der Stofffraktion i des Prozesses j	

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Anzahl an Publikationen pro Jahr unter dem Suchbegriff "Microbial Fuel Cell" (www.webofknowledge.com)	4
Abbildung 2: Schematische Darstellung der drei Komponenten einer Luftkathode	9
Abbildung 3: Foto (links) und Explosionszeichnung (rechts) einer der verwendeten 300 mL-MBZ	18
Abbildung 4: Schematische Darstellung des umgesetzten Power-Management-Systems	19
Abbildung 5: Foto der VitoCORE®-Kathoden. Links: Katalysatorschicht, rechts: Diffusionsschicht	22
Abbildung 6: Schematische Darstellung des eintauchbaren Elektrodenmoduls (links), des Moduls im Becken (Mitte) und der Anordnung der Strömungspumpen, Wärmeaustauschers und der Überlaufrinne im Reaktor (rechts).....	25
Abbildung 7: Fotos des Elektrodenmoduls. Links: ohne Kathoden und Anoden. Mitte: mit montierter Kathode. Rechts: komplett montiert mit Kathoden und Anoden	25
Abbildung 8: Fotos des Reaktors (links), der Wärmeaustauscherschleife (2 v.l.), einer der installierten Strömungspumpen (3 v.l.) und der Überlaufrinne (rechts)	25
Abbildung 9: Foto der Versuchsanlage auf der KA Bottrop.....	29
Abbildung 10: Prozessautomatisierungsebenen der Versuchsanlage KA-Bottrop	31
Abbildung 11: Auf Recio-Garrido et al. (2016) basierendes konzeptionelles Modell bestehend aus bioelektrochemischen Teilmodell und EEC-Teilmodell, wobei X_{exo} , X_{M} , X_{H} , M_{ox} , M_{red} , X_{S} , S_{S} bzw. f_{XI} die Exoelektrogenen, die acetoklastischen Methanogenen, die Heterotrophen, die oxidierte und reduzierte Mediatorform, den partikulären und gelösten CSB bzw. der Produktion der inerten partikulären Stofffraktion (X_{i}) und C , R_1 , R_2 die Zellkapazität, das ohmschen Überpotential und den Aktivierungswiderstand kennzeichnet.....	35
Abbildung 12: Herleitung der Spannungsänderung am Widerstand/Kondensator-Schaltkreis	36
Abbildung 13: Gemessene Spannung (a) und Stromstärke (b) vor und nach dem Aufwärtswandler.....	40
Abbildung 14: Verlauf der mittleren Leistungsdichten der 300 mL MBZ bei unterschiedlichen FA-Konzentrationen	42
Abbildung 15: Vergleich der CSB-Elimination, Coulomb'schen Effizienz und der Energierückgewinnung im ersten (linker Balken) und im letzten (24.) Zyklus (rechter Balken) der Versuche zur Ammoniak-Hemmung	42
Abbildung 16: Leistungskurven (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) während der Polarisierung nach der Versuchsreihe zur Ammoniak-Hemmung. Die gestrichelten Linien in der unteren Abbildung repräsentieren die Kathoden- und die durchgezogenen Linien die Anoden-Potentiale der unterschiedlichen MBZ.....	43
Abbildung 17: Leistungskurve (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den unterschiedlichen Kathoden.....	44
Abbildung 18: Mittlere Leistungsdichten der Vito-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden.....	45
Abbildung 19: Leistungskurven und Elektrodenpotentiale der MBZ mit und ohne GF-Separator während der Polarisierung vor der Versuchsreihe	47
Abbildung 20: Mittlere Leistungsdichten der MBZ mit und ohne GF-Separator	48
Abbildung 21: Gemessener und theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf während der Tracer-Versuche mit und ohne Strömungspumpen	49
Abbildung 22: Mittelwert der gelösten Sauerstoffkonzentration ($n = 6$) während der drei Widerbelüftungsversuche	50

Abbildung 23: Linearisierter Sauerstoffanstieg (links) und Bestimmung des $K_{L,A}$ -Wertes aus der Steigung der Geraden (rechts)	51
Abbildung 24: Gemessene und mit Hilfe des experimentell ermittelten $K_{L,A}$ -Wertes nachgerechnete Sauerstoffkonzentration	51
Abbildung 25: Anstieg der Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Stromstärken	53
Abbildung 26: Sauerstoffreduktionsrate in Abhängigkeit der kathodenspezifischen Stromdichte	54
Abbildung 27: Verlauf der Spannung der beiden Elektrodenpaare des 255 L MBZ-Prototyps während der Inokulation	55
Abbildung 28: Leistungskurven (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) des 255 L MBZ-Prototyps während der ersten Polarisation nach der Inokulation (nach 14 Betriebstagen)	57
Abbildung 29: Polarisationskurven (links) und Berechnung der systeminternen Widerstände über die Steigung der linearen Abschnitte (rechts)	57
Abbildung 30: Verlauf der Leistung, Leitfähigkeit (oben), Temperatur (Mitte) und pH-Wert (unten) über den Versuchszeitraum	58
Abbildung 31: Aufgenommene Leistungskurven (links) und Elektrodenpotentiale (rechts) der Polarisationen im Verlauf der Versuchsreihen mit dem 255 L MBZ-Prototyp auf der KA Bottrop nach 14 (a+b), 35 (c+d), 56 (e+f) und nach 77 (g+h) Betriebstagen	59
Abbildung 32: Ausgebautes Elektrodenmodul mit montierten, bewachsenen Anoden (links) und Nahaufnahme des Biofilms auf den Anoden (rechts)	62
Abbildung 33: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahmen (Mitte und links) der Ablagerungen auf den Kathoden	62
Abbildung 34: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahme (rechts) der mechanisch gereinigten Kathode	62
Abbildung 35: Leistungsdichten des 255 L MBZ-Prototyps während der Polarisationen nach 14, 35, 56, 77 Betriebstagen und nach der mechanischen Reinigung der Kathoden	63
Abbildung 36: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Referenzkläranlage ohne MBZ (a) und mit einem integrierten MBZ-System (b). Orange = theoretischer Energiegehalt von Abwasser bezogen auf einer täglichen CSB-Belastung von 120 g/(E*d) (DWA, 2003) und einem Heizwert von 3,86 kWh _{el} /kg _{COD} (Owen, 1982). Rot = Energieverbrauch. Grün = Energieproduktion. Alle Angaben in kWh/(E*d)	65
Abbildung 37: Ergebnisse der Pulsweitenmodulation für das linke Elektrodenmodul (oben) und das rechte Elektrodenmodul (unten) aus Littfinski et al. (2019)	67
Abbildung 38: Simulationsergebnisse des CBE-Modells für die 255 L-MBZ, bei unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten (44 h, 22 h, 12 h) aus Littfinski et al. (2019)	68

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Auflistung einiger Aufwärtswandler mit korrespondierender Ein- und Ausgangsspannung, ergänzt nach Wang et al. (2015)	6
Tabelle 2: MBZ-Studien mit einem Volumen >10L.....	14
Tabelle 3: Zusammensetzung synthetisches Abwasser 1 nach DIN EN ISO 11733	17
Tabelle 4: Zusammensetzung der Ansätze für die Versuche zur Ammoniak-Hemmung ($V_{\text{tot}} = 400 \text{ mL}$).....	21
Tabelle 5: Analyse-Parameter	30
Tabelle 6: Gujer-Petersen-Matrix für die 255 L-MBZ.....	38
Tabelle 7: Analyseergebnisse der verschiedenen Ansätze zur Ammoniak-Hemmung im Labormaßstab	41
Tabelle 8: Nährstoffelimination und Energierückgewinnung der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden.....	46
Tabelle 9: CSB-Elimination, mittlere Leistungsdichten und Energierückgewinnung der MBZ mit und ohne GF-Separator	48
Tabelle 10: Experimentell gemessener Sauerstoff-Flux durch die Kathoden in den 255 L MBZ-Prototyp und ermittelte Belüftungskoeffizienten	52
Tabelle 11: Ermittelte ORR-Raten bei unterschiedlichen kathodenspezifischen Stromdichten	53
Tabelle 12: Abwasserparameter der Zu- und Abläufe während der Inokulation	56
Tabelle 13: Betriebsdaten, Nährstoffelimination und energetische Kennwerte des 255 L MBZ-Prototyps	61
Tabelle 14: Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 42,6 h.....	66
Tabelle 15: Vergleich der Leistungsdaten des 45 L MBZ-Systems und des 255 L MBZ-Prototyps während der ersten Polarisierungen	74
Tabelle 16: Absoluter/relativer Standardfehler der 255 L-MBZ zur Beurteilung der Modellperformance.....	77

1 Einführung / Zielsetzung

In Deutschland werden jährlich etwa 9,8 Milliarden m³ kommunales Abwasser (AW) in insgesamt 9307 Abwasserbehandlungsanlagen gereinigt (DESTATIS 2015). Mehr als ein Viertel dieser Abwassermenge (ca. 2,51 Mrd. m³) fällt alleine in Nordrhein-Westfalen (NRW) an und wird hier in 627 kommunalen Kläranlagen (KA) aufbereitet (MKULNV 2014). Die biologische Reinigung von kommunalem Abwasser erfolgt in aller Regel aerob/anoxisch mit Hilfe von Mikroorganismen und künstlicher Belüftung. Diese Technologien sind bewährt und seit Jahrzehnten erfolgreich im Einsatz. Neben einer guten Reinigungsleistung zeichnen sie sich allerdings auch durch einen hohen Energieverbrauch aus, der besonders im Zuge der aeroben Prozesse anfällt. Somit gehörte die Abwasserbehandlung im Jahre 2014 zu den größten „Energieverbrauchern“ der Kommunen und benötigt deutschlandweit etwa 4.400 Gigawattstunden (GWh) und in NRW etwa 1.200 GWh elektrische Energie im Jahr (ebd.). Allein der Energiebedarf für die Kläranlagen in NRW würde ausreichen, um alle Haushalte einer Großstadt mit 600.000 Einwohnern, wie etwa Düsseldorf, ein Jahr lang mit Strom zu versorgen. Vor dem Hintergrund des stetig steigenden Energiebedarfs unserer Gesellschaft ist es daher unerlässlich, das energetische Potential des „Rohstoffes“ Abwasser so gut es geht auszunutzen und den Energiebedarf kommunaler Kläranlagen durch neue und innovative Technologien weiter zu reduzieren. Diese Maßnahmen führen in Kombination mit Betriebsoptimierungen und Ertüchtigung der Betriebstechnik bereits jetzt dazu, dass die Abwasserreinigung in kommunalen Kläranlagen im Durchschnitt stetig weniger Energie benötigt. Seit die Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) im 24. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen im Jahre 2011 auch die einwohnerspezifischen Energieverbräuche der Kläranlagen analysiert hat, ist dieser Wert im bundesweiten Schnitt von 34,0 kWh_{el}/(E*a) (DWA 2011) auf 31,9 kWh_{el}/(E*a) (DWA 2016a) gesunken. Mit Hilfe der anaeroben Behandlung des in dem Prozess der Abwasserbehandlung anfallenden Schlammes ist es zurzeit möglich, in etwa 1 kWh elektrische Energie pro kg abgebautem organischen Substrat rückzugewinnen (1 kg_{CSB,abb} → 350L CH₄ → 1 kWh_{el}). Jedoch liegt dieser Wert deutlich unter dem theoretischen energetischen Potential der Abwasserinhaltsstoffe, welcher mit 3,86 kWh/kg_{CSB,abb} angenommen werden kann (Owen 1982).

An genau dieser Stelle setzt der vom Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV NRW) finanzierte Forschungsauftrag an. Neben der oben erwähnten Optimierung bereits existenter Prozessschritte bieten mikrobielle Brennstoffzellen (MBZ) einen innovativen neuartigen Ansatz, dieses Defizit weiter zu reduzieren.

Mit Hilfe von MBZ lässt sich chemische Energie aus den Abwasserinhaltsstoffen direkt in elektrische Energie umwandeln. MBZ könnten in die vorhandene Abwasserbehandlung integriert

werden und somit neben dem Faulturm einen zusätzlichen Beitrag zur Steigerung der energetischen Effizienz leisten.

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

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

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

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

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 der Betrieb weiter optimiert werden kann.

Neben einer ersten Bewertung der Effektivität des MBZ-Systems anhand elektrochemischer Kenngrößen wie der elektrischen Leistungsdichte, der Coulomb'schen Effizienz und der Energierückgewinnung wurde auch die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Feststoffelimination mittels der Summenparameter CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), N_{ges} (gesamter Stickstoff) und AFS (abfiltrierbare Stoffe) analysiert. Diese experimentellen Ergebnisse wurden im Anschluss dazu verwendet, um CSB-, AFS- und N_{ges} -Bilanzen für eine Modell-KA mit integriertem, großtechni-

schem MBZ-System aufzustellen. Die Berechnung der Überschussschlammproduktion, des Sauerstoffbedarfs aber auch der Faulgasproduktion im Faulturm der Modell-KA mit und ohne MBZ-System erlaubte somit erstmalig eine Hochrechnung, inwiefern die Integration dieser innovativen Technologie die Energiebilanz einer KA verändern würde (Hiegemann et al. 2016b). Letztendlich zeigte sich, dass der Energiegewinn durch die MBZ alleine derzeit noch unzureichende Einsparungen im Energieverbrauch der KA mit sich bringen würde. Dadurch, dass in der MBZ jedoch bereits vor der Belebung Kohlenstoff, Stickstoff und Feststoffe entfernt werden, würde durch die Integration eines großtechnischen MBZ-Systems sowohl die Schlammproduktion als auch der Sauerstoffbedarf der Kläranlage reduziert. Im Umkehrschluss führt dies dazu, dass die Kombination der Faktoren Stromproduktion in der MBZ und Energieeinsparungen bei Belüftung und Schlammbehandlung in jedem gerechneten Szenario signifikant größer waren als der Verlust an Energie durch die reduzierte Faulgasmenge (ebd.).

Die vielversprechenden Ergebnisse aus der zweiten Phase waren daher Anlass, diese noch einmal zu erweitern, um einen weiteren Schritt Richtung praktischer Anwendung zu gehen. Ziel war es, ein MBZ System zu entwickeln, welches gleiche oder aber bessere Leistung und Energierückgewinnung erzielt und durch optimierte Reaktorkonfiguration und -bauweise praxisrelevante Kennwerte aufweist, im Besonderen was das einwohnerspezifische Reaktorvolumen angeht. In Phase 2.1 wurde daher ein 255 L MBZ-System geplant, gebaut und betrieben, bei dem Reaktor und Elektrodenmodul getrennt voneinander sind (Hiegemann et al. 2019). Hierbei wird das Elektrodenmodul (2x Anode, 2x Kathode), in welchem die ersten maschinell gefertigten Edelstahl-Aktivkohle-Kathoden im m²-Maßstab verbaut sind, ins Abwasser getaucht. In Folge müsste im realen Praxiseinsatz also kein zusätzliches Reaktorvolumen bereitgestellt werden. Nach Kenntnis der Autoren ist das in dieser Studie verwendete tauchbare MBZ-Elektrodenmodul das weltweit erste und größte seiner Art. Idee dieser Konfiguration ist es, dass in der Praxis somit Module z.B. in die Vorklärung von kommunalen Kläranlagen gehängt werden könnten und somit die Investitionskosten für zusätzliche Infrastruktur eingespart werden könnte. Des Weiteren erlaubt diese Bauweise eine hohe Packungsdichte der Elektroden, die sich positiv auf das einwohnerspezifische Reaktorvolumen auswirkt.

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

2 Stand der Technik / Theoretischer Hintergrund

Das Forschungsgebiet mikrobieller Brennstoffzellen ist sehr umfangreich, und die Anzahl an Publikationen steigt seit der Jahrtausendwende fast exponentiell an. Im Jahre 2017 wurden laut der wissenschaftlichen Datenbank „Web of Science“ 1.445 Veröffentlichungen publiziert, welche unter dem Begriff „Microbial Fuel Cells“ fallen (siehe Abbildung 1). Das entspricht in etwa vier Veröffentlichungen, welche jeden Tag im Jahr 2017 erschienen sind. Seit Beginn des Forschungsauftrages im Jahr 2010 sind somit bereits mehr als 8.200 Publikationen veröffentlicht worden, was zeigt, wie innovativ und zukunftssträftig das Feld der MBZ international angesehen ist.

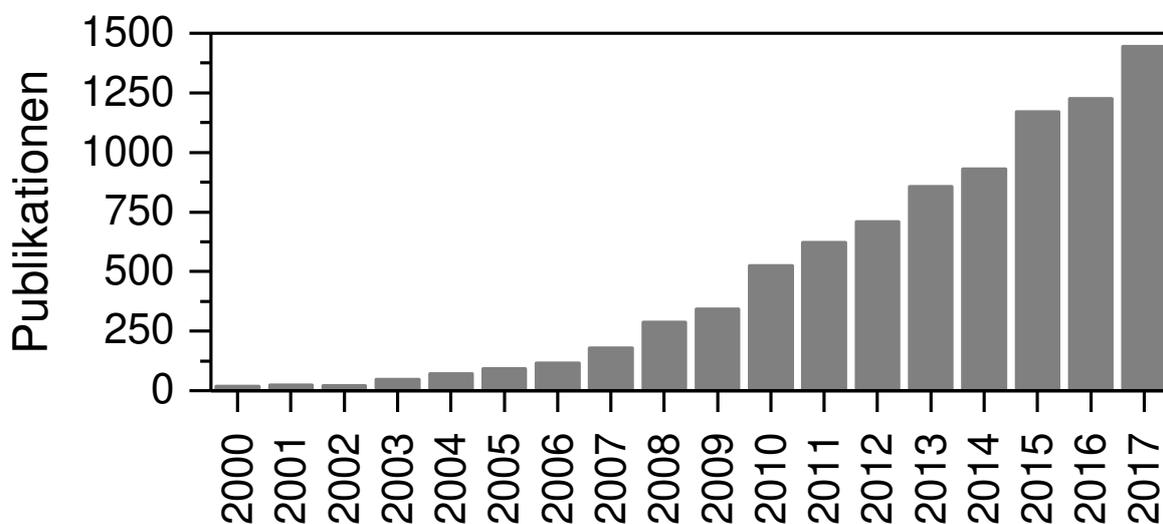


Abbildung 1: Anzahl an Publikationen pro Jahr unter dem Suchbegriff "Microbial Fuel Cell" (www.webofknowledge.com)

Da bereits für Phase 1 (Kletke et al. 2012) und für Phase 2 (Hiegemann et al. 2015a) ein eigenständiger Abschlussbericht geschrieben wurde, in denen die allgemeinen Grundlagen der MBZ-Technologie jeweils detailliert beschrieben sind, wird in diesem Kapitel lediglich auf die wichtigsten Hintergründe und Neuerungen für die in Phase 2.1 behandelten Thematiken eingegangen. Hierzu zählt die Spannungssteigerung von MBZ, die Ammoniak-Hemmung exoelektrogener Biofilme, Entwicklungen im Bereich Edelstahl-Aktivkohle-Kathoden und natürlich dem Up-Scaling von MBZ.

2.1 Spannungssteigerung von MBZ

Neben dem Problem des Leistungsabfalls bei steigenden Reaktorvolumen kommt allerdings noch eine weitere Schwierigkeit hinzu, sofern man an die Nutzung des Stromes, welcher durch die MBZ erzeugt wird, denkt. Hierbei handelt es sich um die Tatsache, dass die Ausgangsspannung der einzelnen MBZ bei gerade einmal 0,4 – 0,5 V liegt, was es in der Praxis fast un-

möglich machen würde, den generierten Strom überhaupt zu nutzen. Aus diesem Grund ist es weiterhin essentiell für die Weiterentwicklung großtechnischer MBZ-Systeme, die erzeugte Spannung auf ein Niveau zu heben, das es erlaubt, elektrische Geräte direkt zu betreiben. Hierzu gibt es mehrere Ansätze, von denen einer, nämlich die Reihenschaltung von MBZ, bereits im Abschlussbericht der Phase 2 in Kapitel 2.1.4 beschrieben wurde. Alle Vor- und Nachteile dieser Methode, die Ausgangsspannung zu erhöhen wurden in dem genannten Kapitel schon erwähnt, weswegen hier darauf verzichtet wird. Neben der Reihenschaltung der MBZ gibt es jedoch noch zwei weitere Möglichkeiten, die produzierte Spannung zu erhöhen, ohne dabei das Risiko einer Spannungsumkehr (verbunden mit dem Neustart des mikrobiellen Systems) einzugehen.

Die erste Variante, die Ausgangsspannungen von MBZ-Systemen zu erhöhen ist die Verwendung von Kondensator-Schaltkreisen. Die effektivste Art und Weise, die Spannung zu erhöhen scheint im Moment die periodische Ladung und Entladung von Kondensatoren zu sein. Die Arbeitsgruppe um Dewan et al. (2009) publizierte diese Methode zum ersten Mal. Hierbei wurde ein 10-F (Farad) Kondensator zunächst von einer MBZ aufgeladen und anschließend über einen Widerstand entladen, was die maximale Leistung um 111 % steigerte. Kim et al. (2011b) entwickelten die Idee weiter und benutzten insgesamt 8 Kondensatoren, wovon jeweils 4 gleichzeitig parallel von vier MBZ aufgeladen wurden und im Anschluss in Reihe über einen Widerstand entladen wurden. In der Zeit, in der sich die ersten vier Kondensatoren entluden, wurden die anderen Vier wieder aufgeladen, sodass eine konstante Spannung von 2,5 V von dem MBZ-System abgegeben werden konnte. Die Methodik wurde zwei Jahre später noch einmal von Ren et al. (2013) verfeinert, indem die Lade- und Entlade-Frequenzen optimiert wurden. Sie fanden heraus, dass die höchsten Ströme und CSB-Eliminationsraten bei einer Lade- und Entlade-Dauer von 100 Sekunden auftraten. Allerdings beschäftigten sich die oben genannten Studien nur mit der Messung der Spannung und des Stromes, nutzen diesen jedoch nicht direkt. In den Untersuchungen zu dem oben bereits öfter genannten 90 L-MBZ System von Dong et al. (2015) wurden ebenfalls Kondensator-Schaltkreise verwendet, um die Ausgangsspannung des MBZ-Systems auf 4,2 V zu heben. Mit dieser Spannung waren die Autoren in der Lage, den Vorratsstank des Systems mithilfe einer über Schimmerschalter gesteuerten Pumpe periodisch und energieautark zu füllen. In diesem Falle wurde jeweils ein Kondensator-Schaltkreis, bestehend aus 32 3,3-F Kondensatoren, von einem der fünf MBZ-Module in einem 5-minütigen Zyklus geladen und entladen. Diese Studie zeigte erstmals, dass der mithilfe von MBZ produzierte Strom auch effektiv und ohne große Verluste nutzbar gemacht werden kann.

Eine weitaus geeignetere Methode scheint die Verwendung von sogenannten Aufwärtswandlern, oder auch DC/DC-Konvertern zu sein. Durch elektronische Hochfrequenz-Verschaltung einer Spule, einer Diode und eines Kondensators wird die Eingangsspannung auf ein höheres Niveau gehoben (Albach, 2011). Allerdings ist die benötigte Eingangsspannung in den meisten

Fällen bereits höher, als die von den MBZ abgegeben werden können. Aus diesem Grund mussten mehrere dieser Wandler in Reihe geschaltet werden, was durch die Leistungsaufnahme der Hochfrequenzschalter zu Energieverlusten von bis zu 60 % führte (Donovan et al. 2011; Meehan et al. 2011). Moderne Power Management Systeme (PMS) sind mittlerweile in der Lage, die bis dato für MBZ nicht in betracht kommenden Arbeitsspannungen von 0,7-0,8 V der Aufwärtswandler drastisch zu reduzieren. Bei diesen PMS werden lediglich Arbeitsspannungen von 0,02-0,3 V benötigt. Die folgende Tabelle listet einige der in der Literatur verbreitetsten Aufwärtswandler und ihre minimale Eingangsspannung und maximale Ausgangsspannung auf.

Tabelle 1: Auflistung einiger Aufwärtswandler mit korrespondierender Ein- und Ausgangsspannung, ergänzt nach Wang et al. (2015)

Aufwärtswandler Typ	Firma	min Eingangsspannung	max. Ausgangsspannung
L6920db	STMicroelectronics	0,8 V	3,3-5,2 V
max1797evkit	Maxim Integrated	0,7 V	3,3 V
TPS61200	Texas Instruments	0,3 V	5,5 V
bq25504EVM-674	Texas Instruments	0,13 V	3,3-5,5 V
LTC3108	Linear Technologies	0,02 V	2,35-5 V

Der Niederleistungs-Gleichspannungswandler (bq25504EVM-674) von Texas Instruments (TI) liegt dabei in dem zu erwartenden Spannungsbereich und ist in der Lage, die Niederspannung der MBZ auf einen akzeptablen Spannungspegel anzuheben. Der Wandler weist eine niedrige Startup-Spannung von 330 mV auf und lässt sich nach Herstellerangaben nach dem erfolgten Start bis zu einer minimalen Eingangsspannung von 100 mV problemlos betreiben. Darüber hinaus ermöglicht ein einstellbarer integrierter dynamischer Maximal Power Point Tracker (MPPT) eine optimale Energieausbeute und stellt deshalb den zu bevorzugenden Aufwärtswandler dar. Das automatisierte MPPT ist für Solarzellen konzipiert, weshalb der Tracker den optimalen Betriebspunkt (MPP) mit 78 % der Leerlaufspannung ansetzt.

Nach intensiver Literaturrecherche und Einarbeitung in die Schaltkreise wurde im Projektverbund entschieden, keine Eigenentwicklung vorzunehmen. Da eine Eigenentwicklung im ungünstigen Fall auch mehrere Jahre in Anspruch nehmen kann, und die Technologie von Texas Instruments die erforderliche Wandlung schon bereitstellt, wurde letztendlich auf ein industriell gefertigtes System zurückgegriffen. Darüber hinaus konnte auf ein individuell auf die MBZ-Eigenschaften abgestimmtes Konzept zur Spannungssteigerung (ebenfalls basierend auf DC/DC-Konvertern), wie es Siever et al. (2018) beschreiben, verzichtet werden, da die genannten Anforderungen größtenteils durch den bq25504EVM-674 erfüllt werden.

2.2 Ammoniak-Hemmung in MBZ

In Phase 2 des Forschungsauftrages wurde das 45 L MBZ-System nicht nur mit dem Ablauf der Vorklärung betrieben, sondern auch mit dem Überstandswasser des Vorversäuerungseindickers der KA Bottrop. Diese Versuchsreihe sollte zeigen, ob höhere Leistungsdichten oder bessere Energierückgewinnung mit höheren CSB-Konzentrationen möglich sind, da dies ein häufig dokumentierter Zusammenhang ist (Feng et al. 2008; Min und Logan 2004; Liu et al. 2005; Zhang et al. 2015). Wie im Abschlussbericht von Phase 1 bereits dokumentiert, kam es beim Einsatz einer 1.000 L-Charge des Überstandswassers zu einem deutlichen Leistungsabfall des Systems bis hin zur kompletten Hemmung der Stromproduktion (Hiegemann et al. 2015a). Eine gelbliche Färbung des Abwassers, Ammoniakgeruch, sowie eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit von 8,6 mS/cm ließen einen Einfluss von Schlammwasser vermuten. Gespräche mit dem Betriebspersonal klärten die Situation letztendlich auf – in diesem Zeitraum wurde der Vorversäuerungseindicker zeitweise mit dem Filtratwasser aus der Schlammmentwässerung beschickt. Analysen der Ammonium-Konzentration dieser Charge zeigten deutlich erhöhte Werte von 825 mg/L $\text{NH}_4^+\text{-N}$, welche laut Dissoziationsgleichgewicht bei der mittleren Temperatur von 21,8 °C und dem erhöhten pH-Wert von 8,1 einer Konzentration von freiem Ammoniak (FA) von 47 mg/L $\text{NH}_3\text{-N}$ im Mittel entsprach (siehe Gleichung (1), Anthonisen et al. 1976):

$$[\text{NH}_3\text{-N}] = \frac{[\text{NH}_4^+\text{-N}] * 10^{\text{pH}}}{\frac{6344}{e^{273+T}} + 10^{\text{pH}}} \quad [\text{mg/L}] \quad (1)$$

Da bekannt ist, dass FA eine Vielzahl an Mikroorganismen, darunter methanogene Archaeen (Angelidaki und Ahring 1994; Koster 1986), acetogene Bakterien (Calli et al. 2005), Ammoniumoxidierende Bakterien (AOB) wie z.B. *Nitrosomonas* und Nitrit-oxidierende Bakterien (NOB) wie z.B. *Nitrobacter* (Anthonisen et al. 1976) oder aber auch Anammox-Bakterien (Aktan et al. 2012) bei Konzentrationen von bereits wenigen mg/L hemmt, wurde zunächst die Hypothese aufgestellt, dass auch der exoelektrogene Biofilm in den MBZ durch die erhöhten FA-Konzentrationen gehemmt wurde.

Die hemmende Wirkung von freiem Ammoniak basiert im Wesentlichen darauf, dass das ungeladene NH_3 -Molekül relativ einfach durch die Zellmembran der Mikroorganismen diffundieren und sich hier in Lipiden lösen kann (Gallert und Winter 1997). Der neutrale intrazelluläre pH-Wert sorgt dafür, dass die Ammoniak-Moleküle Protonen aufnehmen und sich das Dissoziationsgleichgewicht wieder Richtung Ammonium-Ion (NH_4^+) verschiebt. Auf diese Weise wird die Zelle durch zwei Mechanismen negativ beeinflusst. Zum einen stellt sich ein Protonenungleichgewicht ein, weshalb die Zelle mit Hilfe von Kalium (K^+)-Antiportern und unter enormen Energieaufwand Protonen ein- und Kalium-Ionen ausschleust, um den intrazellulären pH-Wert zu

stabilisieren. Ist die FA-Konzentration zu groß, steigt der intrazelluläre pH-Wert soweit an, dass es zu einer Inhibierung kommt (Sprott et al. 1984).

Der zweite hemmende Mechanismus basiert darauf, dass das intrazellulär geformte NH_4^+ -Ion cytosolische Enzymzentren blockiert, was den Stoffwechsel der Bakterien zum Erliegen bringen kann (Sprott und Patel 1986).

Obwohl die FA-Hemmung eine große Relevanz in anaeroben Systemen hat (Chen et al. 2014), gibt es bisher extrem eingeschränkte Kenntnisse über die Wirkung von hohen Ammonium- bzw. FA-Konzentrationen auf anaerobe exoelektrogene Biofilme. In der Literatur gibt es lediglich vier Studien, die sich mit der Thematik beschäftigen und diese vier Publikationen dokumentieren zudem gegensätzliche Ergebnisse. Auf der einen Seite berichten Tice und Kim (2014), als auch Kuntke et al. (2011), dass die Erhöhung der FA-Konzentration auf 25 mg/L bzw. 32 mg/L keinen negativen Einfluss auf die Aktivität der exoelektrogenen Anoden-Biofilme in MBZ hatten. Andererseits wurden zwei Studien veröffentlicht, bei denen die Stromproduktion von MBZ bei FA-Konzentrationen >50 mg/L (Kim et al. 2011a) und bereits bei >11 mg/L (Nam et al. 2010) einbrach. Bei allen vier genannten Studien wurde die FA-Konzentration jedoch schrittweise erhöht und nicht, wie im Falle des im Rahmen dieses Forschungsprojektes untersuchten 45L MBZ-Systems, schlagartig.

Um die in der zweiten Phase aufgestellte Hypothese der Hemmung des exoelektrogenen Biofilms durch erhöhte Konzentrationen an freiem Ammoniak zu verifizieren, wurde daher in der Erweiterungsphase des Forschungsprojektes eine Versuchsreihe im Labormaßstab durchgeführt, bei der mehrere Einkammer-MBZ mit unterschiedlichen FA-Konzentrationen unter definierten Bedingungen betrieben wurden (Hiegemann et al. 2018).

Diese Zellen wurden, um eine möglichst gute Vergleichbarkeit mit dem 45 L-System zu gewährleisten, mit platinbeschichteten Kohlenstoffgewebskathoden betrieben. Die Versuche der zweiten Phase haben jedoch gezeigt, dass selbst hergestellte Kathoden auf Basis eines Edelstahlgewebes mit Aktivkohlekatalysator (SS-AC: Stainless Steel – Activated Carbon) (Yang et al. 2014a) ähnliche Leistungen bringen wie die Platinbeschichteten. Von daher wurden in dieser hier thematisierten Studie in weiteren Versuchsreihen neue, auf diesen Materialien basierende Kathoden erprobt. Das folgende Kapitel gibt daher einen Überblick über den Fortschritt in der Herstellung und Erforschung neuartiger SS/AC-Kathoden.

2.3 Edelstahl/Aktivkohle-Kathoden

Wie in dem Abschlussbericht der zweiten Phase des Forschungsauftrages vor drei Jahren bereits erwähnt, ist die Kathode auch heutzutage immer noch das kritischste Bauteil einer Einkammer-MBZ (Hiegemann et al. 2015a). Die hohe Aktivierungsenergie von 498 kJ/mol, welche überwunden werden muss, um die Doppelbindung des Sauerstoffmoleküls ($\text{O}=\text{O}$) zu brechen

und es somit zu H_2O zu reduzieren (Riedel und Janiak 2007), erfordert für eine angemessene Reaktionsrate der sogenannten Sauerstoffreduktionsreaktion (engl.: ORR – oxygen reduction reaction) einen Katalysator. Dieser Umstand bedingt, dass die ORR, also die Kathodenreaktion, die gesamte Leistung von MBZ limitiert (Zhao et al. 2006; Rismani-Yazdi et al. 2008; Logan 2009; Cheng und Logan 2011).

Im Vergleich zu 2015, wo die höchsten Leistungsdichten noch mit platinbeschichteten Kathoden erzielt wurden ($2,078 \text{ kW/m}^3$ bei einem Volumen von 30 mL, Fan et al. 2012), hat aufgrund des hohen Preises von Platin und der damit verbundenen Untauglichkeit für die praktische Anwendung mittlerweile eine Verschiebung der Forschung auf andere Materialien stattgefunden. Neben dem eigentlichen Katalysator stehen nun auch weitere Komponenten der Kathode, wie der Stromkollektor (Basis) oder die Diffusionsschicht, im Fokus der Forschung. Da in diesem Forschungsauftrag seit 2012 ausschließlich Luftkathoden, also Kathoden, die den Luftsauerstoff der Umgebungsluft als Elektronenakzeptor nutzen und welche auf der dem anaeroben Medium zugewandten Seite mit Katalysator und auf der Luft zugewandten Seite mit einer Diffusionsschicht ausgestattet sind, verwendet wurden, wird in den folgenden Abschnitten auch nur dieser Typ von Kathoden näher erläutert (schematische Darstellung, siehe Abbildung 2). Eine umfassende Übersicht über die verschiedenen Arten an Kathoden kann in der sonstigen Literatur gefunden werden (Logan 2008; Das 2018).

Während zu Beginn der MBZ-Forschung Anfang der 2000er Jahre angesichts der hervorragenden elektrischen Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Stabilität und Flexibilität hauptsächlich Kohlenstoffgewebe als Basis für Luftkathoden verwendet wurde, verschob sich die Forschung, ähnlich wie bei Platin als Katalysator, aufgrund der hohen Kosten für größere Systeme bald zu metallischen Grundgerüsten. Metallgewebe sind kostengünstig und weisen ebenfalls eine hervorragende Leitfähigkeit auf. Zu den untersuchten Metallen gehören Nickelgewebe und -schaum (Zhang et al. 2009a; Cheng und Wu 2013), Kupfergewebe (Zhang et al. 2012) und Edelstahlgewebe. Letztere Variante lieferte bessere Leistungen und bietet sowohl preislich gesehen, als auch von den Materialeigenschaften her viele Vorteile gegenüber den anderen Metallen, weswegen die meisten Studien Luftkathoden betreffend heutzutage auf Edelstahlgewebe als Basis und Stromkollektor zurückgreifen (Wang et al. 2017; Merino-Jimenez et al. 2016).

Diese Basis der Luftkathode wird nun beidseitig beschichtet - die dem Medium zugewandte Seite mit einer Katalysatorschicht, die Luftseite mit einer Diffusionsschicht. Beide Schichten

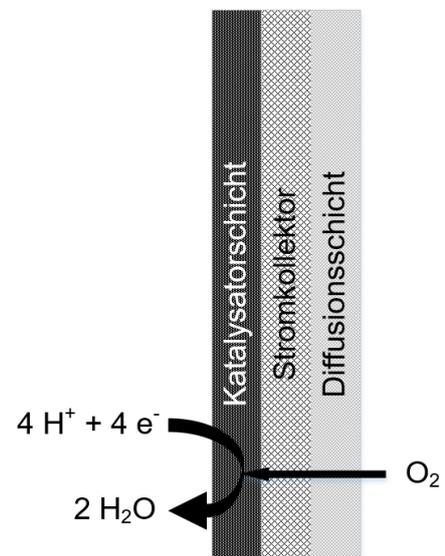


Abbildung 2: Schematische Darstellung der drei Komponenten einer Luftkathode

werden mithilfe von speziellen Bindemitteln (PTFE oder Nafion) mit dem Stromkollektor verbunden.

2.3.1 Aktivkohle als ORR-Katalysator

Ein Schwerpunkt der bisherigen Forschung lag im Bereich neuartiger Katalysatoren, da die hohe Aktivierungsenergie der ORR die Leistung einer MBZ maßgeblich beeinflusst. Da mittlerweile mehr als 1.500 Studien zu ORR-Katalysatoren veröffentlicht wurden (www.webofknowledge.com, Suchbegriff: „microbial fuel cell AND cathode AND catalyst“) ist es an dieser Stelle nicht möglich, alle unterschiedlichen Varianten vorzustellen. Eine gute Übersicht über die Entwicklung der Forschung an ORR-Katalysatoren wird jedoch in Wang et al. (2014) gegeben. Diese Veröffentlichung zeigt auch deutlich auf, dass es seit der ersten Studie, bei welcher Aktivkohle (engl. AC: Activated Carbon) als ORR-Katalysator eingesetzt wurde (Zhang et al. 2009a), einen rasanten Anstieg an dokumentierten Ergebnissen hinsichtlich des Einsatzes von AC-Katalysatoren gab. Wie auch in eigenen Versuchen bereits nachgewiesen, weist AC eine ähnliche ORR-Aktivität wie Platin auf und das bei einem Bruchteil des Preises (Hiegemann et al. 2016a). Außerdem zeigen erste Langzeitversuche mit SS/AC-Kathoden, dass diese mittels simpler Reinigungsverfahren über Monate hinweg konstante Leistungen liefern können (Zhang et al. 2017; Rossi et al. 2018).

Ein wichtiger leistungsbestimmender Faktor der AC ist die spezifische Oberfläche – je größer diese ist, desto mehr aktive Zentren sind vorhanden, an denen die ORR stattfinden kann. Im Umkehrschluss korreliert die spezifische Oberfläche positiv mit der Leistungsausbeute in MBZ (Zhou et al. 2016).

Neben der Oberfläche spielt aber auch die Porenstruktur der AC eine Rolle, wenn es um die ORR-Aktivität geht. So erzielten MBZ, welche mit AC-Kathoden ausgestattet waren, die eine annähernd gleichmäßige Verteilung von Meso- und Mikroporen aufwiesen, deutlich höhere Leistungsdichten als AC-Kathoden, welche nur Meso- oder nur Mikroporen besitzen (Liu et al. 2016). Die Autoren führten dieses Ergebnis darauf zurück, dass die Mesoporen für eine ausreichende Sauerstoffdiffusion in die Zelle sorgen, während die Mikroporen die aktiven Zentren für die ORR bereitstellen.

Eine weitere Einflussgröße stellt auch die Art der AC bzw. die Art der vorhandenen funktionellen Gruppen dar. Bei der Untersuchung von insgesamt neun verschiedenen AC-Arten, welche aus fünf verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellt wurden, stellte sich heraus, dass AC, welche aus Torf hergestellt wird, die höchsten Leistungsdichten erzielte. Die Analyse der Oberflächenchemie der unterschiedlichen AC-Arten ergab, dass die ORR-Aktivität, und somit auch die erzielten Leistungsdichten, negativ mit der Anzahl an sauren funktionellen Gruppen ($pK_s < 8$) korrelierten (Watson et al. 2013).

Im Wettstreit nach immer neuen Leistungsdichten-Rekorden experimentieren viele Studien auch mit weiteren Modifikationen der AC. Hierbei wird versucht, durch chemische Prozesse die Eigenschaften der AC in Richtung optimierter ORR-Aktivität zu verändern. Zu den chemischen Modifikationen zählen z.B. die Behandlung der AC mit Kaliumhydroxid (Wang et al. 2013) oder mit 80 °C heißer Phosphorsäure (Chen et al. 2015).

Beide Behandlungen sorgten laut Autoren für eine Verbesserung des Mikroporen/Volumen-Verhältnisses, was zu einer Vermehrung der aktiven ORR-Zentren, der Reduktion des internen Ohm'schen Systemwiderstandes und letztendlich zu einer verbesserten Leistung führte. Andere Studien fokussierten eine Modifikation der AC auf atomarer Ebene. Durch elektrochemische Prozesse werden hier andere Elemente wie Stickstoff (Shi et al. 2012), Schwefel (Yang et al. 2012), Phosphor (Liu et al. 2011) oder Bor (Yang et al. 2011) in die Atomstruktur der AC inkorporiert. Dies bewirkt, dass die positive Ladungsdichte an den anliegenden C-Atomen erhöht und dadurch die Übertragungszahl der Elektronen bei der ORR gesteigert wird, was wiederum eine Beschleunigung der ORR-Kinetik zur Folge hat. Die AC kann auch mit mehr als nur einem anderen Element dotiert werden, was die Kathodenleistung nochmals verbessern kann. Eine Übersicht über die verschiedensten Kombinationen kann in Wang et al. (2017) nachgelesen werden.

Die bisher höchste dokumentierte Leistungsdichte einer Luftkathoden-MBZ wurde ebenfalls mit einem solchen mehrfach dotierten AC-Katalysator erzielt. Hierbei wurde ein Eisen-Stickstoff-Kohlenstoff-Komplex als Co-Katalysator auf AC immobilisiert (Fe-N-C/AC) und auf ein Edelstahlgewebe gepresst. Als Diffusionsschicht kam eine hydrophobe PVDF (Polyvinylidenfluorid)-Membran (0,45 µm Porendurchmesser) zum Einsatz. Die Einkammer-MBZ mit einem Volumen von 28 mL wurde bei 30 °C, mit einer Natriumacetatkonzentration von 1 g/L, welche in einem 200 mM Phosphatpuffer gelöst war, betrieben (Leitfähigkeit = 20,4 mS/cm). Während einer Polarisation wurde mit dieser Zelle und dem beschriebenen Katalysator eine maximale kathodenspezifische Leistungsdichte von 4,7 Watt pro m² Kathodenfläche (W/m²_{Kat}) erzielt (Yang und Logan 2016).

2.3.2 Separatoren

Vor dem Hintergrund der Hochskalierung von MBZ-Systemen deuten Literaturstudien als auch eigene Untersuchungen darauf hin, dass die spezifische Kathodenfläche (bezogen auf das Reaktorvolumen, in m²/m³) maßgeblich dazu beiträgt, die volumetrischen Leistungsdichten und somit indirekt auch die Energierückgewinnung bei steigendem Reaktorvolumen konstant zu halten (Logan et al. 2015; Hiegemann et al. 2016b). Möglich ist dies, indem man Anoden und Kathoden in möglichst geringem Abstand zueinander platziert und somit die Packungsdichte erhöht (Lanas et al. 2014; Liu et al. 2008). Da es bei einem zu geringen Abstand zwischen Anode und Kathode jedoch zu direktem Kontakt der beiden Elektroden und somit zum Kurz-

schluss kommen kann, muss zur Sicherheit ein sogenannter Separator zwischen den beiden Elektroden platziert werden. In der Literatur wurden bereits unterschiedliche Separator-Materialien untersucht, darunter Polyester-Gewebe (Kim et al. 2016), Protonenaustauschmembranen (ebd.), Kationenaustauschmembranen (Kondaveeti et al. 2014), Polyester-Vlies (Moon et al. 2015) oder Glasfaser-Matten (Zhang et al. 2009b; Zhang et al. 2011). Die Studien zeigen deutlich, dass Faktoren wie der Protonendiffusions- (D_H) und Sauerstofftransferkoeffizient bzw. Belüftungskoeffizient (K_L) einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsausbeuten in MBZ haben. Aufgrund der physikalischen und biologischen (nicht abbaubar) Eigenschaften und auch wegen des günstigen Preises von wenigen € pro m^2 scheint Glasfaser (GF) jedoch als Separator geeigneter zu sein als die anderen erwähnten Materialien.

2.3.3 Herstellung von SS/AC-Kathoden

Ähnlich wie im Abschlussbericht der zweiten Phase dieses Forschungsauftrages bereits formuliert - trotz der vielversprechenden Ansätze und Erkenntnisse, die all die oben genannten Studien hinsichtlich immer größerer Leistungsdichten aufzeigen - wurden diese Ergebnisse in MBZ erzielt, welche Arbeitsvolumina von < 100 mL und Kathodenflächen von wenigen cm^2 nutzten. Die Herstellung der Katalysatoren unterliegt komplexesten chemischen und physikalischen Prozeduren, welche für eine praxistaugliche Produktion von mehreren hundert Gramm, die für eine größere Anlage benötigt würden, nicht anwendbar wären.

Für großskalige MBZ-Systeme ist es von daher essentiell, maschinelle Herstellungsmethoden für Kathoden zu entwickeln, welche in der Lage sind, leistungsfähige Kathoden zu produzieren, die vergleichbare und vor allem reproduzierbare Leistungen erzielen (Logan et al. 2015). Denn selbst der Herstellungsprozess von SS/AC-Kathoden, also das Zusammenbringen der drei Komponenten (vgl. Abbildung 2), beeinflusst die erzielbaren Leistungsausbeuten und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ungemein (Dong et al. 2012b). Es wurden bisher drei generelle Ansätze untersucht, um großskalige SS/AC-Kathoden mit reproduzierbaren Eigenschaften herzustellen.

Zum einen wurden AC-Katalysator-Mischungen und Diffusionsschichten unter Druck und erhöhten Temperaturen auf den Stromkollektor gepresst (Wei et al. 2012; Yang et al. 2014b). Allerdings zeigte sich, dass gepresste AC-Kathoden bei der Skalierung schnell undicht wurden und bereits bei Wasserdrücken von weniger als 0,1 bar leckten (Yang et al. 2015).

Bei der zweiten Methode wird sowohl die Katalysator- als auch die Diffusionsschicht in einem Film-Guss-Verfahren auf den Stromkollektor „gegossen“ (Srikanth et al. 2016). Dieses Verfahren, welches 2015 patentiert wurde (Alvarez-Gallego et al. 2015), bietet den Vorteil, dass auch großskalige Kathoden theoretisch in nur einem einzigen Schritt gefertigt werden können. Allerdings werden von dem das Patent innehabenden Institut (Vito NV, Belgien) noch keine Katho-

den in einem Maßstab $> 400 \text{ cm}^2$ angeboten, weshalb noch keine Aussagen bezüglich der Praxistauglichkeit dieser Kathoden getroffen werden können.

Beim dritten Verfahren, welches bereits in mehreren Publikationen im Labormaßstab untersucht wurde, wird eine pastöse Mixtur aus Katalysator und Binder sowie eine aus Bestandteilen der Diffusionsschicht, in zwei aufeinanderfolgenden Schritten auf den Stromkollektor gewalzt (Dong et al. 2012a; He et al. 2014; Cheng und Wu 2013). Auch dieses Verfahren wurde bereits von dem oben bereits genanntem belgischen Forschungsinstitut patentiert (Vito NV 2014). Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es möglich, baugleiche Kathoden bis zu einem Maßstab von $0,85 \text{ m}^2$ maschinell herzustellen. Somit bietet Vito NV als erste Adresse weltweit maschinell gefertigte Kathoden in einem Maßstab an, die es erlauben, MBZ weiter zu skalieren. Aus diesem Grund wurden in diesem Forschungsauftrag auch zwei dieser Kathoden (Vito CORE[®]) im 255 L MBZ-Prototyp eingesetzt. Laut aktueller Literaturrecherche handelt es sich bei diesen Kathoden um die größten zusammenhängenden SS/AC-Kathoden, die weltweit jemals untersucht worden sind.

2.4 MBZ-Up-Scaling

Wie bereits im Abschlussbericht von Phase 2 des hier vorgestellten Forschungsauftrages dargelegt, findet ein Großteil der MBZ-Forschung auch heutzutage immer noch im Labormaßstab statt. Aus intensiver Literaturrecherche resultierend sind alle veröffentlichten MBZ-Studien, welche Reaktoren $> 10 \text{ L}$ verwendet haben, in Tabelle 2 zusammengefasst. Die angegebenen NER-Werte wurden entweder aus den Quellen entnommen, oder aber aus Angaben aus den Publikationen nachgerechnet. Hinweise zu den Berechnungen können in Hiegemann et al. (2016b) nachgeschlagen werden.

Basierend auf der Annahme, dass es weltweit ca. 50 MBZ-Anlagen geben könnte, welche Reaktoren $>10 \text{ L}$ verwenden (die entweder noch nicht veröffentlicht wurden, oder aber aufgrund unzufriedenstellender Ergebnisse nicht publiziert wurden), entspricht das einem Anteil von gerade einmal 0,5 % aller bei Web of Science gelisteten und veröffentlichten Studien (www.webofknowledge.com, Suchbegriff: „microbial fuel cell“, Results: 9.749). Bei dieser Schätzung wurden außerdem alle Studien inkludiert, unabhängig davon, welches Substrat mit dem MBZ-System behandelt wurde. MBZ-Pilot-Studien, welche als Vergleich für diesen Forschungsauftrag herangezogen werden können, lassen sich dementsprechend an einer Hand abzählen – von den 13 in Tabelle 2 aufgelisteten Studien haben sich, neben der hier Präsentierten, lediglich fünf mit der Behandlung von kommunalem oder häuslichem Abwasser beschäftigt, und eine davon ist aus Phase 2 dieses Forschungsauftrages entstanden.

In den drei Jahren, die seit dem letzten Abschlussbericht vergangen sind, sind also weltweit lediglich zwei Pilot-Studien offiziell veröffentlicht worden, welche den Einsatz großskaliger MBZ-

Systeme zur Behandlung von kommunalem Abwasser beschreiben (Ge und He 2016; Liang et al. 2018).

Tabelle 2: MBZ-Studien mit einem Volumen >10L

MBZ-Vol. [L]	MBZ-Konfiguration	Substrat (CSB-Konz.) [mg/L]	Kathode/Katalysator	Anode	NER _{Vol} [kWh _{el} /m ³ _{beh.}]	NER _{CSB} [kWh _{el} /kg _{CSB,abb}]	Quelle
1000	DC (Stack)	Kommunales AW (80)	150 x GAC-Bett	150 x GAC-Bett	0,003	0,048	Liang et al. (2018)
255	SC (Multi-Modul)	Kommunales AW (141)	2 x SS/AC	20 x GFB	0,007	0,184	Diese Studie
250	SC (Multi-Elektrode)	Häusliches AW (333)	2 x CC / Pt	64 x GFB	0,054	0,206	Feng et al. (2014)
192	DC (Stack)	Ablauf VK (155)	96 x SS/AC	96 x GFB	0,013	0,105	Ge und He (2016)
90	SC (Multi-Modul)	Brauerei-AW (3317)	10 x SS/AC	5 Module a ¹ 12 GFB	0,097	0,033	Dong et al. (2015)
72	DC (Stack)	Synthetisches AW (200 800)	3 x GAC-Bett	3 x GAC-Bett	0,03 0,05	0,473 0,194	Wu et al. (2016)
65	DC (Stack)	Schweinegülle (2470)	GAC-Bett + Graphitstab	GAC-Bett + Graphitstab	0,034	0,038	Vilajeliu-Pons et al. (2017)
50	DC (Multi-Modul)	Synthetisches AW (700)	GAC-Bett	GAC-Bett	0,030	0,046	Liang et al. (2013)
45	SC (Multi-Modul)	Ablauf VK (118)	8 x CC / Pt	64 x GFB	0,012	0,360	Hiegemann et al. (2016b)
20	DC (Multi-Modul)	Brauerei-AW (3317)	2 x CC / ohne Kat.	2 x CC	0,085	0,052	Lu et al. (2017)
20	SC (Multi-Elektrode)	Ablauf VK (500)	12 x CC / Pt	GAC-Bett + Graphitstab	0,004	0,01	Jiang et al. (2011)
20	DC (Stack)	Synthetisches AW (/)	2 x Titan-Platte	2 x Titan-Platte	0,072	/	Dekker et al. (2009)
10	SC (Stack) Serie Parallel	Brauerei-AW (2120)	40 x CC / MnO ₂	40 x GRF	0,20 0,29	0,107 0,157	Zhuang et al. (2012)

DC: Zweikammer; AW: Abwasser; GAC: Granulierte Aktivkohle; SC: Einkammer; SS/AC: Edelstahl/Aktivkohle; VK: Vorklärung; CC/PT: Kohlenstoffgewebe/Platin; GFB: Graphitfaserbürste; GRF: Graphitfilz

Vor dem Hintergrund der alleinigen Abwasserreinigung mittels MBZ, verwenden diese beiden Studien jeweils Stacks, also viele kleinere Zellen, die zu einem Gesamt-System kombiniert wer-

den. In beiden Fällen wird auch auf die Zweikammer-Konfiguration zurückgegriffen, was bedeutet, dass Anoden- und Kathodenkammern durch eine Kationenaustauschmembran voneinander getrennt sind, und dass von der Anode stammende Elektronen auf im Medium gelösten Sauerstoff (und nicht wie beim Einsatz von Luftkathoden, auf den Sauerstoff der Umgebungsluft) übertragen werden. Diese Konfiguration bietet den Vorteil, dass man weniger Probleme mit übermäßigem Sauerstoffeintrag und somit geringeren Coulomb'schen Effizienzen hat, und dass aufgrund der geringen Elektrodenabstände, welche durch die CEM ermöglicht werden, hohe Leistungen erzielt werden können. Auf der anderen Seite ist es jedoch fraglich, inwieweit diese Systeme tatsächlich dazu geeignet sind, das Abwasser kosten- und energieeffizienter zu reinigen, als dies eine herkömmliche Kläranlage schaffen würde. Denn der Prozessschritt, welcher am energieintensivsten ist, nämlich die Belüftung, entfällt bei dieser Variante nicht. Weiterhin bleibt aus prozesstechnischer Sicht ungeklärt, inwiefern große Abwassermengen, wie sie im kommunalen Bereich üblich sind, mittels der beschriebenen Bauweisen ohne Verstopfungsprobleme zu bewältigen wären.

Aus diesen Gründen wurde in der Erweiterungsphase dieses Forschungsauftrages am Konzept der membranlosen Einkammer-MBZ festgehalten und es wurde ein hochskaliertes, eintauchbares Elektrodenmodul entwickelt, welches einfach in vorhandene Becken, wie z.B. die Vorklärung, eingehangen werden könnte.

Wie oben bereits kurz angedeutet, gibt es neben den oben aufgeführten Studien noch weitere Untersuchungen von skalierten MBZ-Systemen, jedoch lassen sich diese entweder aufgrund irreführender Systembezeichnungen oder aber wegen unzureichender Ergebnisdokumentation nicht als Vergleich heranziehen.

Neben der im Abschlussbericht der zweiten Phase dieses Forschungsauftrages bereits erwähnten 1m³ MBZ-Anlage, welche auf der Fosters Brauerei in Queensland (Australien) installiert wurde (Hiegemann et al. 2015a; Logan 2010; Zhou et al. 2013), beschreibt eine weitere, nicht in Tabelle 2 aufgelistete Studie ein sogenanntes „1m³ pilot-scale MFC-AA/O system“ (AA/O = anaerobic-anoxic/oxic), was einen 1m³ großen Plexiglas-Container verwendet. In diesem Container wurde eine herkömmliche Kläranlage mit vorgeschalteter Denitrifikation nachgestellt und lediglich zwei über einen Widerstand miteinander verbundene GFB (eine als Anode, die andere als Kathode) eingehangen (Liu et al. 2017). In diesem Fall kann natürlich nicht von einem Pilot-MBZ-System die Rede sein, jedoch führt die Systembezeichnung als auch der Titel der Studie anfangs in die Irre.

Des Weiteren wurde vor allem auf nationalen Tagungen in den vergangenen zwei Jahren des Öfteren im Rahmen des vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) geförderten Forschungsprojektes BioBZ (Biologische Brennstoffzelle) von einer 5 m³ MBZ-Pilotanlage auf der KA Goslar berichtet (Haupt et al. 2017; Muddemann et al. 2017; Sievers et al. 2017). Bei dieser Anlage sollen 40 – 50 tauchbare, als Zweikammer gebaute Elektrodenmodule im Einsatz

sein, welche direkt in ein belüftetes Becken gehangen werden. Das Anodenvolumen, also das tatsächlich für die Abwasserreinigung und Stromerzeugung relevante Volumen, beträgt 650 L. Die CSB-Ablaufwerte des MBZ-Systems liegen zwischen 35 – 45 mg/L und beim Betrieb wurde eine Coulomb'sche Effizienz von 12 % erzielt. Allerdings lassen die dokumentierten Ergebnisse weder auf eine dauerhafte Leistungsabgabe, noch auf die Abbauleistung oder gar eine substrat- oder volumenbezogene Energierückgewinnung schließen, weswegen auf die Auflistung in Tabelle 2 verzichtet wurde.

Diese geringe Gesamtzahl an Studien, die sich mit der praxisbezogenen Forschung an hochskalierten MBZ-Systemen beschäftigt, zeigt, dass es bis heute noch kaum Erfahrungen im Bereich des tatsächlich praktischen Einsatzes gibt. Um die MBZ-Technologie jedoch eines Tages als geeignete und effiziente Komponente mit in den Abwasserreinigungsprozess auf kommunalen Kläranlagen zu integrieren, ist es jedoch unumgänglich, größere Reaktoren zu bauen. Hiermit muss untersucht werden, 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. Das in dieser Studie verwendete eintauchbare Elektrodenmodul scheint mit einem Arbeitsvolumen von 255 L somit bislang das größte, einteilige Einkammer-MBZ-System zu sein, welches unter praktischen Bedingungen betrieben wurde.

3 Material und Methoden

Die im Folgenden beschriebenen Versuche hinsichtlich der Spannungssteigerung, der Ammoniak-Hemmung und zum Einfluss eines Glasfaserseparators im Labormaßstab (300 mL bzw. 3,9 L) wurden auf der Versuchsanlage Ölbachtal (VSÖ) des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik der Ruhr-Universität Bochum (RUB) durchgeführt.

Die Vorversuche mit der 255 L MBZ zum Strömungsregime / Verweilzeit, Sauerstoffdiffusion und Sauerstoffreduktion wurden ebenfalls auf der VSÖ durchgeführt, bevor die Anlage dann für die Versuche mit dem Ablauf der Vorklärung auf der KA Bottrop (Emschergenossenschaft) installiert wurde.

3.1 Laborversuche

Die Versuchsreihen mit den 300 mL MBZ wurden alle in einem auf 21 °C klimatisierten Labor auf der Versuchsanlage Ölbachtal im Batch-Modus durchgeführt. Als Substrat wurde, soweit nicht anders beschrieben, „synthetisches Abwasser 1“ nach DIN EN ISO 11733 (OECD-Medium, DIN EN ISO 11733) verwendet, welches je nach Versuchsreihe unterschiedlich hoch konzentriert wurde. Die genaue Zusammensetzung des Abwassers ist in Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: 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-Wert (SenTix940), Leitfähigkeit (TetraCon925) und Temperatur untersucht, und anschließend wurde die CSB-Konzentration (homogenisiert) mittels Küvettentest (LCI 400, Fa. Hach, DE) analysiert. NH_4^+ -N Analysen wurden ebenfalls mit Küvettentests durchgeführt (LCK 302, Fa. Hach, DE).

3.1.1 Reaktoraufbau

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

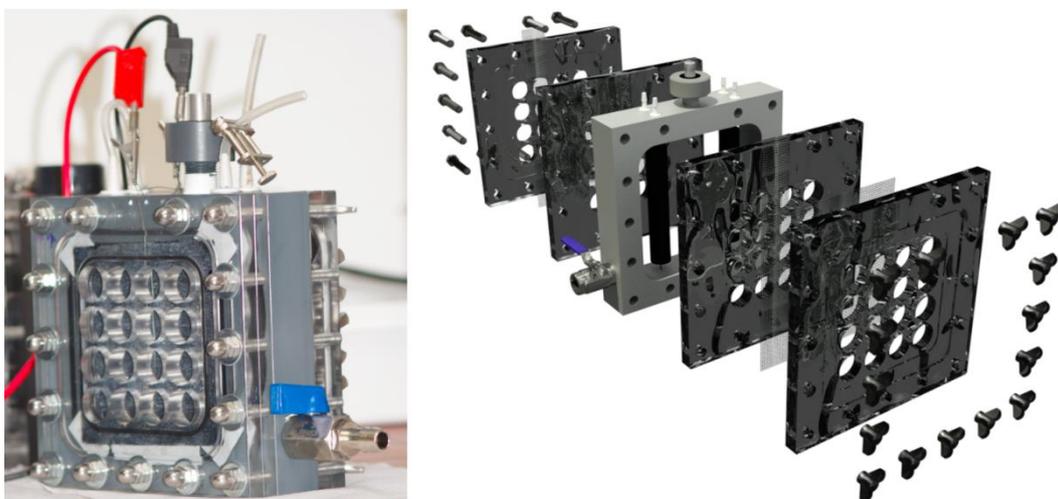


Abbildung 3: Foto (links) und Explosionszeichnung (rechts) einer der verwendeten 300 mL-MBZ (Hiegemann et al. 2016a)

Die Kathoden bei den Versuchen zur Ammoniakhemmung (siehe Kapitel 3.1.3) bestanden aus Kohlenstoffgewebe (CC-G-N, 30% PTFE, $10 \times 10 \text{ cm}$, projizierte Fläche = 64 cm^2 , Fa. Quintech, Göppingen, DE) und waren auf der dem Medium zugewandten Seite mit $0,5 \text{ mg/cm}^2$ Platin (Pt/C 10 Gew.-% auf Vulcan XC-72R Graphit, Fa. Quintech, Göppingen, DE) und auf der Luftseite mit vier PTFE-Diffusionslagen beschichtet (Cheng et al. 2006).

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

3.1.2 Versuche zur Spannungssteigerung

Aufgrund der geringen Eingangsspannungen, die der Aufwärtswandler bq25504EVM-674 von Texas Instruments benötigt (siehe Tabelle 1), kann der Aufwärtswandler ohne vorgeschaltete Kondensatoren betrieben werden. Ad hoc wird der DC/DC-Konverter zwischen der MBZ und dem elektrischen Verbraucher (hier: Leuchtdiode bzw. Glühlampe) platziert. Die Spannung sowie Stromstärke wurde mit Hilfe des Voltage/Current-Bricklets der Tinkerforge GmbH sowohl vor als auch nach dem Konverter mittels LabVIEW aufgezeichnet und archiviert.

In den Laborversuchen ist eine kontinuierlich betriebene MBZ mit einem Füllvolumen von 3,9 L verwendet worden. Die Zelle ist ausgestattet mit zwei luftseitig angeschlossenen Kathoden (20x30 cm) und zwei Anodenreihen mit jeweils acht parallel geschalteten Graphitfaserbürsten. Die genaue Reaktorkonfiguration kann Hiegemann et al. (2016b) entnommen werden, wobei für diese Versuchsreihe die beiden äußeren PVC Module entfernt wurden. Desweiteren wurde die MBZ kontinuierlich mit kommunalem Abwasser beschickt, sodass während der Betriebszeit eine ausreichende Substratversorgung der Exoelektrogenen sichergestellt werden konnte. Wie bereits einleitend beschrieben, erfolgt ein automatisiertes Maximum Power Point Tracking. Der Versuchsaufbau ist der nachfolgenden Abbildung schematisch zu entnehmen.

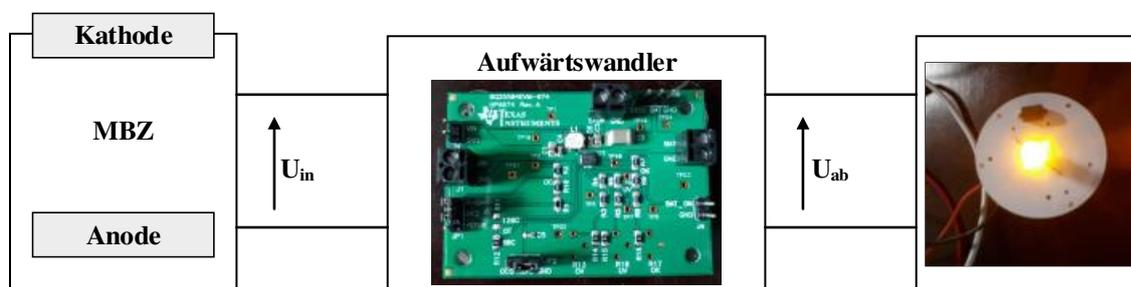


Abbildung 4: Schematische Darstellung des umgesetzten Power-Management-Systems

3.1.3 Versuche zur Ammoniak-Hemmung

In der zweiten Phase dieses Forschungsauftrages ist bei der Beschickung des 45L MBZ-Systems mit dem Überstandswasser des Vorversäuerungseindickers (VVE) ein rapider Leistungsabfall aufgetreten. Basierend auf den erhöhten Ammonium- und daraus resultierenden Ammoniak-Werten dieser Charge und der bekannten inhibierenden Wirkung von freiem Ammoniak auf eine Vielzahl an Mikroorganismen (siehe Kapitel 2.2) wurde die Hypothese aufgestellt, dass auch der exoelektrogene Biofilm auf den Anoden der MBZ durch die erhöhten FA-Konzentrationen gehemmt wurde (Hiegemann et al. 2015a). Um diese Hypothese zu verifizieren und zu zeigen, dass der Leistungseinbruch tatsächlich durch freies Ammoniak verursacht wurde, wurden Batch-Experimente unter definierten Bedingungen im Labormaß-

stab mit 300 mL MBZ durchgeführt, welche mit unterschiedlichen Konzentrationen an freiem Ammoniak betrieben wurden (Hiegemann et al. 2018).

Zunächst wurden die sechs Zellen mit einer homogenisierten Mischung aus 50 % (v/v) Primärschlamm der KA Bochum-Ölbachtal (Ruhrverband) und 50 % (v/v) Wachstumsmedium bei einem externen Widerstand von 1.000 Ω neu inokuliert. Ein Liter des Wachstumsmediums setzte sich aus 982,5 mL eines 200 mM Phosphatpuffers (1,24 g/L NH_4Cl ; 9,81 g/L NaH_2PO_4 ; 0,52 g/L KCl), 12,5 mL Mineral-Lösung und 5 mL Vitamin-Lösung zusammen (Cheng et al. 2009). Sobald die Zellspannung unter 50 mV gefallen ist, wurden die Zellen zur Hälfte entleert und mit synthetischem Abwasser (siehe Tabelle 2) mit einer mittleren CSB_{hom} -Konzentration von 308 ± 41 mg/L aufgefüllt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis dass die erzielte Spannung in sieben aufeinander folgenden Zyklen konstant blieb. Die Zyklusdauer betrug in allen Fällen 24 Stunden. Die Zu- und Abläufe jeder Zelle wurden mittels Küvettentests auf CSB und NH_4^+ -N analysiert.

Nachdem die Spannungsabgabe konstant blieb, wurde das Substrat mit dem die Zellen befüllt wurden gewechselt, um die Zellen an erhöhte Salzkonzentrationen zu adaptieren. Das Substrat setzte sich nun aus 360 mL eines 200 mM Phosphatpuffer, welcher zu 94,7 % aus $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ und zu 5,3 % aus $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (pH = 8,0) bestand, 1.800 mL des synthetischen Abwassers und 240 mL destilliertem Wasser zusammen. Diese Mischung wies im Mittel eine Leitfähigkeit von $4,86 \pm 0,02$ mS/cm, einen pH von $8,00 \pm 0,03$, eine CSB_{hom} -Konzentration von 241 ± 15 mg/L und eine NH_4 -N Konzentration von $50,3 \pm 4,9$ mg/L auf. Der externe Widerstand wurde auf 75 Ω reduziert, und nachdem die Stromabgabe weitere fünf Zyklen hintereinander konstant blieb, wurde jede Zelle mit einem individuellen Substratmix befüllt, welche sich in dem Anteil einer 100 g/L Ammoniumchlorid-Lösung voneinander unterschieden. Die Menge an NH_4Cl -Lösung in den einzelnen Ansätzen wurde mit Hilfe von Gleichung ((1) so berechnet, dass sich bei 21 °C und einem pH von 8,0 theoretische FA-Konzentrationen von 55, 70, 85 und 100 mg/L einstellen. Zwei Zellen wurden als Kontrollen ohne die Zugabe von NH_4Cl -Lösung betrieben. Der Substrat-Mix einer dieser Kontrollzellen wurde mit NaCl angereichert (Konzentration von 10,4 g/L) um sicherzustellen, dass mögliche Hemmungseffekte nicht von der erhöhten Salzkonzentration, sondern tatsächlich von freiem Ammoniak herrühren. Die Zusammensetzung der einzelnen Ansätze ist in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Ansätze für die Versuche zur Ammoniak-Hemmung ($V_{\text{tot}} = 400 \text{ mL}$)

Ansatz	NaCl [g]	NH ₄ Cl-Lsg. [mL]	Phosphat-Puffer [mL]	Syn. AW [mL]	Destilliertes Wasser [mL]
Kontrolle	/	/	60,0	300,0	40,0
NaCl	4,15	/	60,0	300,0	40,0
55 mg/L FA	/	20,6	60,0	300,0	19,4
70 mg/L FA	/	26,2	60,0	300,0	13,8
85 mg/L FA	/	31,8	60,0	300,0	8,2
100 mg/L FA	/	38,0	60,0	300,0	2,0

Die durchschnittliche CSB_{hom} -Konzentration der Ansätze lag bei $258,6 \pm 32,3 \text{ mg/L}$. Die mittlere Temperatur während der Versuche lag bei $21,4 \pm 0,5 \text{ °C}$ und der mittlere pH-Wert war $8,01 \pm 0,02$.

Nach 24 Zyklen wurden an drei aufeinander folgenden Tagen Polarisierungen durchgeführt, um die maximalen Leistungsdichten, als auch die Elektrodenpotentiale bei unterschiedlichen FA-Konzentrationen zu untersuchen. Hierzu wurden zunächst die externen Widerstände entfernt und über Nacht etwa 12 Stunden gewartet, bis dass sich eine konstante Leerlaufspannung (OCV: Open Circuit Voltage) eingestellt hat. Im Anschluss wurde am folgenden Tag der externe Widerstand alle 20 Minuten schrittweise von 1.500 bis auf 10 Ω gesenkt (1500, 500, 200, 100, 75, 50, 20, 10) und die jeweilige Spannung und das Anoden- sowie Kathodenpotential notiert.

3.1.4 Untersuchung der VitoCORE® SS/AC-Kathoden

Wie oben bereits in Kapitel 2.3.3 erwähnt wurde im Jahr 2014 ein Verfahren zur maschinellen Herstellung von SS/AC-Kathoden patentiert, welches es erstmalig erlaubt, Luftkathoden für MBZ bis zu einer Größe von 0,85 m² maschinell herzustellen (Vito NV 2014). Um zu beurteilen, inwiefern die Leistungsausbeuten, die mit diesen Kathoden erzielt werden können, mit denen vergleichbar sind, die mit den in Phase 2 dieses Forschungsauftrages bereits untersuchten Kathoden erzielt worden sind, wurde eine Versuchsreihe mit kleinen Varianten (10x10cm) der VitoCORE® Kathoden durchgeführt. Fotos der Katalysator- und der Diffusionsseite der eingesetzten Kathoden sind in Abbildung 5 dargestellt.

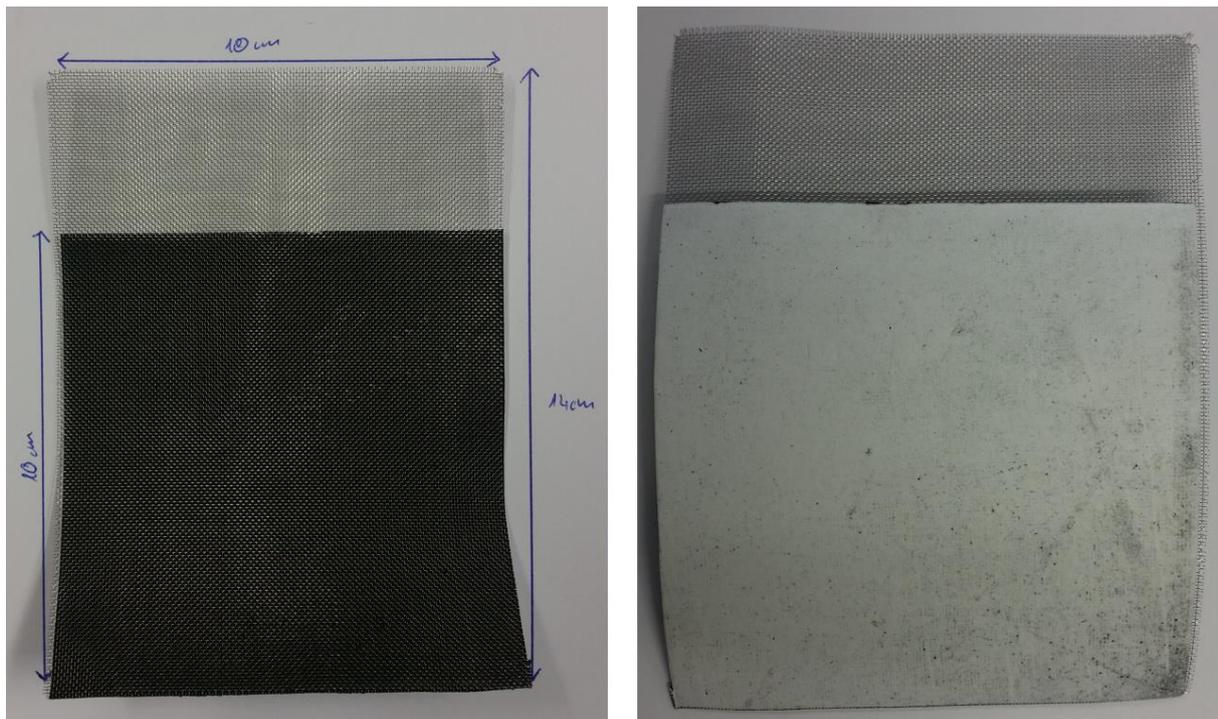


Abbildung 5: Foto der VitoCORE®-Kathoden. Links: Katalysatorschicht, rechts: Diffusionsschicht

Hierzu wurden die MBZ, welche mit jeweils zwei Kathoden ausgestattet waren, komplett neu inokuliert, indem diese mit dem über ein Bogensieb geleiteten Ablauf des belüfteten Sandfangs der KA Bochum Ölbachtal (Ruhrverband) befüllt wurden. Hierbei wurden weder Mineralien- noch Vitamin- noch Glucose-Lösungen zu den Ansätzen zugegeben. Das weitere Vorgehen verlief analog zu der Inokulation, die bereits bei den Versuchen zur Ammoniak-Hemmung im vorigen Kapitel beschrieben wurde. Sobald die Spannung unter 50 mV gefallen ist wurden die Zellen zur Hälfte entleert und mit synthetischem Abwasser (siehe Tabelle 3) aufgefüllt. Dies wurde so lange durchgeführt, bis dass die Spannung in fünf aufeinander folgenden Zyklen konstant blieb.

Anschließend wurde an drei aufeinander folgenden Tagen eine Polarisierung (analog zu der oben in Kapitel 3.1.3) durchgeführt, um den sich ergebenden systeminternen Widerstand und die maximalen Leistungsdichten zu ermitteln.

Nach der dritten Polarisierung fand eine 12-tägige Versuchsreihe (Batch-Modus, hydraulische Aufenthaltszeit / HRT = 24 Std) statt, bei der die Zu- und Abläufe der MBZ mittels Küvetten-test auf den homogenisierten CSB analysiert wurden. An Tag 13, 14 und 15 wurden wieder Polarisierungen durchgeführt, um eine mögliche Veränderung des systeminternen Widerstandes feststellen zu können.

Um zu sehen, ob eine Anpassung des externen Widerstandes an den individuellen internen Widerstand der einzelnen Zellen eine Steigerung der Leistungsausbeute bewirkt, wurden die Zellen weitere 9 Zyklen betrieben.

3.1.5 Einfluss eines Glasfaserseparators auf die Leistungsausbeuten

Da die Planung des 255 L MBZ-Prototyps einen sehr geringen Abstand zwischen Anode und Kathode vorsah, was den Einsatz eines Glasfaserseparators notwendig machte, wurde zunächst im Labor untersucht, inwiefern dieser einen Einfluss auf die erzielbaren Leistungsausbeuten mit den MBZ hat. Aus diesem Grund wurden drei 300 mL MBZ ohne und drei MBZ mit Glasfaserseparator (F18[®] Glasmatte, 300g/m²), jeweils als Doppelkathode (VitoCORE[®]) ausgestattet. Die sechs MBZ wurden analog wie im vorigen Kapitel beschrieben inokuliert. Nachdem die Spannung in fünf aufeinander folgenden Zyklen konstant war, wurde an drei aufeinander folgenden Tagen eine Polarisation durchgeführt (siehe Kapitel 3.1.3), um zu untersuchen, ob sich durch den Einsatz des Separators ein veränderter systeminterner Widerstand und eine abweichende Leistungsdichte ergibt. Am Anschluss wurde eine 14-tägige Versuchsreihe durchgeführt (Batch-Modus, HRT = 24 Std), bei der die Zu- und Abläufe der MBZ mittels Küvettentest auf den homogenisierten CSB analysiert wurden.

3.2 255 L MBZ-Prototyp

Basierend auf den Erkenntnissen, die mit dem 45 L MBZ-System in Phase 2 dieses Forschungsauftrages gewonnen worden sind, wurde der in dieser hier vorgestellten Studie untersuchte 255 L MBZ-Prototyp so konzipiert, dass für eine eventuelle spätere praktische Umsetzung oder Integration in den Abwasserreinigungsprozess keine zusätzliche Infrastruktur benötigt wird. Es wurde ein Elektrodenmodul geplant und gebaut, welches einfach in bereits vorhandene Beckenvolumina, wie z.B. die Vorklärung eingetaucht werden könnte. Anzumerken ist, dass das geplante Reaktorvolumen und die -konfiguration reduziert bzw. verändert wurden. Ursache waren die bei Antragstellung nicht vorhersehbaren hohen Kosten der industriell gefertigten VitoCORE[®]-Kathoden. Tatsächlich musste das Schweißverfahren, das die Kathoden zusammenfügt, bei VITO extern neu vergeben werden, da eine beteiligte Firma in Konkurs ging. Dementsprechend musste der angedachte 1000 L MBZ-Prototyp durch ein 255 L-System ersetzt werden. Verwendet wurden zwei Kathodenmodule.

3.2.1 Reaktoraufbau

Im Gegensatz zu den bisher in diesem Forschungsauftrag verwendeten Einkammer-MBZ und auch im Gegensatz zu allen anderen großskaligen MBZ-Systemen, wurde in dieser Studie das Konzept der Einkammer-MBZ „umgedreht“. Anstatt, dass man einen Reaktor baut, in dem sich die Elektroden befinden und durch den man das Abwasser leitet wurde hier ein Elektrodenmodul geplant, bei dem sich die Anoden und die Katalysatorschicht der Kathoden an der Außenseite befinden und die Diffusionsschicht im Innern eines tauchbaren PVC-Kerns, dessen Oberseite offen und somit zugänglich zur Umgebungsluft ist. Diese Konfigura-

tion erlaubt es, das gesamte Modul samt Anoden und Kathoden in einen Abwasserstrom zu tauchen und würde somit im praktischen Betrieb weder ein eigenes Becken, noch Beschiebungspumpen benötigen. Für diese hier präsentierte „Proof of Concept“-Studie wurde jedoch ein definiertes Volumen benötigt, damit klare Aussagen über hydraulische Aufenthaltszeiten, Nährstoffeliminationen und Energierückgewinnungen getroffen werden können. Daher wurde ein Reaktorbecken geplant und gebaut, in welches das Elektrodenmodul eingetaucht wird und welches es erlaubt, die Bedingungen in einem realen Abwasserstrom so realistisch wie eben möglich abzubilden. Vor diesem Hintergrund wurden zwei regelbare Strömungspumpen (Gyre XF-230, Fa. Maxspect, CHN) installiert, um die Bedingungen eines vollständig durchmischten Rührkesselreaktors nachzubilden und somit eine homogene Substratkonzentration an jeder Stelle des Reaktors zu gewährleisten. Außerdem wurden am Boden des Reaktors PVC-Rohrschlangen als Wärmeaustauscher verlegt, durch die mit Hilfe eines Thermostats (ED-F34, Fa. Julabo, DE) definiert temperiertes Wasser geleitet werden kann, um die Temperaturen in der MBZ an die der Vorklärung anzupassen.

Die schematischen Zeichnungen, nach denen das Elektrodenmodul und der Reaktor gebaut wurden, sind in Abbildung 6 dargestellt. Abbildung 7 zeigt Fotos des Elektrodenmoduls und Abbildung 8 des Reaktors und der darin verbauten Komponenten.

Das Reaktorbecken an sich hat eine Gesamthöhe von 1,2 m auf der einen und von 1,1 m auf der anderen Seite und besitzt somit am Boden eine leichte Abschrägung, so dass eventuell anfallender Schlamm über einen Grundablass (siehe Abbildung 8, links) abgezogen werden kann. Das Becken ist 0,3 m breit und genau 1 m lang. Um das gesamte Becken wurde ein Gestell aus Alu-Profilen gebaut, welches auf vier Schwerlast-Rollen steht, damit es leichter zu transportieren / bewegen ist.

Der Rahmen des Elektrodenmoduls wurde aus einem 35 mm starken PVC-Block gefertigt, in welchen an der geschlossenen Unterseite eine 10 mm breite und zur Mitte hin abgeschrägte Nut gefräst wurde, die dazu dient, Kondenswasser, welches sich an der Diffusionsschicht der Kathoden bildet, aus dem Inneren des Moduls abzuleiten. Auf der Unterseite befindet sich ein Schnellverbindungsstecker, an den ein Drainageschlauch angeschlossen wird (siehe Abbildung 7, Mitte), um dieses Kondenswasser abzupumpen. Die großskaligen Kathoden (VitoCORE®, Vito NV, BEL) bestehen aus insgesamt 16 einzelnen Kathoden mit einer aktiven Fläche von jeweils 18 x 18 cm, die auf ein Edelstahlblech geschweißt wurden. Die aktive Kathodenfläche ergibt sich pro Kathode also zu 0,52 m², also insgesamt zu 1,04 m². Die Kathoden wurden jeweils zwischen zwei 3 mm starke Edelstahlbleche montiert, welche auf den PVC-Rahmen geklebt wurden. Vor jede Kathode wurden 10 GFB (Fa. The Mill-Rose Company, USA) mit einem Durchmesser von 7,6 cm und einer eingesponnenen Länge von 85 cm parallel geschaltet. Jede einzelne Anode weist somit eine zylinderäquivalente Oberfläche von 0,21 m² auf, was in einer Gesamt-Anodenfläche von 4,2 m² resultiert.

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

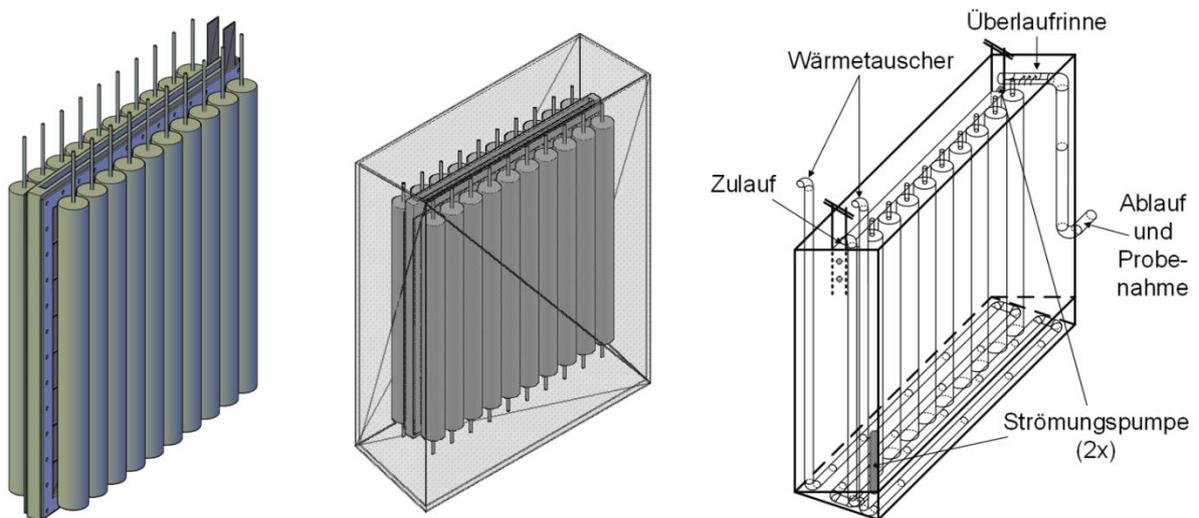


Abbildung 6: Schematische Darstellung des eintauchbaren Elektrodenmoduls (links), des Moduls im Becken (Mitte) und der Anordnung der Strömungspumpen, Wärmetauschers und der Überlaufrinne im Reaktor (rechts)



Abbildung 7: Fotos des Elektrodenmoduls. Links: ohne Kathoden und Anoden. Mitte: mit montierter Kathode. Rechts: komplett montiert mit Kathoden und Anoden



Abbildung 8: Fotos des Reaktors (links), der Wärmeaustauscherschleife (2 v.l.), einer der installierten Strömungspumpen (3 v.l.) und der Überlaufrinne (rechts)

3.2.2 Tracer-Versuche

Um festzustellen, welches Strömungsregime im Reaktor herrscht, ob überhaupt Strömungspumpen für eine volle Durchmischung des Reaktors benötigt werden, und wenn ja, wie stark diese eingestellt werden müssen, wurden nach dem Bau des Elektrodenmoduls und des Reaktors zunächst sogenannte Tracer-Versuche durchgeführt. Hierzu wurde der Reaktor mit Leitungswasser befüllt und mit denselben Pumpen beschickt, welche auch im späteren Verlauf für die Beschickung auf der KA Bottrop eingesetzt wurden (Ecoline VC380, Fa. Cole-Parmer, DE). Die Beschickungsrate, welche durch Auslitern mit einem 500 mL-Messzylinder gemessen wurde, lag bei 21,25 L/h, was einer HRT im Reaktor von etwa 12 Stunden entspricht. Ziel war es, einen Salzpuls in die Zelle zu schicken und die Leitfähigkeit (LF) im Ablauf der Zelle mittels Handmessgerät Multi 3430 (Fa. WTW, DE) und drei angeschlossenen LF-Sonden (TetraCon925) zu messen. Bei einem voll durchmischten Reaktor müsste der LF-Peak unmittelbar nach Zugabe im Ablauf zu erkennen sein. Je länger der Peak braucht, bis dass er im Auslauf detektierbar ist und je flacher die Kurve wird, desto schlechter durchmischt ist der Reaktor.

Der erste Versuch wurde mit abgeschalteten Strömungspumpen durchgeführt. Zunächst wurde eine Salzvorgabe aus 5 L Leitungswasser angesetzt, in die 1,5 kg NaCl zugegeben wurde. Das resultierende Volumen lag im Schnitt bei 5,57 L und die entsprechende NaCl-Konzentration also bei 269,3 g/L. Der Reaktor wurde zunächst nur mit Leitungswasser beschickt. Die Salzvorgabe wurde dann mit einer baugleichen Pumpe bei gleicher Beschickungsrate zugegeben, indem der Leitungswasser-Zulauf über einen Drei-Wege-Hahn geschlossen und die Leitung der Salzvorgabe geöffnet wurde. Als die Salzvorgabe nach 15 Minuten leer war wurde wieder auf die Leitungswasser-Pumpe gewechselt. Die Zelle wurde im Anschluss für ca. 90 Stunden weiter beschickt und die LF im Ablauf jede Minute automatisch aufgezeichnet.

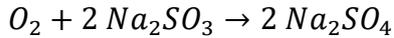
Dieser Versuch wurde mit eingeschalteten Strömungspumpen bei einer Leistung von 10% noch drei weitere Male wiederholt.

Die Umrechnung zwischen Salzgehalt (S_{TDS} in g/L) und Leitfähigkeit (LF in mS/cm) erfolgte mit dem Faktor 0,55 ($S_{TDS} = 0,55 * LF$; gemäß DWA 2016b).

3.2.3 Bestimmung der Sauerstoffdiffusionsrate

Um zu bestimmen, wieviel Sauerstoff durch die Kathoden in den Reaktor eingetragen wird, wurden Versuche zur Sauerstoffdiffusion laut DIN EN 12255-15 (DIN EN 12255-15) im Batch-Betrieb durchgeführt. Hierzu wurde die Zelle bis zur Überlaufkante mit Leitungswasser befüllt und die Strömungspumpen mit 10 % Leistung eingeschaltet. Der Sauerstoffgehalt im Reaktor wurde mit zwei Online-Messsonden (LDO sc, Fa. Hach, DE) kontinuierlich aufge-

zeichnet. Nun wurde der vorhandene gelöste Sauerstoff mit Natriumsulfit (Na_2SO_3) gemäß folgender Reaktionsgleichung zu Natriumsulfat reduziert:



Um 1 g Sauerstoff zu reduzieren werden etwa 8 g Na_2SO_3 benötigt. Für die Versuche wurde eine Start-Konzentration an gelöstem Sauerstoff von 9 mg/L angenommen, so dass 18 g Na_2SO_3 kurz vor der Strömungspumpe zugegeben wurden. Um die Zehrung zu beschleunigen, wurden laut DIN noch 0,5 g Cobaltsulfat-Heptahydrat ($\text{CoSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) als Katalysator hinzugegeben, so dass sich im Reaktor eine Co-Konzentration von etwa 0,42 mg/L eingestellt hat, welche unter der in der DIN angegebenen maximalen Konzentration von 0,5 mg/L liegt. Folgend wurde der Anstieg der Sauerstoffkonzentration im Reaktor über 48 Stunden aufgezeichnet. Dieser Versuch wurde drei Mal wiederholt.

Der Anstieg der Sauerstoffkonzentration innerhalb des Reaktors durch die Diffusion durch die beiden Kathoden kann mit Hilfe von Gleichung (2) bzw. Gleichung (3) beschrieben werden.

$$\frac{dS_{\text{O}_2}}{dt} = K_L * \frac{A_{\text{Kat}}}{V_{\text{MBZ}}} (S_{\text{O}_2, \text{sat}} - S_{\text{O}_2, t}) \quad (2)$$

$$\frac{dS_{\text{O}_2}}{dt} = K_{L,A} * (S_{\text{O}_2, \text{sat}} - S_{\text{O}_2, t}) \quad (3)$$

wobei K_L und $K_{L,A}$ die Belüftungskoeffizienten (in cm/s bzw. 1/s) sind, A_{Kat} die die Kathodenoberfläche, V_{MBZ} das Volumen des Reaktors, $S_{\text{O}_2, \text{sat}}$ die Sauerstoffsättigungskonzentration und $S_{\text{O}_2, t}$ die Sauerstoffkonzentration zur Zeit t ist. Gleichung (2) und (3) sind im Prinzip identisch, nur dass der Belüftungskoeffizient $K_{L,A}$ die Fläche der Kathode und das und das Volumen des Reaktors bereits berücksichtigt. Der Übersicht halber erfolgt die weitere Herleitung zur Bestimmung des Belüftungskoeffizienten daher mit Gleichung (3). Da mit dem Na_2SO_3 nicht der gesamte gelöste Sauerstoff gezehrt werden kann, muss die Rest-Sauerstoffkonzentration, die nun als Start-Konzentration angesehen werden kann, mitberücksichtigt werden. Wenn man Gleichung (3) nun also zwischen der Anfangskonzentration $S_{\text{O}_2, 0}$ und der Sauerstoffkonzentration zur Zeit t $S_{\text{O}_2, t}$ und zwischen dem Startpunkt $t = 0$ und dem Zeitpunkt $t = t$ integriert, ergibt sich Gleichung (4):

$$\int_{S_{\text{O}_2, 0}}^{S_{\text{O}_2, t}} \frac{dS_{\text{O}_2}}{S_{\text{O}_2, \text{sat}} - S_{\text{O}_2, t}} = K_{L,A} * \int_0^t dt \quad (4)$$

Aufgelöst resultiert nun Gleichung (5):

$$\frac{(S_{\text{O}_2, \text{sat}} - S_{\text{O}_2, t})}{(S_{\text{O}_2, \text{sat}} - S_{\text{O}_2, 0})} = e^{-K_{L,A} * t} \quad (5)$$

Wenn man nun Gleichung 5 wiederum nach $K_{L,A}$ auflöst erhält man Gleichung (6):

$$K_{L,A} = -\ln \frac{(S_{O_2,sat} - S_{O_2,t})}{(S_{O_2,sat} - S_{O_2,0})} / t \quad [1/t] \quad (6)$$

Linearisiert man also die Belüftungskurve, indem man den negativen Logarithmus des Quotienten der Differenz zwischen Sättigungskonzentration und Konzentration zum Zeitpunkt t und der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration und der Startkonzentration gegen die Zeit aufträgt, so ergibt sich der Belüftungskoeffizient $K_{L,A}$ in 1/s (oder 1/min oder 1/h, je nachdem in welcher Einheit die Zeit aufgetragen wird) aus der Steigung der resultierenden Geraden.

Um zu verifizieren, ob der ermittelte $K_{L,A}$ -Wert die Belüftungskurve ausreichend gut beschreibt, kann man Gleichung (6) wie folgt nach $S_{O_2,t}$ umstellen (Gleichung (7)), und die Kurve nachrechnen:

$$S_{O_2,t} = S_{O_2,sat} + (S_{O_2,0} - S_{O_2,sat}) * e^{-K_{L,A}*t} \quad [mg/L] \quad (7)$$

3.2.4 Bestimmung der Sauerstoffreduktionsrate (ORR)

Um im neuen Zustand und ohne Einfluss von biologischen Prozessen festzustellen, inwiefern die Kathode in der Lage ist die Sauerstoffreduktion (ORR) zu katalysieren, wurde eine weitere Versuchsreihe durchgeführt, welche sich von der Durchführung her an die Versuche zur Sauerstoffdiffusion anlehnt. Im Prinzip erfolgt alles analog wie im vorigen Kapitel beschrieben, nur, dass die Kathoden mit Hilfe eines Labornetzteils (DC Power Supply BPS-305, Fa. Lavolta) mit unterschiedlichen definierten Stromstärken durchflossen werden (0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,25; 0,5; 0,6; 0,75; 1 Ampere). Dadurch werden der Kathode Elektronen zur Verfügung gestellt, und der Sauerstoff, welcher durch die Kathode in die Zelle diffundiert wird teilweise wieder reduziert, so dass die sich einstellende maximale Sauerstoffkonzentration unter der eigentlichen Sättigungskonzentration liegt. Mathematisch kann dieses Phänomen mit Gleichung (8) beschrieben werden:

$$\frac{dS_{O_2}}{dt} = K_{L,A} * (S_{O_2,sat} - S_{O_2,t}) - K_{red} \quad (8)$$

wobei K_{red} der ORR-Rate entspricht.

Wenn nun im stationären Zustand die Sauerstoffkonzentration $S_{O_2,t}$ konstant bleibt, dann wird der Term $dS_{O_2}/dt = 0$ und K_{red} lässt sich mit Gleichung (9) berechnen:

$$K_{red} = K_{L,A} * (S_{O_2,sat} - S_{O_2,t=steady\ state}) \quad [mg\ O_2/(L*min)] \quad (9)$$

3.2.5 Inokulation und Betrieb des 255 L MBZ-Prototyp auf der KA Bottrop

Nachdem die oben beschriebenen Versuche zur Parameterbestimmung auf der VSÖ abgeschlossen waren, wurde der 255 L MBZ-Prototyp in die Versuchshalle auf der KA Bottrop der Emschergenossenschaft transportiert und hier aufgebaut. Wie bereits in der zweiten Phase dieses Forschungsauftrages wurde der Vorlagebehälter ($V = 280 \text{ L}$) mit einer großen Tauchpumpe, welche im Ablauf der VK hing kontinuierlich beschickt ($12 \text{ m}^3/\text{h}$). Aus dieser Vorlage wurde der Reaktor mit derselben Schlauchpumpe beschickt, die auch für die Experimente zur Parameterbestimmung verwendet wurde (Ecoline VC380, Fa. Cole-Parmer, DE). Die eingestellten unterschiedlichen Flussraten wurden mit Hilfe eines 500 mL Messzylinders regelmäßig kontrolliert. Ein Foto des gesamten Versuchsaufbaus ist in Abbildung 9 dargestellt.



Abbildung 9: Foto der Versuchsanlage auf der KA Bottrop

Die Datenerfassung erfolgte über das ebenfalls bereits aus der zweiten Phase dieses Forschungsauftrages bestehende Prozessleitsystem (PLS). Über das PLS wurden die Parameter Sauerstoff, pH-Wert, Leitfähigkeit und Temperatur online sowohl im Vorlagebehälter, als auch in der MBZ an sich erfasst. Die Probenahme erfolgte als 24 Stunden Mischprobe ($V = 1 \text{ L}$) mit gekühlten mobilen Probenehmern (Basic Mobile, Fa. Ori Abwassertechnik, DE). Die Zu- und Ablaufproben wurden auf die in Tabelle 5 aufgelisteten Parameter untersucht.

Der 255 L MBZ-Prototyp wurde mit dem Ablauf der Vorklärung im kontinuierlichen Betrieb bei einer Beschickungsrate von ca. $5,4 \text{ L/h}$ und einem angelegten externen Widerstand von 50Ω inokuliert. Die theoretische HRT entsprach somit in etwa der der ersten Versuchseinstellung.

Nach etwa 14 Tagen wurden die externen Widerstände entfernt, so dass sich über Nacht eine konstante Leerlaufspannung einstellen konnte. Am nächsten Tag wurde dann die erste Polarisation durchgeführt, um den systeminternen Widerstand des Systems und die erzielbaren Leistungsdichten zu ermitteln. Hierzu wurden die externen Widerstände alle 15 Minuten schrittweise von 500 bis $0,5 \Omega$ runtergeschaltet ($500; 100; 50; 10; 5; 4; 3; 2; 1; 0,5$) und die sich eingestellte Spannung der beiden Elektrodenpaare sowie die jeweiligen Anoden- und Kathodenpotentiale notiert.

Tabelle 5: Analyse-Parameter

Parameter	Methodik	Messbereich
CSB_{hom}	Küvette, LCI 400	0 – 1.000 mg/L
CSB_{fil}	Küvette, LCI 400	0 – 1.000 mg/L
AFS	DIN 38409-2	/
GV	DIN 38409-2	/
oTS	GV * AFS	/
N_{ges}	DIN 38409-28	/
NH₄⁺-N	Küvette, LCK 303	2,5 – 60 mg/L
NO₃⁻-N	Küvette, LCK 339	1 – 60 mg/L
NO₂⁻-N	Küvette, LCK 341	0,05 – 2 mg/L

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

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

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

Nach dieser letzten Versuchseinstellung wurde das Wasser aus dem 255 L MBZ-Prototyp dekantiert, um zu überprüfen, inwiefern sich am Boden Schlamm angesammelt hat und um den Zustand der Kathoden und Anoden zu überprüfen. Außerdem wurden die Kathoden bei dieser Gelegenheit gereinigt und der Glasfaserseparator erneuert. Nachdem der gesamte Versuchsaufbau wieder zusammgebaut worden ist, wurde am nächsten Tag eine letzte Polarisation durchgeführt, um zu testen, ob die Reinigung der Kathoden eine Leistungssteigerung nach sich zieht.

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

3.3 Datenauswertung und MSR-Konzept

Die Zellspannung der 300 mL-MBZ im Labor wurde kontinuierlich am externen Widerstand (Widerstandskaskade RBox01, Fa. Voltcraft, CH) abgegriffen, über einen Millivolt-Messumformer (Industrial Dual Analog-In Bricklet, Fa. Tinkerforge, DE) in 4-20 mA Normsignale umgewandelt, an eine Schnittstelle (Master-Brick, Fa. Tinkerforge, DE) weitergeleitet und von hier aus auf dem PC über das PLS LabView (Fa. National Instruments, USA) aufgezeichnet. Für die Versuche auf der KA Bottrop wurde das bereits in Phase 2 dieses Forschungsauftrages installierte PLS verwendet. Das Funktionsprinzip für die 255 L-MBZ ist analog zur Tinkerforge / Labview – Variante, nur, dass die am externen Widerstand (Widerstandskaskade RBox01, Fa. Voltcraft, CH) abgegriffene Spannung über einen Millivolt-Messumformer (JumpFlex 857-819, Fa. WAGO, 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 PLS InTouch (Fa. Wonderware, DE) aufgezeichnet wurde. Die Elektrodenpotentiale von Anoden und Kathoden wurden mit Ag/AgCl-Referenzelektroden (gesättigte KCL-Lösung, + 0,197 V vs. SHE, SE11, Fa. Sensortechnik Meinsberg, DE) gemessen und ebenfalls über die entsprechenden Millivolt-Umformer weiterverarbeitet. Die Prozessautomatisierungsebenen sind in nachfolgender Abbildung schematisiert.

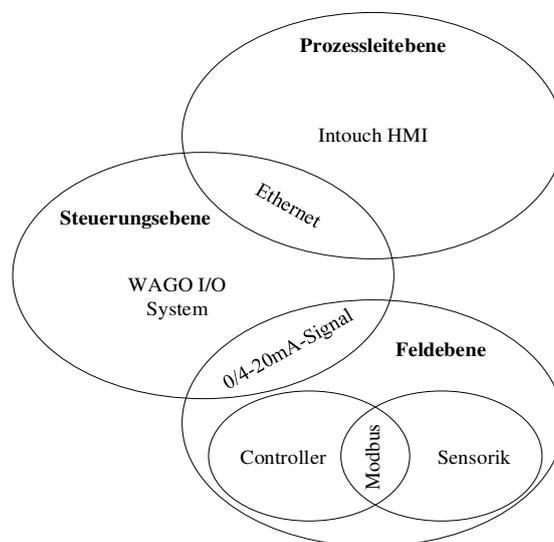


Abbildung 10: Prozessautomatisierungsebenen der Versuchsanlage KA-Bottrop

Mit Hilfe der gemessenen Zellspannung U (mV) und dem angelegten externen Widerstand R_{ext} (Ω) wurde die Stromstärke I (mA) über das Ohm'sche Gesetz (Gleichung (10)) berechnet:

$$I = U / R_{ext} \quad [\text{mA}] \quad (10)$$

Um die anoden- bzw. kathodenspezifische Stromdichte ($\text{mA}/\text{cm}^2_{\text{An}}$ bzw. $\text{mA}/\text{m}^2_{\text{Kat}}$) zu berechnen, wurde die Stromstärke auf die zylinder-äquivalente Anodenfläche (cm^2) bzw. auf die planare Kathodenfläche (m^2) normiert.

Die Leistung P (mW) wurde zunächst mit Gleichung (11) berechnet und anschließend mit Gleichung (12) auf das Reaktorvolumen (mW/m^3) bzw. mit Gleichung (13) auf die projizierte Kathodenfläche (mW/m^2) normiert, um die Leistungsdichte zu erhalten (Logan et al. 2006):

$$P = U^2 / R_{ext} \quad [\text{mW}] \quad (11)$$

$$P = U^2 / (R_{ext} * V_{MBZ}) \quad [\text{mW}/\text{m}^3] \quad (12)$$

$$P = U^2 / (R_{ext} * A_{Kat}) \quad [\text{mW}/\text{m}^2_{\text{Kat}}] \quad (13)$$

Die Eliminationsraten (%) der untersuchten Abwasserparameter wurden basierend auf den Zu- (c_{zu}) und Ablaufkonzentrationen (c_{ab}) bestimmt:

$$Eli. = (1 - (c_{ab}/c_{zu})) * 100 \quad [\%] \quad (14)$$

Die Coulomb'sche Effizienz (CE, %), welche angibt, wieviel des abgebauten Substrates innerhalb eines Batch-Zyklus wirklich in Strom umgewandelt wird, wurde für die Versuchsreihen, die im Batch-Betrieb stattfanden mit Gleichung (15) und für die 255 L MBZ, welche kontinuierlich beschickt wurde, mit Gleichung (16) berechnet:

$$CE_{batch} = \frac{M * \int_0^t I * dt}{F * b * V_{MBZ} * \Delta CSB} \quad [\%] \quad (15)$$

$$CE_{cont.} = \frac{M * I}{F * b * Q * \Delta CSB} \quad [\%] \quad (16)$$

wobei M das Molekulargewicht von Sauerstoff (32 g/mol), I der über die Dauer eines Batch-Zyklus t (s) integrierte Strom (A), F die Faraday-Konstante (96.485 C/mol), b die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Molekül Sauerstoff (4), V_{MBZ} das Reaktorvolumen (L), Q die Beschickungsrate (L/s) und ΔCSB die abgebaute CSB-Konzentration (g/L) ist

Die Energierückgewinnung (NER: Normalized Energy Recovery) pro abgebauter Masse an Substrat (NER_{CSB} , $\text{kWh}_{el}/\text{kg}_{CSB}$) oder pro behandeltem Abwasservolumen (NER_{Vol} , $\text{kWh}_{el}/\text{m}^3_{beh.}$) innerhalb eines Batch-Zyklus kann mit Gleichung (17) und (18) ermittelt werden.

$$NER_{CSB,batch} = \frac{\bar{P} * t}{V_{MBZ} * \Delta CSB} \quad [\text{kWh}_{el}/\text{kg}_{CSB,abb.}] \quad (17)$$

$$NER_{Vol, batch} = \frac{\bar{P} * t}{V_{MBZ}} \quad [kWh_{el}/m^3_{beh.}] \quad (18)$$

wobei \bar{P} die mittlere Leistung innerhalb eines Batch-Zyklus der Dauer t (h) ist.

Für den kontinuierlichen Betrieb lassen sich die Energierückgewinnungen mit Gleichung (19) und (20) berechnen:

$$NER_{CSB, cont.} = \frac{\bar{P}}{Q * \Delta CSB} \quad [kWh_{el}/kg_{CSB, abb.}] \quad (19)$$

$$NER_{Vol, cont.} = \frac{\bar{P}}{Q} \quad [kWh_{el}/m^3_{beh.}] \quad (20)$$

wobei Q der Beschickungsvolumenstrom in m^3/h ist.

3.3.1 Energiebilanz und Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen

Die folgende energetische Bilanzierung einer Modell-KA mit integriertem großtechnischem MBZ System basierend auf den mit dem 255 L MBZ-Prototyp experimentell ermittelten Ergebnissen wird wie im Abschlussbericht von Phase 2 durchgeführt (Hiegemann et al. 2015a). Um das Kläranlagenmodell mit integriertem MBZ System detaillierter zu beschreiben, ist es notwendig, den an eine experimentelle Datengrundlage gebundenen stationären Modellansatz durch einen dynamischen Ansatz zur Beschreibung mikrobieller Brennstoffzellen zu ersetzen. Somit stellt der nächste Schritt die Entwicklung eines dynamischen Modells dar, mit dessen Hilfe unterschiedliche Lastfälle modelliert und deren Auswirkungen in Hinblick auf die nachfolgende biologische Reinigungsstufe untersucht werden können.

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

Die Modellvorstellung des Basismodells beruht auf der kardinalen Vereinfachung, dass das bioelektrochemische Modell ein Zweipopulationen-Modell darstellt. Die beiden Hauptakteure

stellen dabei die exoelektrogenen/anodophilen sowie die acetoklastischen methanogenen Bakterien dar (Pinto et al. 2011), während heterotrophe und autotrophe Bakterien zunächst keine Berücksichtigung finden. Dabei leben Exoelektrogene und Methanogene in Koexistenz und konkurrieren um das zur Verfügung stehende Substrat (Molognoni et al. 2014). Zudem wird die Annahme verwendet, dass die Exoelektrogenen sessil im Biofilm der Anode zu finden sind, während sich die Methanogenen sowohl im Biofilm als auch suspendiert in der Flüssigphase akklimatisieren können. Das Modell berücksichtigt ferner die Präsenz von intrazellulären Mediatoren, in reduzierter und in oxidiert Form (NADH/NAD^+) mit konstanten Mediatorpool je Mikroorganismus, um den intrazellulären Ladungstransfermechanismus zu beschreiben. Der extrazelluläre Elektronentransportmechanismus von der Kohlenstoffquelle zur Anode erfolgt via Nanowires, d.h. elektrisch leitfähige Proteinfilamente oder direkten Kontakt mit der Oberfläche der Anode (Recio-Garrido et al. 2016). Während des Ladungstransportes interagieren die intrazellulären Mediatoren dementsprechend sowohl mit dem Stoffwechselweg als auch mit dem leitfähigen Filament (Mediatorreaktivierung).

Um eine schnelle numerische Lösung des Modells zu erreichen, sind ergänzend Annahmen in Anlehnung an Pinto et al. (2010) getroffen worden:

- die Annahme eines ideal durchmischten Reaktors
- keine Biofilmmodellierung, demzufolge wird der Substratgradient im Biofilm vernachlässigt
- für den kontinuierlichen Betrieb wird das Biofilmwachstum und -auswaschen über ein Zweiphasenmodell beschrieben
- Biomassewachstum und Substratabbau/-umwandlung werden durch eine multiplikative Monod-Kinetik für Exoelektrogene und Methanogene berücksichtigt
- pH-Effekte werden nicht betrachtet

Das Basismodell von Recio-Garrido et al. (2016) wird zur Beschreibung von kommunalem Abwasser um die folgenden Prozesse/Biomassefraktionen ergänzt:

- Der Prozess der Hydrolyse ergänzt als Oberflächensättigungsreaktion das Basismodell (Henze et al. 1997), was zusätzlich die Integration heterotropher Biomassefraktion bedingt
- Temperatureffekte werden zur Beschreibung der Abhängigkeit der Sauerstoffsättigungskonzentration berücksichtigt
- Integration der Sauerstoffdiffusion und -reduktion an der Kathodenoberfläche
- Die Prozesse der Stickstofffreisetzung/-inkorporation werden in das Basismodell integriert

Den Modellierungsphasen nach Rabe et al. (2008) entsprechend visualisiert das folgende konzeptionelle Modell die aufgeführten Prozesse des vorgestellten Modellansatzes.

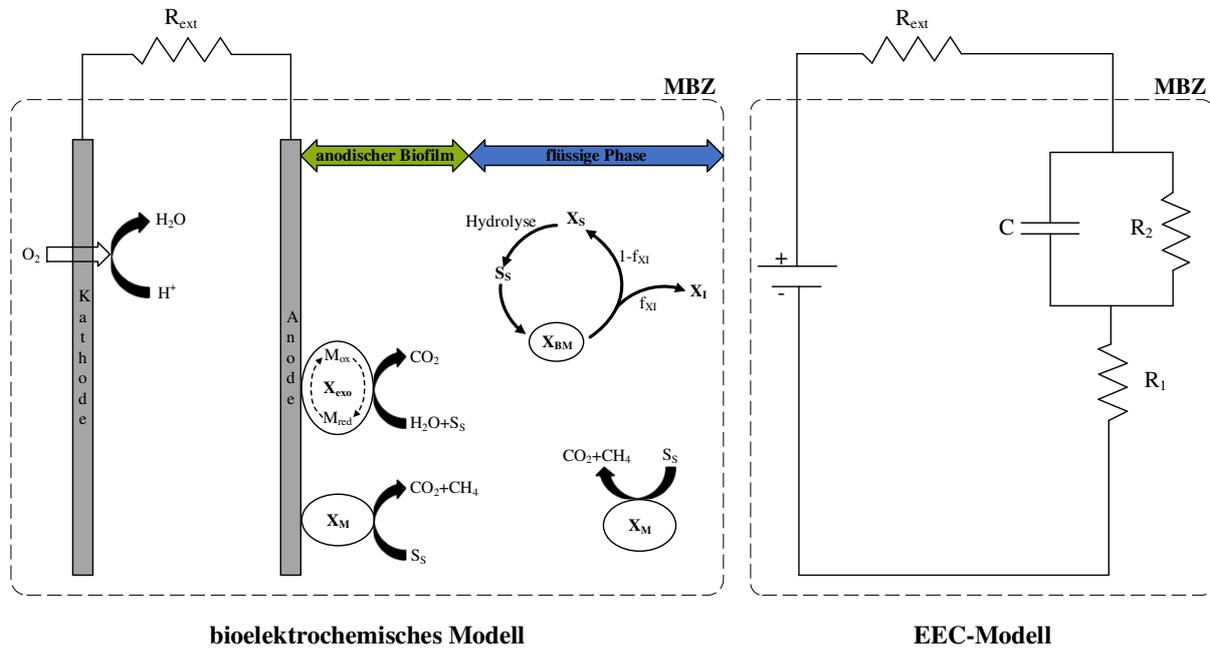


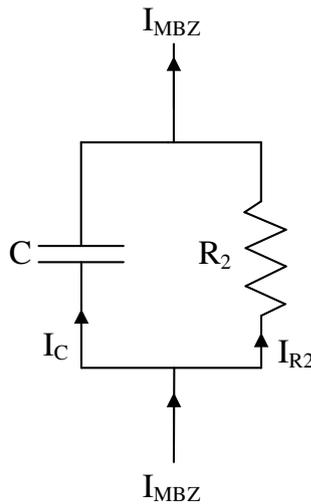
Abbildung 11: Auf Recio-Garrido et al. (2016) basierendes konzeptionelles Modell bestehend aus bioelektrochemischen Teilmodell und EEC-Teilmodell, wobei X_{exo} , X_M , X_H , M_{ox} , M_{red} , X_s , S_s bzw. f_{XI} die Exoelektrogenen, die acetoklastischen Methanogenen, die Heterotrophen, die oxidierte und reduzierte Mediatorform, den partikulären und gelösten CSB bzw. der Produktion der inerten partikulären Stofffraktion (X_I) und C , R_1 , R_2 die Zellkapazität, das ohmschen Überpotential und den Aktivierungswiderstand kennzeichnet

Um den elektrischen Aspekt der mikrobiellen Brennstoffzelle zu erfassen, wird versucht, die MBZ als äquivalenten Stromkreis zu abstrahieren. Somit können wichtige Kenngrößen, wie die Zellkapazität (C), die Leerlaufspannung (E_{OCV}) oder aber der interne Widerstand (R_{int}) ermittelt und die Zellspannung modelltechnisch abgebildet werden. Die Überpotentiale, wie die Aktivierungsverluste oder das ohmsche Überpotential lassen sich in dem Schaltbild als Widerstände verstehen. Dadurch ist es möglich, den internen Widerstand aufzuschlüsseln und den Aktivierungs- (R_2) und Ohm'schen Widerstand (R_1) vom gesamten internen Widerstand zu separieren. Auf diese Weise kann der interne Widerstand als Summe von Aktivierungs- und ohmschen Widerstand beschrieben werden.

$$R_{int} = R_1 + R_2 \quad (21)$$

Die interne Zellkapazität berücksichtigt die Akkumulation von Biomasse an den Elektroden und wird zusammen mit den Aktivierungsverlusten durch einen parallel geschalteten Widerstand/Kondensator-Stromkreis beschrieben.

Der Zusammenhang zwischen interner Kondensatorspannung (U_c), Kapazität, Stromstärke (I_{MBZ}) und dem Aktivierungswiderstand lässt sich durch die Kirchhoff'schen Regeln und das Ohm'sche Gesetz herleiten (siehe hierzu Abbildung 12).

**Herleitung**

$$(1) I_{MBZ} = I_C + I_{R2} \text{ (Kirchhoff'sche Regel)}$$

allgemein gilt:

$$(2) I = \frac{dq}{dt} = \frac{d(C \cdot U)}{dt} = C \cdot \frac{dU}{dt}$$

(2) eingesetzt in (1) und Anwendung des Ohm'schen Gesetzes liefert:

$$I_{MBZ} = C \cdot \frac{dU_C}{dt} + \frac{U_C}{R_2}$$

$$\Rightarrow \frac{dU_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot \left(I_{MBZ} - \frac{U_C}{R_2} \right)$$

Abbildung 12: Herleitung der Spannungsänderung am Widerstand/Kondensator-Schaltkreis

Die Spannung des Kondensatorstromkreises lässt sich folgendermaßen ausdrücken, wobei der Faktor 60 eine zeitliche Umrechnung von Sekunden in Minuten darstellt.

$$\frac{dU_C}{dt} = \frac{60}{C} \cdot \left(I_{MBZ} - \frac{U_C}{R_2} \right) \quad (22)$$

Die Konzentrationsverluste ($\eta_{conc.}$) werden durch die Nernst-Gleichung beschrieben. Andererseits ist anzumerken, dass aufgrund der geringen Stromstärke die Konzentrationsverluste verschwindend gering sind und die Gleichung nur der Vollständigkeit halber angegeben wird.

$$\eta_{conc.} = \frac{R \cdot (T + 273,15)}{m \cdot F} \cdot \log \left(\frac{M_{tot}}{M_{red}} \right) \quad (23)$$

mit:

$$M_{tot} = M_{red} + M_{ox}$$

Die elektrochemische Bilanz kann folgendermaßen ausgedrückt werden und beinhaltet sowohl die kathodischen als auch die anodischen Spannungsverluste.

$$I_{MBZ} = \frac{E_{OCV} - U_C - \eta_{conc.}}{R_{ext} + R_1} \cdot \frac{M_{red}}{M_{red} + \varepsilon} \quad (24)$$

Über das Ohm'sche Gesetz kann von der Stromstärke durch Multiplikation mit dem externen elektrischen Widerstand (R_{ext}) auf die Spannung der MBZ geschlossen werden.

$$U_{MBZ} = I_{MBZ} \cdot R_{ext} \quad (25)$$

Um die Modellgenauigkeit in der Zeit der Inokulationsphase zu gewährleisten bzw. zu verbessern und die Möglichkeit zeitlicher Schwankungen der zellinternen Parameter einzubeziehen, werden empirische Gleichungen genutzt, die den internen Widerstand, die Leerlaufspannung sowie die Zellkapazität über einen Steilheitsfaktor (K_r) mit der Konzentration der Exoelektrogenen in Verbindung bringen. Die benötigten minimalen und maximalen Werte

der Variablen können mit Hilfe der Pulsweitenmodulation nach Coronado et al. (2015) bestimmt werden, welche an dieser Stelle nicht weiter erläutert werden soll. Zudem schlagen Recio-Garrido et al. (2014) vor, die EEC-Variablen anhand eines Monod-Terms mit der Substratkonzentration in Beziehung zu setzen. Aus den Ergebnissen der zweimonatig durchgeführten Pulsweitenmodulation konstatierte sich ein Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit (LF) und dem Aktivierungswiderstand (R_2). Dieser wurde analog zur Substratkonzentration mit Hilfe eines Monod-Terms zur Beschreibung der Zellspannungs-Leitfähigkeits-Beziehung berücksichtigt. Zur Umsetzung wurden die Halbsättigungskonstante ξ_i bzw. K_{LF} verwendet.

$$R_1 = R_{min,1} + (R_{max} - R_{min,1}) \cdot e^{-K_r \cdot X_{exo}} \quad (26)$$

$$R_2 = R_{min,2} + (R_{max} - R_{min,2}) \cdot e^{-K_r \cdot \frac{S_S}{S_S + \xi_i} \cdot \frac{LF}{LF + K_{LF}} \cdot X_{exo}} \quad (27)$$

$$E_{OCV} = E_{OCV,min} + (E_{OCV,max} - E_{OCV,min}) \cdot e^{-\frac{1}{K_r \cdot \frac{S_S}{S_S + \xi_i} \cdot X_{exo}}} \quad (28)$$

$$C = C_{min} + (C_{max} - C_{min}) \cdot e^{-\frac{1}{K_r \cdot \frac{S_S}{S_S + \xi_i} \cdot X_{exo}}} \quad (29)$$

Das bioelektrochemische Teilmodell basiert mathematisch auf der allgemeinen Massenbilanz für einen idealen Rührkesselreaktor. Demzufolge wird die hydraulische- als auch die Stoffumwandlungskomponente modelltechnisch erfasst. Mathematisch wird die Stoffumwandlungskomponente häufig in Matrixschreibweise ausgedrückt, um Modelle zu vereinheitlichen, besser zu strukturieren und somit die Vergleichbarkeit unterschiedlicher Modelle zu vereinfachen. Die aufgestellte Matrix wird als Gujer-Matrix bzw. Petersen-Matrix, ergo auch als Gujer-Petersen-Matrix bezeichnet und beinhaltet die stöchiometrischen Koeffizienten sowie einen kinetischen Vektor (Brdjanovic 2015).

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (S_{i,in} - S_i) \pm \sum_j v_{ij} \cdot \rho_i \quad (30)$$

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot (X_{i,in} - X_i) \pm \sum_j v_{ij} \cdot \rho_i \quad (31)$$

mit:

S_i : gelöste Stofffraktion

X_i : partikuläre Stofffraktion

v_{ij} : stöchiometrischer Koeffizient der Stofffraktion i des Prozesses j

ρ_i : Prozessrate ρ der Stofffraktion i des Prozesses j

Tabelle 6: Gujer-Petersen-Matrix für die 255 L-MBZ

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

4 Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden die ausgewerteten Ergebnisse aus den Laborversuchen und aus den Versuchen mit dem 255 L MBZ-Prototyp dargestellt und kurz erläutert. Eine tiefergehende Auswertung und Interpretation der Erkenntnis vor dem Hintergrund des aktuellen Stands der Technik und Wissenschaft erfolgt anschließend in Kapitel 5.

4.1 Laborversuche

Ziel der Laborversuche, welche in dieser Erweiterungsphase des Forschungsauftrages durchgeführt wurden, war es nicht, wie noch in der letzten Phase primär die Optimierung der MBZ-Konfiguration zu testen, sondern Fragestellungen, die sich aus dem Betrieb des 45 L MBZ-Systems bzw. sich für den Betrieb des 255 L Prototyps ergeben haben, genauer zu untersuchen. Hierzu wurden insgesamt vier unterschiedliche Versuchsreihen durchgeführt, um zum einen die MBZ-Ausgangsspannung zu steigern/nutzbar zu machen und zum anderen den Einfluss von freiem Ammoniak auf die Stromproduktion in MBZ zu untersuchen. Die dritte Versuchsreihe befasste sich mit der Untersuchung der Leistungsfähigkeit der neuen SS/AC-Kathoden, welche im 255 L Prototyp eingesetzt wurden, um diese den bereits getesteten Kathoden zu vergleichen. Abschließend zielte die letzte Versuchsreihe darauf ab, den möglichen Einfluss eines Separators auf die Leistungsausbeuten der MBZ zu analysieren.

4.1.1 Versuche zur Spannungssteigerung

In der nachfolgenden Abbildung sind die Ergebnisse der Steigerung der Ausgangsspannung mit Hilfe des vorgestellten Aufwärtswandler dargestellt. Dabei konnte die Ausgangsspannung nahezu konstant auf einem Niveau von $2,52 \pm 0,05$ V gehalten werden. Die von der MBZ generierte Spannung lag im Mittel bei $0,11 \pm 0,03$ V und übersteigt somit die geforderte minimale Eingangsspannung von 0,1 V. Werden die Stromstärken vor und nach dem Aufwärtswandler verglichen, zeigt sich, dass die Stromstärke vor dem Aufwärtswandler fortlaufend von 18 auf 7 mA abfällt, wohingegen nach dem Aufwärtswandler eine Stromstärke von ~ 4 mA vorliegt. Die ausgeprägten Fluktuationen der Spannung sowie der Stromstärke (in Abbildung 13 nur für den geschlossenen Stromkreis dargestellt) vor dem Aufwärtswandler können auf das automatisierte MPPT zurückgeführt werden. Hierbei tastet der bq25504EVM-674 periodisch die Leerlauf-Eingangsspannung ab, indem der Aufwärtswandler vom elektrischen Stromkreis entkoppelt wird. Durch das Entkoppeln resultiert ein unendlich großer Widerstand, der gemäß dem Ohm'schen Gesetz den Stromfluss unterbindet, wodurch die maximal mögliche Spannung der MBZ erzielt wird und die Spannungsfluktuationen zu erklären sind.

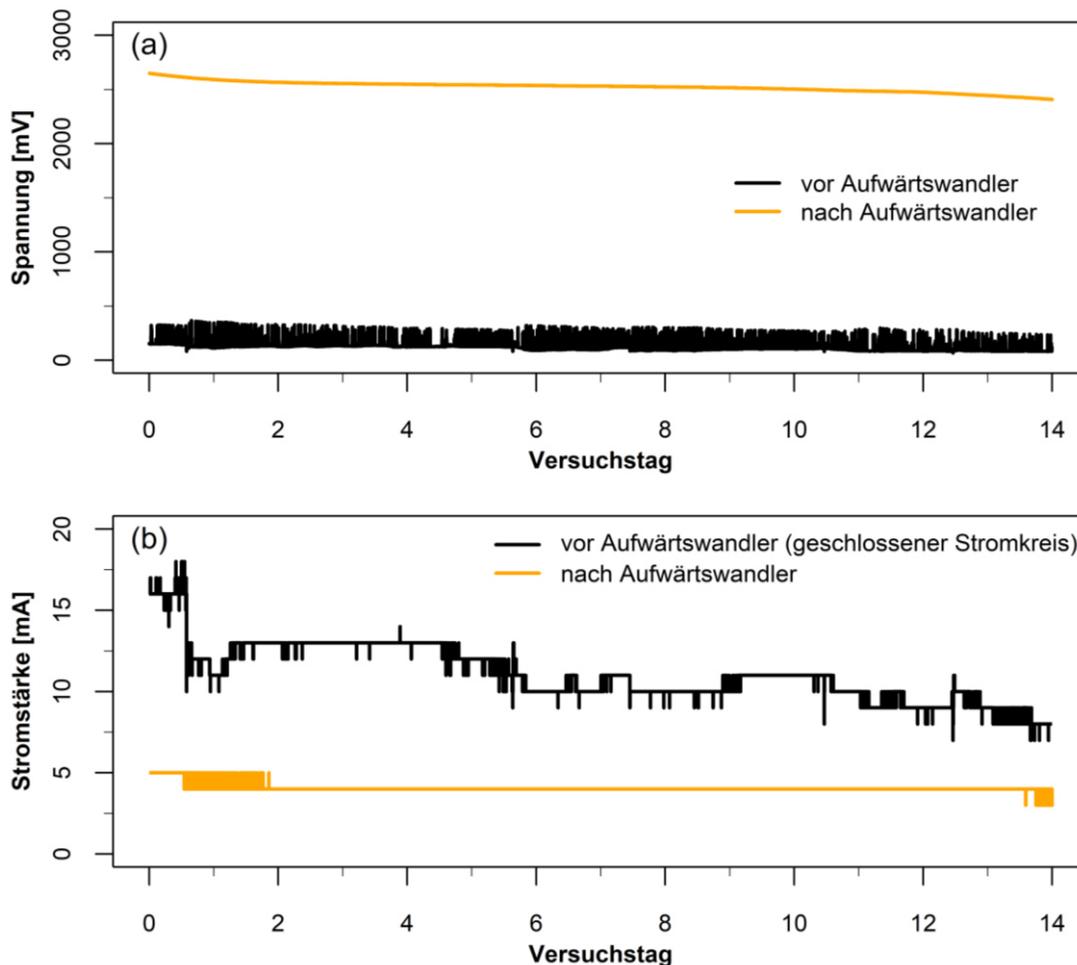


Abbildung 13: Gemessene Spannung (a) und Stromstärke (b) vor und nach dem Aufwärtswandler

4.1.2 Versuche zur Ammoniak-Hemmung

Um zu verifizieren, ob der in Phase 2 dieses Forschungsauftrages festgestellte Leistungseinbruch des 45 L MBZ-Systems beim Betrieb mit dem Überstandswasser des VVE tatsächlich durch erhöhte Konzentrationen an freiem Ammoniak ausgelöst worden ist, wurde eine Testreihe im Labormaßstab unter definierten Bedingungen durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob sich ein derartiger Leistungsabfall unter erhöhten FA-Konzentrationen reproduzieren lässt. Aus diesem Grund wurden sechs 300 mL MBZ mit Substraten betrieben, die unterschiedlichen Konzentrationen an Ammonium, und somit auch an freiem Ammoniak enthielten. Der Einfachheit halber werden die MBZ, welche erhöhten FA-Konzentrationen ausgesetzt waren, im Folgenden als FA-MBZ bezeichnet. Die Analyseergebnisse der in Tabelle 4 aufgelisteten unterschiedlichen Ansätze dieser Versuchsreihe werden folgend in Tabelle 7 dargestellt. Um die auf der KA Bottrop der Emschergenossenschaft beobachteten Ergebnisse besser mit den kleinen Zellen im Labormaßstab vergleichen zu können, bzw. um die Ergebnisse allgemein für andere MBZ-Studien zugänglicher zu machen, wurden die Ammoniumkonzentrationen noch als anodenspezifische Flächenbelastung umgerechnet. Aus dem gleichen Grund wurden bei den kleinen Zellen im Labormaßstab auch die mittleren Leis-

tungsdichten, die während der einzelnen Zyklen erzielt wurden ausgewertet (vgl. Hiegemann et al. 2015b), da dies bei dem 45 L MBZ-System ebenfalls so gehandhabt wurde.

Tabelle 7: Analyseergebnisse der verschiedenen Ansätze zur Ammoniak-Hemmung im Labormaßstab

Ansatz	Leitfähigkeit [mS/cm]	NH₄⁺-N [mg/L]	Flächenbelastung [g NH₄-N/(m²_{An}*d)]	NH₃-N [mg/L]
Kontrolle	4,77 ± 0,03	24 ± 1	0,57 ± 0,04	1,0 ± 0,1
NaCl	22,05 ± 0,07	19 ± 3	0,46 ± 0,08	0,8 ± 0,2
55 mg/L FA	15,10 ± 0,28	1149 ± 96	27,57 ± 2,45	47,9 ± 2,6
70 mg/L FA	17,94 ± 0,33	1517 ± 159	36,34 ± 3,51	64,1 ± 7,5
85 mg/L FA	20,45 ± 0,37	1682 ± 78	40,55 ± 1,85	70,8 ± 3,1
100 mg/L FA	24,02 ± 0,60	2260 ± 192	54,50 ± 4,56	94,5 ± 12,1

Der Verlauf dieser mittleren Leistungsdichten der einzelnen MBZ mit unterschiedlichen FA-Konzentrationen ist in Abbildung 14 dargestellt. Dieser Verlauf, besonders derer, die FA-Konzentrationen von > 64 mg/L ausgesetzt wurden, ähnelt denen des 45 L MBZ-Systems nach der Stoßbelastung mit ammoniumhaltigem Filtrat aus der Schlammwässerung (Hiegemann et al. 2018). Alle Zellen, inklusive der Kontrollen, weisen über die Zeit abfallende Leistungsdichten auf. Der Abfall der Leistung der FA-MBZ ist jedoch steiler als der der Kontrollen und nimmt mit steigender FA-Konzentration zu. Im Vergleich zum 45 L MBZ-System liegt die FA-Konzentration, welche unmittelbar einen signifikanten Einfluss auf die Leistungsabgabe der MBZ hat etwas höher zwischen 64 und 71 mg/L, was einer Ammonium-Flächenbelastung von 36 - 41 g NH₄-N/(m²_{An}*d) entspricht. In Bottrop wurde die Leistungsabgabe des MBZ Systems bereits bei FA-Konzentrationen zwischen 35 und 60 mg/L (im Mittel 47 ± 9 mg/L), was einer mittleren Ammonium-Flächenbelastung von 33 ± 1 g NH₄-N/(m²_{An}*d) entspricht, signifikant gehemmt.

Ähnlich wie die Leistungsdichten verhielten sich auch die CSB-Elimination, die Coulomb'sche Effizienz und die Energierückgewinnung, welche im Balkendiagramm in Abbildung 15 abgebildet ist. Die linken Balken repräsentieren jeweils den Wert, der im ersten Zyklus ermittelt wurde und der rechte Balken entspricht den Werten des letzten (24.) Zyklus. Während alle Werte der Kontrolle und der NaCl-Kontrolle identisch im ersten und letzten Zyklus sind, ist eine zunehmende Differenz zwischen Start- und End-Werten mit steigender FA-Konzentration zu erkennen. Auffällig ist, dass die 48 mg/L und 64 mg/L FA-MBZ am Anfang und am Ende der Versuchsreihe ähnliche Leistungsdichten (siehe Abbildung 14 und Abbildung 16, oben) und höhere CE und NER-Werte (siehe Abbildung 15) aufwiesen wie die Kontrollen. Auf die genauen Hintergründe wird in Kapitel 5 eingegangen. Bei der 71 und 95 mg/L FA-MBZ ist der Abfall der Leistungsdichte, als auch der CE und NER signifikant er-

kennbar. Jedoch wurde bei beiden Zellen auch am Ende der Versuchsreihe noch eine CSB-Elimination von > 50 % festgestellt.

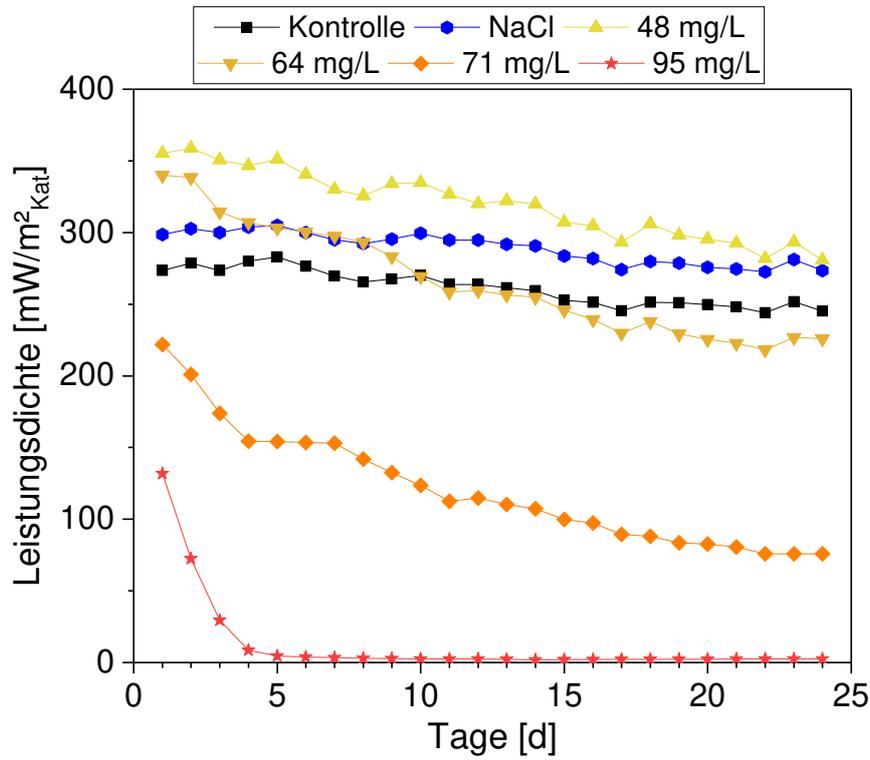


Abbildung 14: Verlauf der mittleren Leistungsdichten der 300 mL MBZ bei unterschiedlichen FA-Konzentrationen

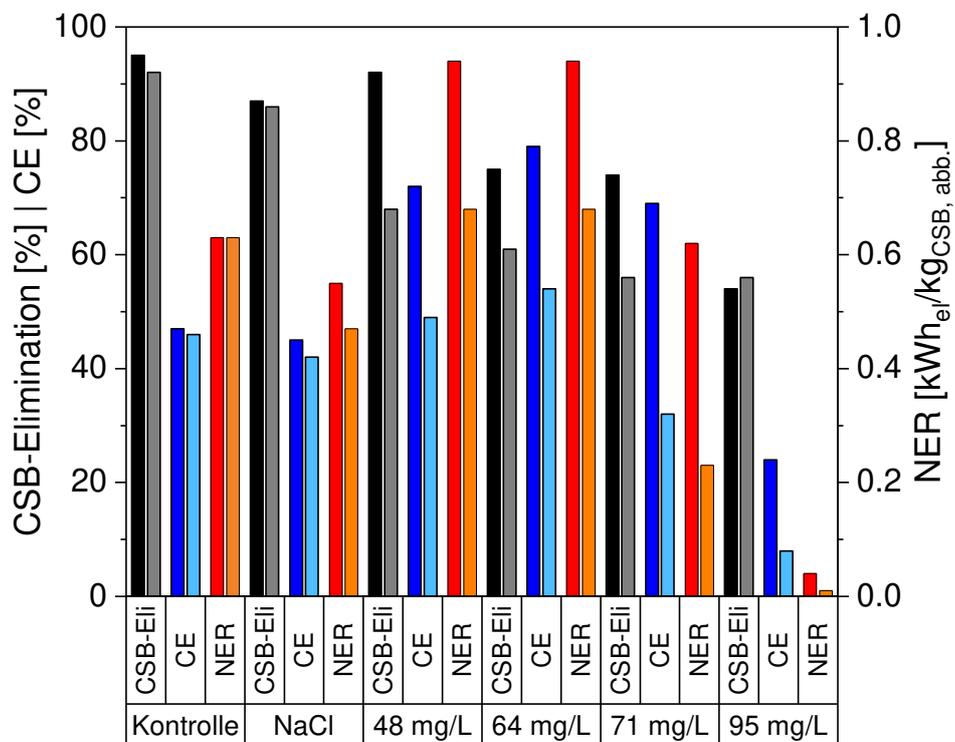


Abbildung 15: Vergleich der CSB-Elimination, Coulomb'schen Effizienz und der Energierückgewinnung im ersten (linker Balken) und im letzten (24.) Zyklus (rechter Balken) der Versuche zur Ammoniak-Hemmung

Wie auch in Abbildung 14 erkennbar, zeigte die 48 mg/L FA-MBZ auch bei der Polarisation, welche nah der 24-tägigen Versuchsreihe durchgeführt wurde eine höhere Leistungsdichte, als die Kontrolle und die Salzkontrolle (Abbildung 16, oben). Ebenfalls analog zum Verlauf der Leistungsdichten während der Versuchsreihe, fallen die Leistungsdichten während der Polarisation mit steigender FA-Konzentration ab.

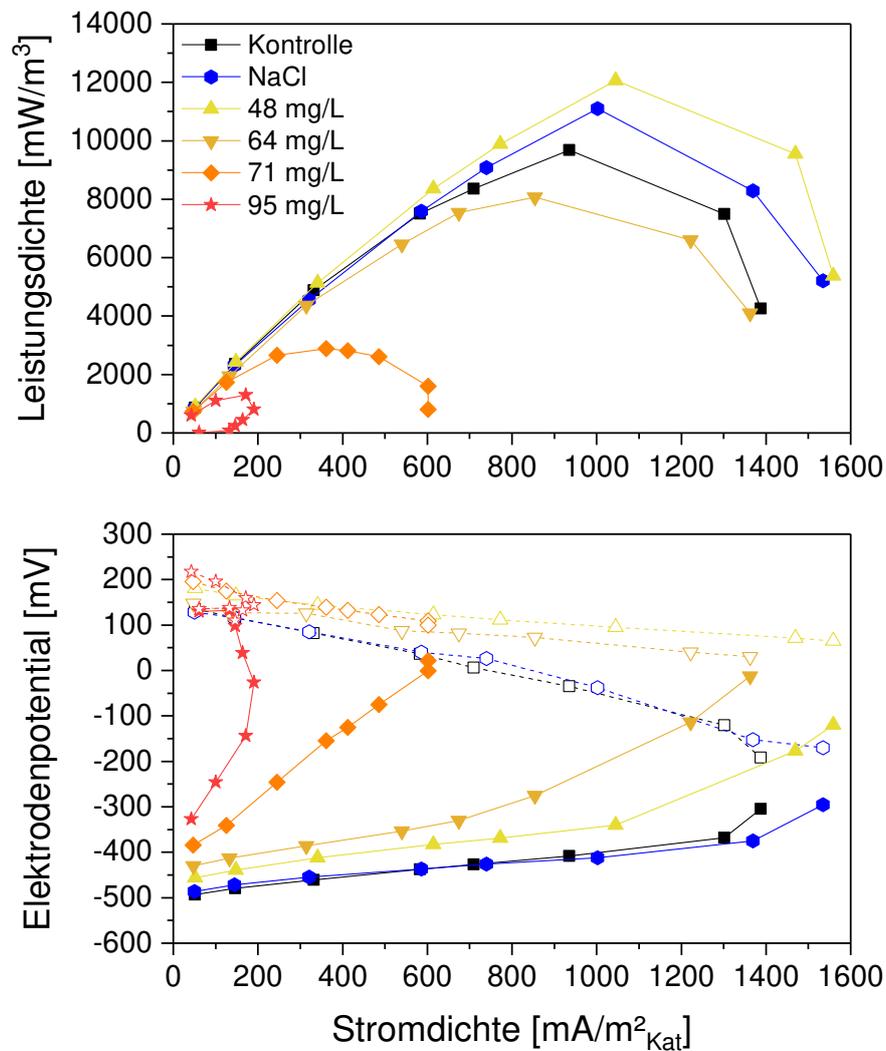


Abbildung 16: Leistungskurven (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) während der Polarisation nach der Versuchsreihe zur Ammoniak-Hemmung. Die gestrichelten Linien in der unteren Abbildung repräsentieren die Kathoden- und die durchgezogenen Linien die Anoden-Potentiale der unterschiedlichen MBZ

Wenn man die Elektrodenpotentiale im unteren Graph von Abbildung 16 betrachtet, fällt auf, dass die Kathodenpotentiale aller FA-MBZ deutlich über denen der Kontrolle und Salzkontrolle liegen. Weiterhin scheint der Abfall des Kathodenpotentials bei steigender Stromdichte flacher zu verlaufen, als bei den beiden Kontrollen. Anders sieht es jedoch bei den Anoden-Potentiale aus. Gegenüber den Kontrollen zeigt sich hier ein deutlicher Anstieg der Steigung der Potentiale bei steigender FA-Konzentration.

4.1.3 Untersuchung der VitoCORE® SS/AC-Kathoden

Um die Leistungsfähigkeit der beim 255 L MBZ-Prototyp eingesetzten großen SS/AC-Kathoden mit denen bereits in Phase 2 dieses Forschungsauftrages untersuchten Kathoden (Hiegemann et al. 2016a) besser vergleichen zu können, wurden die VitoCORE®-Kathoden im Labormaßstab in einer eigenen Versuchsreihe getestet. Um den internen Systemwiderstand der Zellen mit den neuen Kathoden zu bestimmen, wurde nach der Inokulation eine erste Polarisation durchgeführt. Die Ergebnisse der Vito-Kathoden sind in Abbildung 17 rot dargestellt.

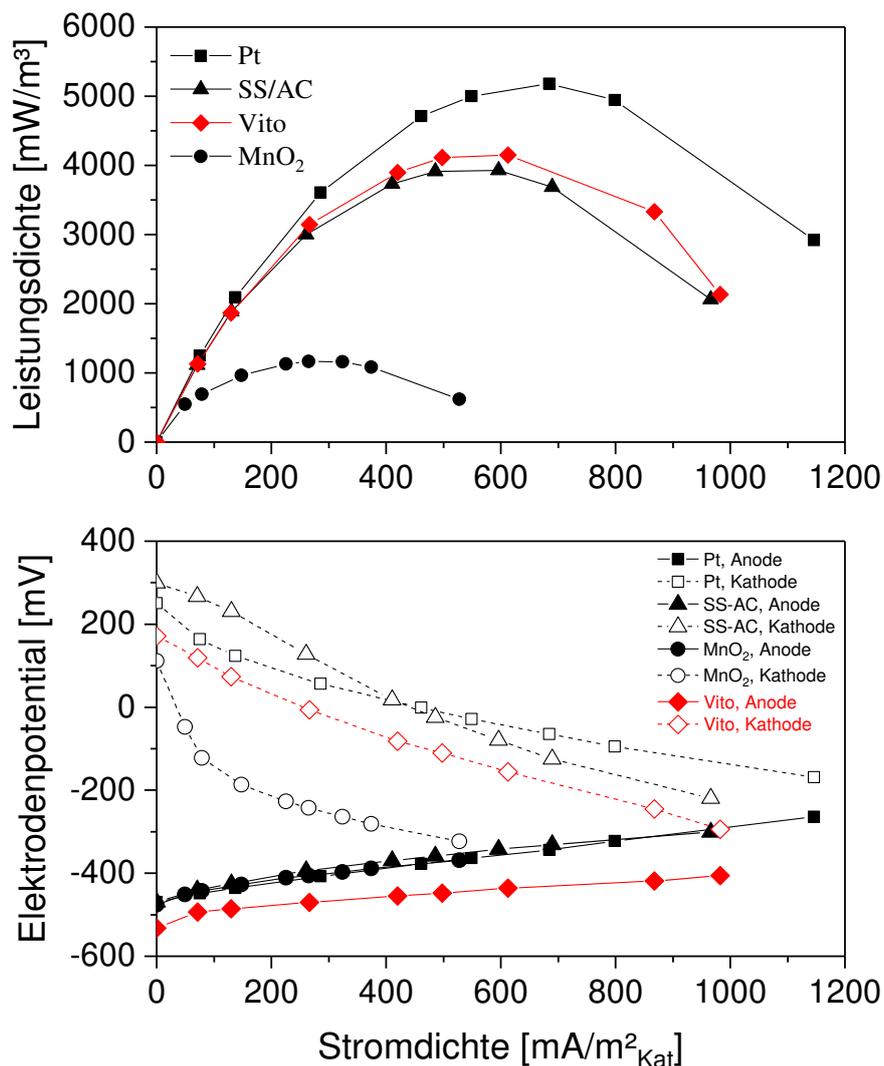


Abbildung 17: Leistungskurve (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den unterschiedlichen Kathoden.

Wie im oberen Graph von Abbildung 17 zu erkennen ist, liegt die maximal erreichte Leistungsdichte mit 4.150 mW/m³ zwischen den Leistungsdichten von Platin und der selbst hergestellten SS/AC-Kathoden. Dieser sogenannte Maximum Power Point (MPP) wurde bei einem externen Widerstand von 50 Ω festgestellt, was niedriger ist, als bei den anderen verwend-

ten Kathoden, wo der MPP bei 75 – 150 Ω lag (Hiegemann et al. 2016a). Das Kathodenpotential liegt etwas unterhalb von Platin und den SS/AC-Kathoden, der Abfall der Steigung liegt jedoch wieder zwischen Platin und SS/AC (Abbildung 17, unten). Das Anodenpotential ist etwas negativer als die anderen Anodenpotentiale.

Die mittleren Leistungsdichten der Vito-Kathoden, die in der im Anschluss an die Polarisation durchgeführte Versuchsreihe erzielt wurden, sind in Abbildung 18 dargestellt. Der externe Widerstand wurde, obwohl der MPP bei 50 Ω festgestellt worden ist, auf 100 Ω eingestellt, um eine bessere Vergleichbarkeit zu den anderen Kathoden herzustellen.

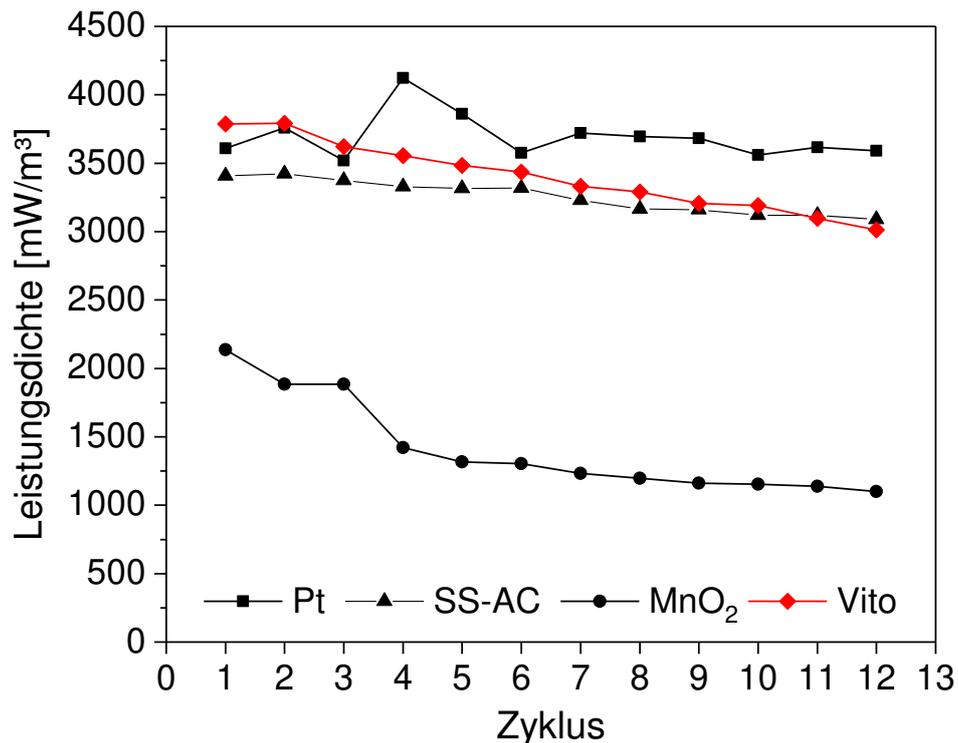


Abbildung 18: Mittlere Leistungsdichten der Vito-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden

Ähnlich wie bei der Polarisation liegen die erzielten Leistungsdichten auch hier zwischen denen von Platin und den selbst hergestellten SS/AC-Kathoden. Und auch bezüglich CSB-Elimination und Energierückgewinnung liefern die MBZ, welche mit den VitoCORE®-Kathoden ausgestattet sind, Ergebnisse, die sich zwischen denen der Platin- und SS/AC-Kathoden befinden (siehe Tabelle 8). Da bei der in Abbildung 18 dargestellten Versuchsreihe mit den Vito-Kathoden ein externer Widerstand von 100 Ω eingestellt wurde, welcher nicht dem systeminternen Widerstand von 50 Ω entspricht, wurde an Tag 13, 14 und 15 erneut eine Polarisation durchgeführt. Der hierbei ermittelte systeminterne Widerstand von $55 \pm 8 \Omega$ lag etwas höher, als bei der ersten Polarisation.

Tabelle 8: Nährstoffelimination und Energierückgewinnung der VitoCORE®-Kathoden im Vergleich mit den anderen Kathoden

Katalysator:	MnO₂	SS/AC	Vito	Pt
CSB_{zu} [mg/L]	588	593	545	560
CSB_{Eli} [%]	64,5	78,0	77,8	69,3
Mittlere LD [mW/m³]	1.387	3.254	3.331	3.707
CE [%]	11,2	13,8	15,3	18,6
NER_{CSB} [kWh_{el}/kg_{CSB,abb}]	0,08	0,15	0,16	0,22

Die externen Widerstände der sechs MBZ wurden im Anschluss auf diesen Wert eingestellt, um zu untersuchen, ob diese Anpassung einen positiven Einfluss auf die erzielbaren Leistungsdichten hat, jedoch konnte in neun folgenden Zyklen keine Verbesserung der Leistung festgestellt werden.

4.1.4 Einfluss eines Glasfaserseparators auf die Leistungsausbeuten

Um abschätzen zu können, inwiefern der Glasfaserseparator, welcher im 255 L MBZ-Prototyp eingesetzt wurde, Einfluss auf die Leistungsabgabe bzw. den systeminternen Widerstand haben wird, wurde eine letzte Versuchsreihe im Labormaßstab durchgeführt. Hierbei wurden drei MBZ als Doppelkathoden ohne und drei MBZ als Doppelkathoden mit GF-Separator bestückt.

Nach der Inokulation wurde zunächst wieder eine Polarisation durchgeführt, um die maximalen Leistungsdichten und internen Systemwiderstände der unterschiedlichen Konfigurationen zu bestimmen. Die Leistungskurven und die Elektrodenpotentiale der beiden Konfigurationen sind in Abbildung 19 dargestellt. Wie in beiden Graphen zu erkennen ist, gibt es nach der Inokulation keinen Einfluss des Separators auf die erzielbaren Leistungsdichten oder auf die Anoden- oder Kathodenreaktion. Die internen Widerstände lassen sich im Mittel zu 85 Ω für die MBZ ohne GF-Separator und zu 95 Ω für die MBZ mit GF-Separator berechnen, was einem Unterschied von etwa 12 % entspricht. Jedoch muss dazu gesagt werden, dass bei dieser Polarisation keine Widerstände < 50 Ω getestet werden konnten, da die Widerstandskaskaden defekt waren.

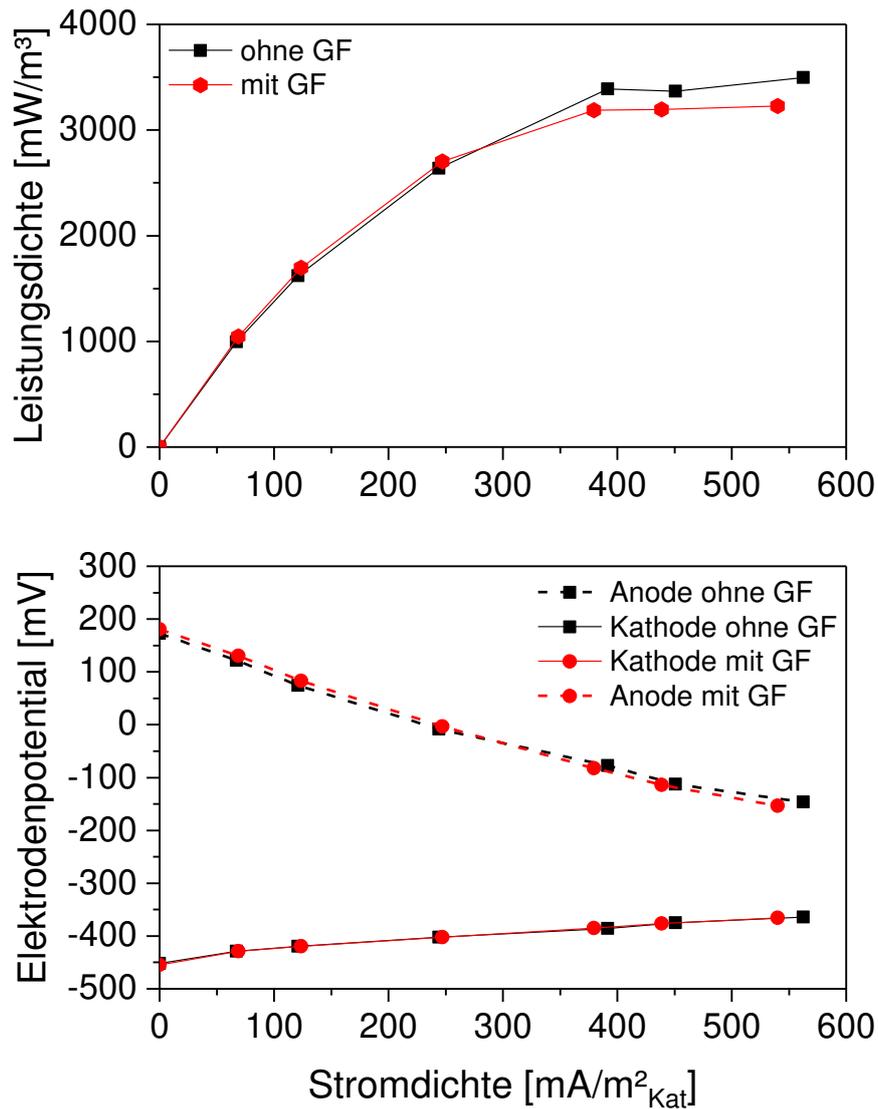


Abbildung 19: Leistungskurven und Elektrodenpotentiale der MBZ mit und ohne GF-Separator während der Polarisation vor der Versuchsreihe

Die auf die erste Polarisation folgende 14 tägige Versuchsreihe wurde bei einem externen Widerstand von 50Ω durchgeführt. Die mittleren Leistungsdichten, die mit den MBZ ohne und mit GF-Separator erzielt wurden, sind in Abbildung 20 visualisiert. Auch hier ist kein Einfluss des GF-Separators zu erkennen. Wie auch in den Versuchsreihen zuvor, wurden die Zu- und Abläufe der Zellen ebenfalls auf den CSB-Gehalt untersucht, um somit Rückschlüsse auf die Nährstoff-Elimination und die Energierückgewinnung zu bekommen. Die gemessenen Mittelwerte der MBZ mit und ohne GF-Separator sind in Tabelle 9 aufgelistet. Auch anhand dieser Werte lässt sich kein Unterschied zwischen den MBZ mit und ohne Separator feststellen.

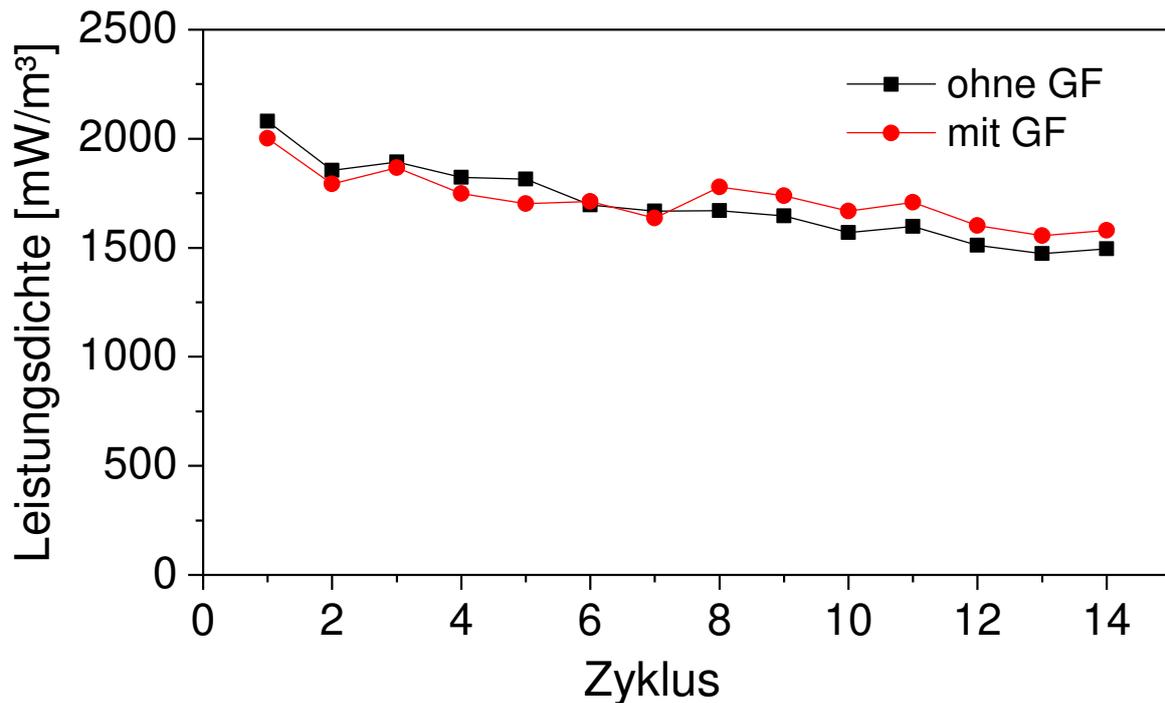


Abbildung 20: Mittlere Leistungsdichten der MBZ mit und ohne GF-Separator

Tabelle 9: CSB-Elimination, mittlere Leistungsdichten und Energierückgewinnung der MBZ mit und ohne GF-Separator

Parameter	Ohne GF	Mit GF
CSB _{zu} [mg/L]	521	521
CSB _{Eli} [%]	66,1	63,2
Mittlere LD _{Vol} [mW/m³]	1.701	1.716
CE [%]	16,8	17,6
NER _{CSB} [kWh _{el} /kg _{CSB,abb}]	0,092	0,096

4.2 255 L MBZ-Prototyp

Ziel der Versuche mit dem 255 L MBZ-Prototyp war es zunächst, alle abiotischen Parameter zu bestimmen, welche für die folgenden Versuche auf der KA Bottrop (Emschergenossenschaft) unter praktischen Bedingungen von Relevanz sein können. Hierzu zählten die Tracer-Versuche zur Bestimmung des Strömungsregimes, die Belüftungsversuche zur Bestimmung der Sauerstoffdiffusionsrate und die Belüftungsversuche unter Stromzugabe zur Bestimmung der ORR-Rate. Im Anschluss an diese Versuche, welche allesamt noch auf der VSÖ durchgeführt worden sind, wurde der Prototyp auf der KA Bottrop installiert, inokuliert und mit den eigentlichen Versuchseinstellungen begonnen.

4.2.1 Tracer-Versuche

Es wurden insgesamt vier unabhängige Tracer-Versuche durchgeführt. Zu Beginn ein Versuch, bei dem die Strömungspumpen ausgeschaltet waren und im Anschluss drei Versuche, bei dem die Strömungspumpen auf niedrigster Stufe (10 %) eingeschaltet waren. Die Ergebnisse der praktischen Versuche, sowie der theoretische Konzentrationsverlauf in einem idealen Rührkesselreaktor durch den 255 L MBZ-Prototyp sind in Abbildung 21 gezeigt.

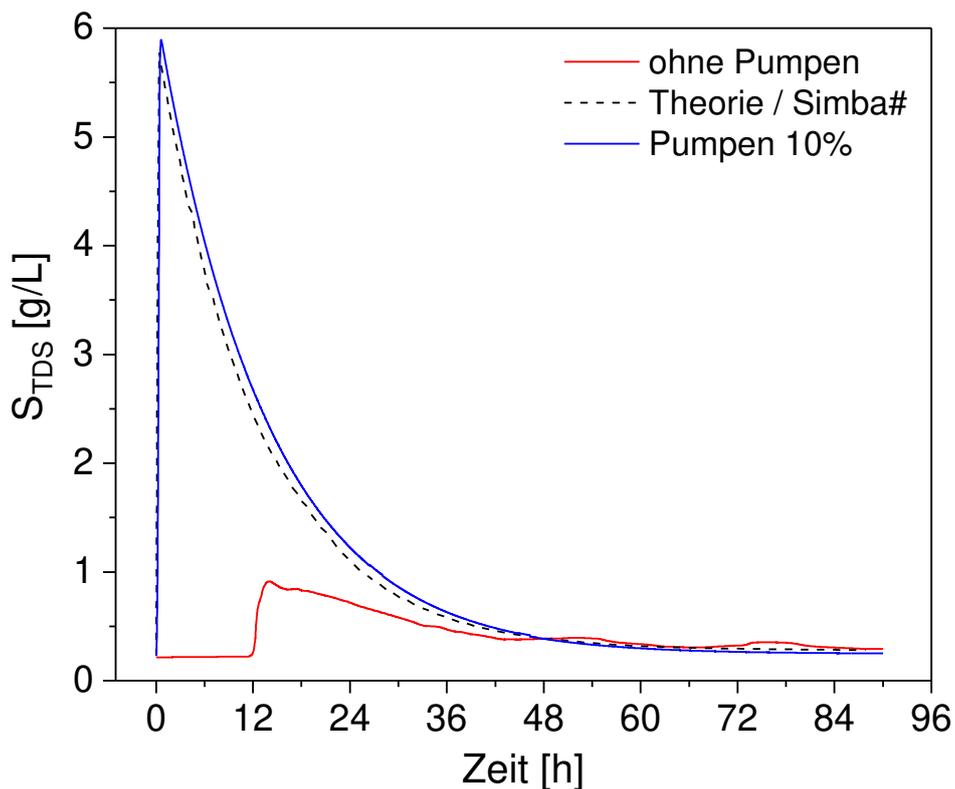


Abbildung 21: Gemessener und theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf während der Tracer-Versuche mit und ohne Strömungspumpen

Man kann gut erkennen, dass ohne Strömungspumpen nicht einmal ansatzweise die zugegebene Menge an Salz (die Fläche unterhalb der Kurve) im Ablauf des Prototyps wiedergefunden wurde. Der in blau dargestellte Mittelwert der drei Versuche mit eingeschalteten Strömungspumpen hingegen bildet fast deckungsgleich den theoretisch berechneten Konzentrationsverlauf eines ideal durchmischten Rührkesselreaktors wieder. Da Anordnung und Leistung der Pumpen also ausreichend für eine vollständige Durchmischung waren wurde auf weitere Tracer-Versuche mit höheren Pumpenleistungen verzichtet. Alle folgenden Versuche zur Parameterbestimmung wurden in dieser Konfiguration durchgeführt.

4.2.2 Bestimmung der Sauerstoffdiffusionsrate

Die Versuche zur Bestimmung des Belüftungskoeffizienten $K_{L,A}$ über die entsprechende Sauerstoffdiffusionsrate durch die Kathoden wurden ebenfalls in drei unabhängigen Ansätzen durchgeführt. Der Mittelwert der gelösten Sauerstoffkonzentration dieser drei Versuche ist in Abbildung 22 visualisiert.

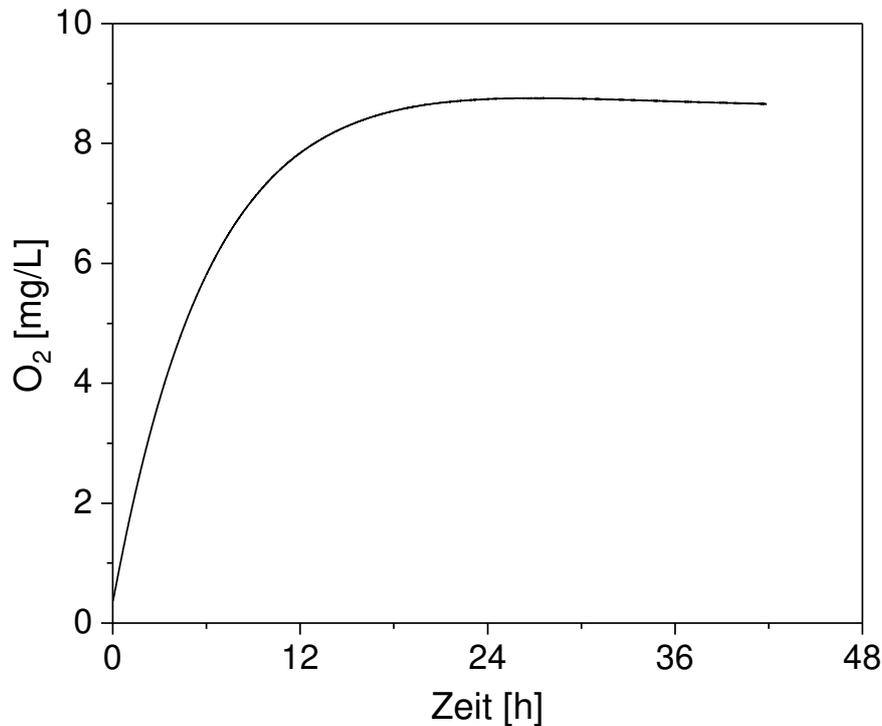


Abbildung 22: Mittelwert der gelösten Sauerstoffkonzentration ($n = 6$) während der drei Wiederbelüftungsversuche

Wie bereits in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschrieben, kann dieser Sauerstoffeintrag durch die Kathoden mit Hilfe von Gleichung (3) beschrieben werden. Der linearisierte Verlauf des Sauerstoffeintrages, sowie die letztendlich resultierende Auswertung und Bestimmung des Belüftungskoeffizienten sind in Abbildung 23 aufgezeigt. Da nach 24 Stunden bereits die Sauerstoffsättigungskonzentration erreicht worden ist und die Sauerstoffkonzentration keine Steigung mehr aufweist (siehe Abbildung 22), flacht auch die linearisierte Form der Gleichung ab diesem Punkt ab. Da sich der Belüftungskoeffizient laut Gleichung (6) aus der Steigung der in Abbildung 23 dargestellten Geraden ergibt, wurde für die lineare Anpassung auch nur der Zeitraum bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration, also bis etwa 24 Stunden herangezogen (Abbildung 23, links). Die Geradengleichung weist eine Steigung von $0,15 \text{ 1/h}$ auf, was dem Belüftungskoeffizienten $K_{L,A}$ entspricht. Um zu verifizieren, ob der so ermittelte Koeffizient den tatsächlich gemessenen Sauerstoffeintrag auch ausreichend repräsentativ widerspiegelt, wurde der Sauerstoffeintrag anhand von Gleichung (7) noch einmal nachgerechnet. Der Vergleich zwischen den gemessenen und nachgerechneten Konzentrationen ist

in Abbildung 24 dargestellt. Wie gut zu erkennen ist, bildet der experimentell bestimmte Belüftungskoeffizient den Sauerstoffeintrag fast deckungsgleich wieder.

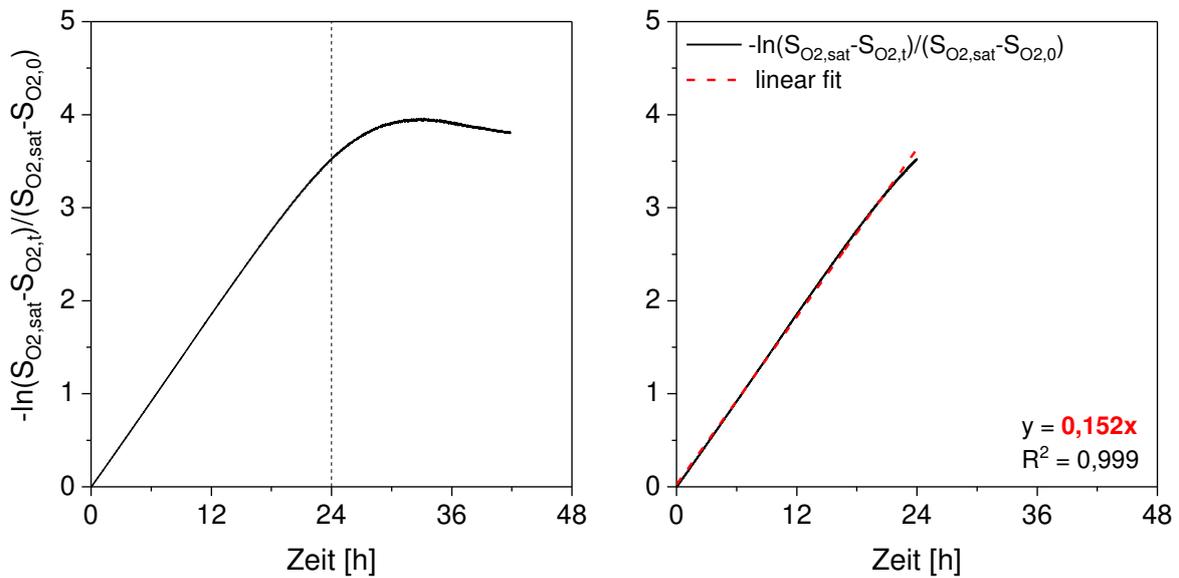


Abbildung 23: Linearisierter Sauerstoffanstieg (links) und Bestimmung des $K_{L,A}$ -Wertes aus der Steigung der Geraden (rechts)

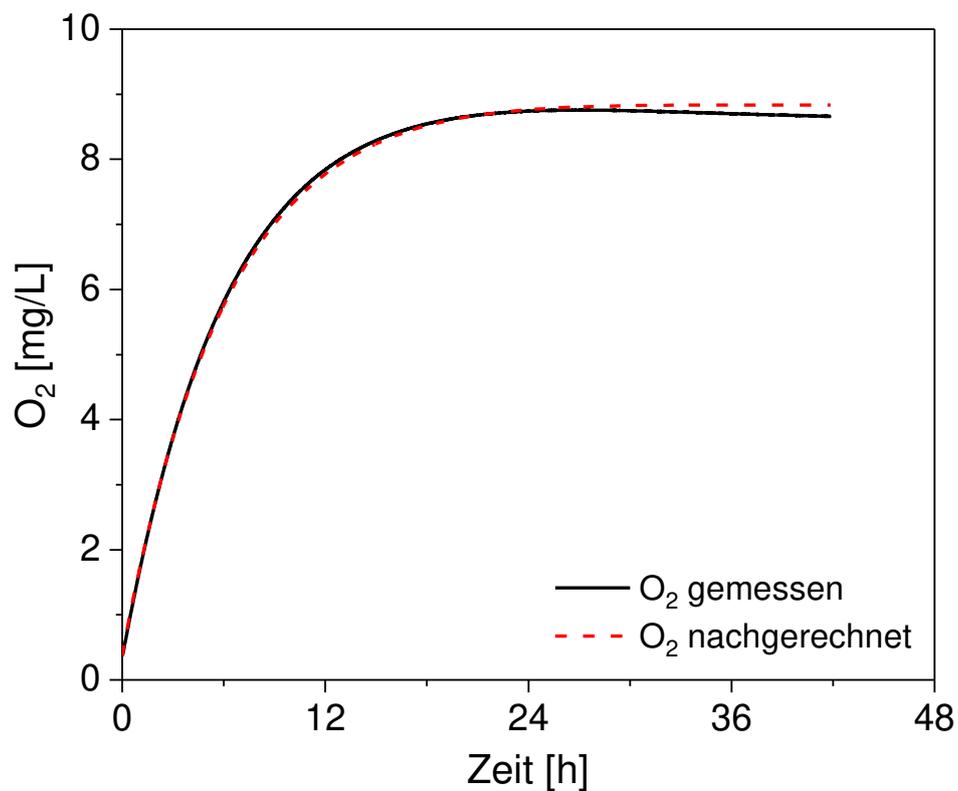


Abbildung 24: Gemessene und mit Hilfe des experimentell ermittelten $K_{L,A}$ -Wertes nachgerechnete Sauerstoffkonzentration

Da die Angabe vom $K_{L,A}$ -Wert in 1/h unüblich ist, wurde dieser zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Prozessen in der Abwasserbehandlung in die gängigen Einheiten als auch in den K_L -Wert umgerechnet und zusammen mit dem tatsächlich gemessenen Sauerstoff-Flux in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Experimentell gemessener Sauerstoff-Flux durch die Kathoden in den 255 L MBZ-Prototyp und ermittelte Belüftungskoeffizienten

	O₂-Flux [g/(m ² *d)]	K_{L,A} [1/s]	K_{L,A} [1/d]	K_L [cm/s]	K_L [m/d]
Mittelwert	2,95	4,18*10 ⁻⁵	3,61	1,03*10 ⁻³	0,89
SD	± 0,01	± 5,50*10 ⁻⁷	± 0,05	± 1,35*10 ⁻⁵	± 0,01
SD-%	± 0,35 %		± 1,32 %		

4.2.3 Bestimmung der Sauerstoffreduktionsrate (ORR)

Der letzte abiotische Parameter, der für die späteren Versuche auf der KA Bottrop bzw. für die Interpretation der Ergebnisse von Relevanz sein könnte war die ORR-Kapazität der Kathode, also wie gut das Material in der Lage ist, die Sauerstoffreduktion zu katalysieren. Hierzu wurden, wie weiter oben in Kapitel 3.2.4 beschrieben, Sauerstoffdiffusionsversuche durchgeführt, bei dem die Kathoden von definierten Strömen durchflossen wurden. Laut Gleichung (8) führt dies theoretisch dazu, dass die Sauerstoff-Konzentration, welche sich im Reaktor konstant einstellt, aufgrund der ORR mit steigender Stromstärke abnimmt und sich somit deutlich von der Sättigungskonzentration unterscheidet.

Die ansteigenden Sauerstoffkonzentrationen bei unterschiedlichen Stromstärken sind in Abbildung 25 aufgezeigt. Wie erwartet, liegt die sich im Reaktor einstellende Konzentration an gelöstem Sauerstoff mit steigender Stromstärke weiter unter der Sättigungskonzentration, die sich einstellen würde, wenn die Kathoden nicht von einem Strom durchflossen wären. Je größer der Stromfluss, desto niedriger die sich einstellende Sauerstoffkonzentration. Diese (annähernd) konstante Sauerstoffkonzentration kann nun in Gleichung (9) eingesetzt werden, um letztendlich die ORR-Rate zu bestimmen. Die beobachteten Sauerstoff-Einträge als auch die berechneten Reduktionsraten bei den unterschiedlichen Stromstärken sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Wenn man diese ORR-Raten nun gegen die resultierende Stromdichte auf der Kathode aufträgt, wie in Abbildung 26 gezeigt, dann fällt auf, dass die Sauerstoffreduktion bis zu einer Stromdichte von etwa 0,75 A/m² linear ansteigt und erst bei noch höheren Strömen abflacht. Die maximale ORR-Leistung der Kathode wurde somit bei diesen Versuchen noch nicht erreicht, was bedeutet, dass die Leistung des 255 L MBZ-Prototyps unter idealen praktischen

Bedingungen nicht von der Kathodenreaktion limitiert sein sollte, da biologisch erreichbare Stromdichten von $> 1 \text{ A/m}^2$ Kathodenfläche extrem unwahrscheinlich sind.

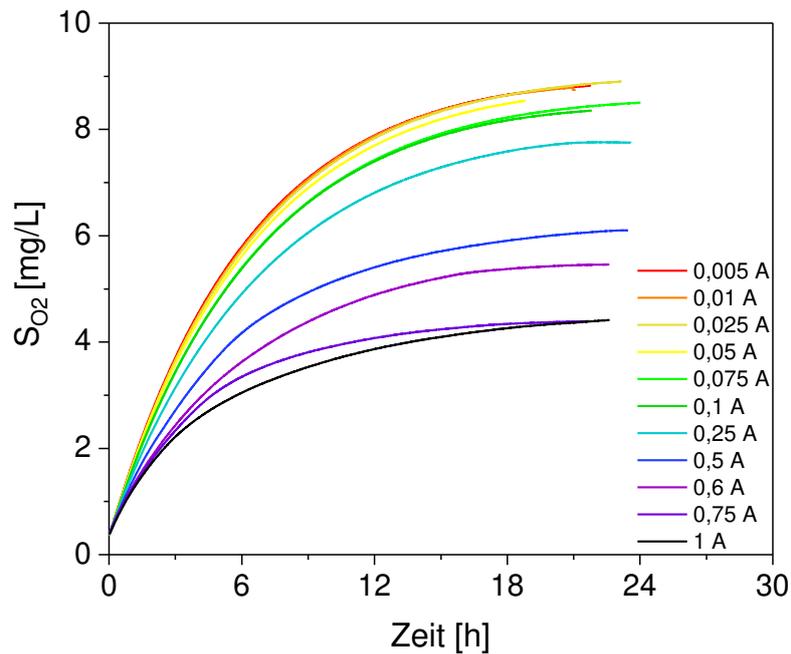


Abbildung 25: Anstieg der Sauerstoffkonzentration bei unterschiedlichen Stromstärken

Tabelle 11: Ermittelte ORR-Raten bei unterschiedlichen kathodenspezifischen Stromdichten

Stromstärke [A]	Stromdichte [A/m ² _{Kat}]	K _{red} [mg O ₂ /(L*s)]	K _{red} [g O ₂ /(m ³ *d)]
0	0,000	0	0
0,005	0,005	2,17*10 ⁻⁶	0,19
0,011	0,011	4,33*10 ⁻⁶	0,37
0,024	0,023	9,00*10 ⁻⁶	0,78
0,052	0,050	1,73*10 ⁻⁵	1,50
0,076	0,073	2,60*10 ⁻⁵	2,25
0,101	0,097	3,43*10 ⁻⁵	2,97
0,253	0,244	6,48*10 ⁻⁵	5,60
0,503	0,485	1,33*10 ⁻⁴	11,52
0,602	0,581	1,54*10 ⁻⁴	13,32
0,750	0,723	1,98*10 ⁻⁴	17,06
1,012	0,976	2,08*10 ⁻⁴	17,97

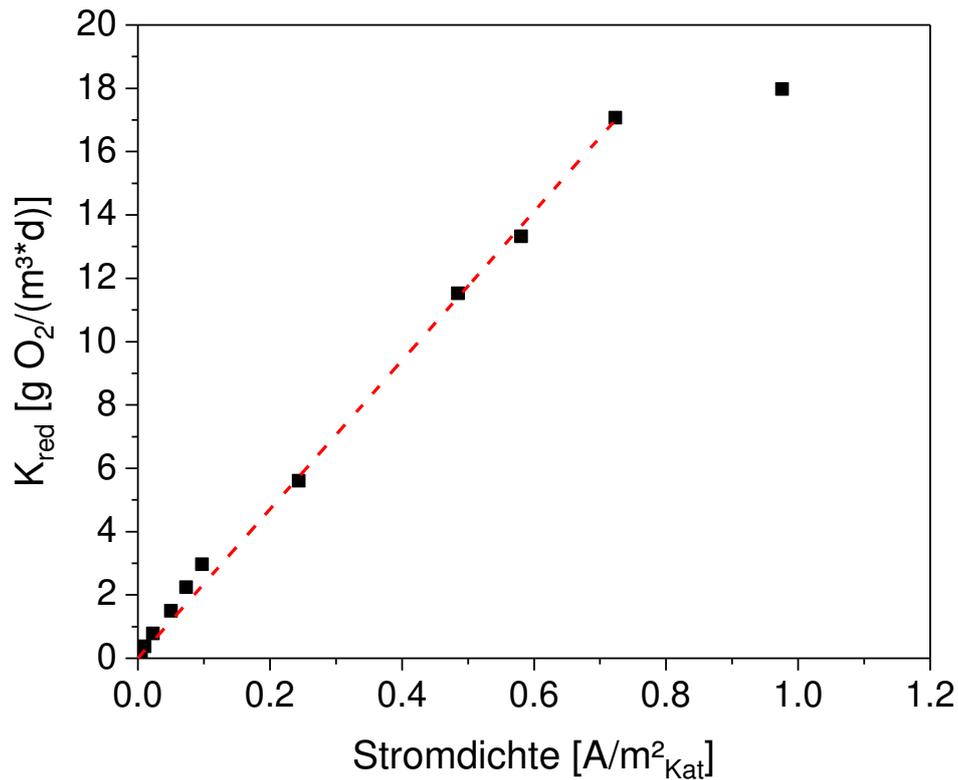


Abbildung 26: Sauerstoffreduktionsrate in Abhängigkeit der kathodenspezifischen Stromdichte

Im Anschluss an die Versuche auf der VSÖ, deren Ergebnisse in den obigen Kapiteln präsentiert worden sind, wurde der 255 L MBZ-Prototyp auf die KA Bottrop (Emschergenossenschaft) transportiert und hier in der Versuchshalle installiert.

4.2.4 Inokulation des 255 L MBZ-Prototyps

Die Anoden des Prototyps wurden mit dem Ablauf der Vorklärung im Durchlaufbetrieb inokuliert und waren während der ersten 13 Tage über einen externen 50 Ω Widerstand mit den Kathoden verbunden. Die Beschickung wurde so gewählt, dass die HRT in etwa 44 Stunden betrug, also in etwa dem Betrieb der ersten geplanten Versuchseinstellung entsprach. Ermittelt wurde über einen Zeitraum von 13 Tagen ein Durchfluss von 5,4 L/h, was einer theoretischen HRT von 47 Stunden entspricht. Die Spannungen, die an den externen Widerständen abgegriffen wurde, als auch die Temperatur in der Vorlage und der MBZ sind in Abbildung 27 dargestellt.

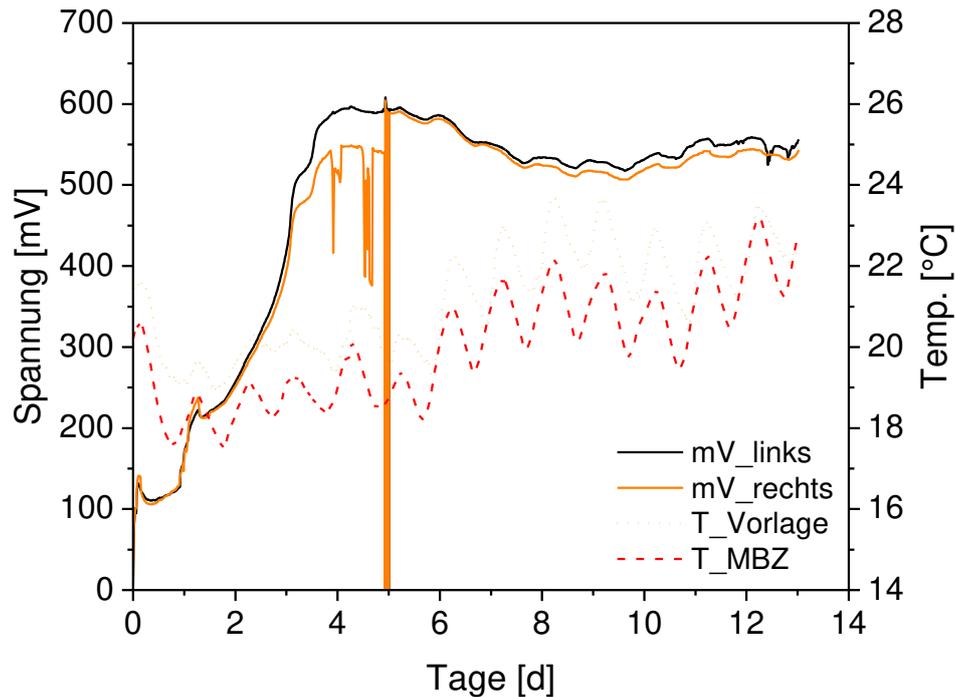


Abbildung 27: Verlauf der Spannung der beiden Elektrodenpaare des 255 L MBZ-Prototyps während der Inokulation

Wie zu erkennen ist, steigt die Spannung bereits während des Befüllens der Zelle mit Abwasser auf etwa 100 mV, und dann innerhalb der ersten vier Tage exponentiell bis auf eine Spannung von annähernd 600 mV an. Hier ist dann ein Maximum erreicht und die Spannung verbleibt bis zum Tag 13 im Mittel bei 543 ± 23 mV. Die Ausschläge der Spannung des rechten Elektrodenpaares wurden durch einen Wackelkontakt an einer Steckverbindung verursacht, der durch den Austausch dieser Verbindung an Tag fünf behoben wurde. Der Prototyp war also bereits nach 4 Tagen erfolgreich inokuliert. Die Temperaturverläufe zeigen deutlich, dass der installierte Wärmetauscher und das Thermostat den Tagesgang der Vorklärung gut im Reaktor abbilden. Die Temperatur und die Leitfähigkeit der Vorklärung lag in dem oben dargestellten Zeitraum bei $21,1 \pm 1,1$ °C bzw. $4,9 \pm 0,4$ mS/cm und in der MBZ bei $20,0 \pm 1,1$ °C bzw. $5,4 \pm 0,3$ mS/cm.

Am ersten Tag der Inokulation gab es Probleme mit den Probenehmern, weswegen hier keine Analyseergebnisse der Abwasserparameter vorliegen. Jedoch lag die CSB-Elimination bereits am zweiten Tag bei 46 % und stieg bis auf 57 % an Tag 13 an. Die CSB-Ablaufwerte pendelten sich bereits nach 4 Tagen bei 94 ± 1 mg/L ein. In den ersten 13 Betriebstagen konnte noch keine Stickstoffelimination festgestellt werden. Die Mittelwerte der untersuchten Abwasserparameter der Zu- und Abläufe des 255 L MBZ-Prototyps während der ersten 13 Betriebstage sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Tabelle 12: Abwasserparameter der Zu- und Abläufe während der Inokulation

Parameter	Zulauf	Ablauf	Elimination [%]
CSB_{nom} [mg/L]	205 ± 13	98 ± 10	52 ± 4
CSB_{fil} [mg/L]	89 ± 9	72 ± 6	19 ± 11
N_{ges} [mg/L]	±	±	±
NH₄⁺-N [mg/L]	23 ± 3	25 ± 1	/
NO₃⁻-N [mg/L]	0,4 ± 0,3	0,3 ± 0,1	/
NO₂⁻-N [mg/L]	< 0,02	< 0,02	/
AFS [mg/L]	132 ± 26	62 ± 25	53 ± 22
GV	76 ± 14	26 ± 7	65 ± 11
oTS [mg/L]	100 ± 37	16 ± 10	84 ± 11

Nach 13 Tagen wurde dann die erste Polarisierung durchgeführt, um die systeminternen Widerstände zu ermitteln, damit die externen Widerstände diesen angepasst werden können, so dass die beiden Elektrodenpaare an ihrem Leistungsmaximum betrieben werden.

Nachdem die externen Widerstände über Nacht entfernt worden sind und sich über mindestens 12 Stunden eine konstante Leerlaufspannung eingestellt hat, wurden die externen Widerstände wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben schrittweise reduziert und die sich einstellenden Spannungen und Elektrodenpotentiale notiert. Die resultierenden Leistungskurven, als auch die Potentialverläufe der Anoden und Kathoden sind in Abbildung 28 aufgetragen. Das Leistungsoptimum wurde mit insgesamt 317 mW/m³ bei einem externen Widerstand von gerade einmal 1,5 Ω festgestellt. Die Anoden- und Kathodenpotentiale verlaufen fast identisch und es ist anhand der Steigung bzw. des Gefälles nicht erkennbar, welche Reaktion die Leistung des Prototyps limitiert. Die Auswertung der Polarisationskurve zur Berechnung des internen Widerstandes aus der Steigung des Spannungsabfalls mit steigender Stromstärke ist in Abbildung 29 visualisiert. Die Polarisationskurve zeigt deutlich die in den Lehrbüchern beschriebenen drei Abschnitte der Spannungsverluste (vgl. z.B. Logan 2008, S. 52). Die mittlere Region, bei der der Spannungsabfall hauptsächlich durch Ohm'sche Verluste hervorgerufen wird und linear mit der Steigung der Stromstärke zusammenhängt, wurde zur Berechnung der systeminternen Widerstände der beiden Elektrodenpaare herangezogen (Logan et al. 2006). Die Auswertung der Geradengleichungen ergibt interne Widerstände von 1,7 und 1,4 Ω, was sich mit dem beobachteten Leistungsmaximum bei 1,5 Ω deckt.

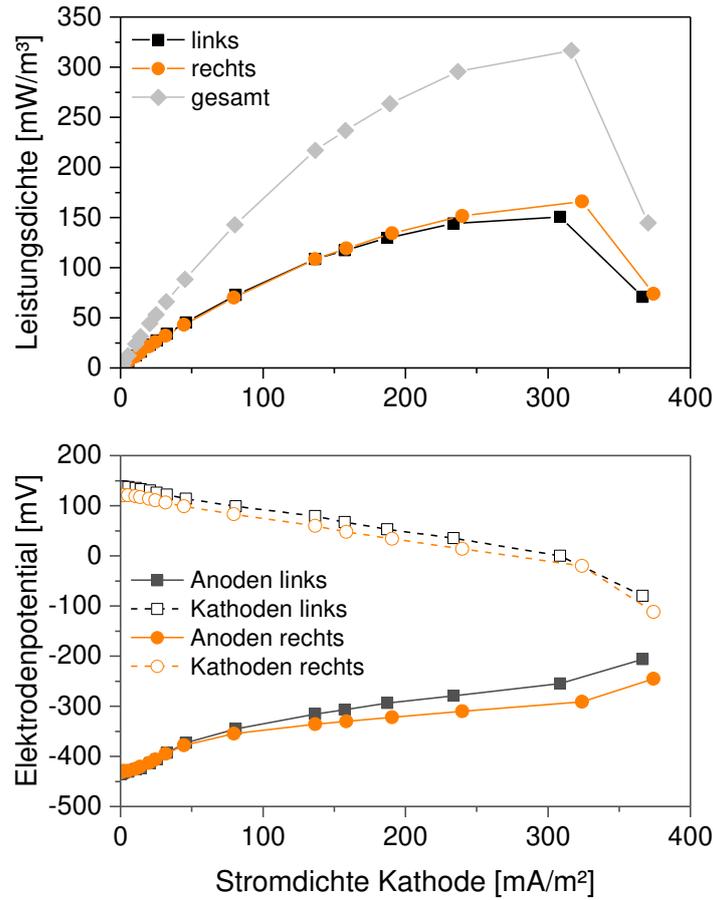


Abbildung 28: Leistungskurven (oben) und Elektrodenpotentiale (unten) des 255 L MBZ-Prototyps während der ersten Polarisation nach der Inokulation (nach 14 Betriebstagen)

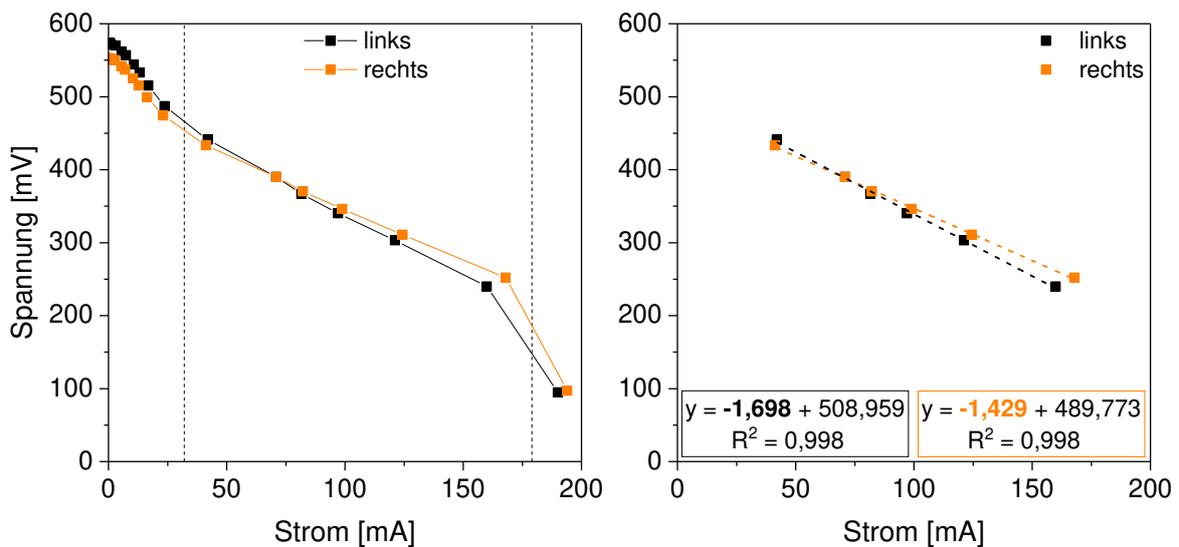


Abbildung 29: Polarisationskurven (links) und Berechnung der systeminternen Widerstände über die Steigung der linearen Abschnitte (rechts)

4.2.5 Betrieb des 255 L MBZ-Prototyps auf der KA Bottrop

Nach dieser ersten Polarisation nach den ersten 14 Betriebstagen wurden die externen Widerstände auf $1,5 \Omega$ gestellt, so dass die Zelle am MPP arbeitet. Der Verlauf der Leistung, der Leitfähigkeit, der Temperatur und des pH-Wertes im 255 L MBZ-Prototyp sind in Abbildung 30 aufgetragen.

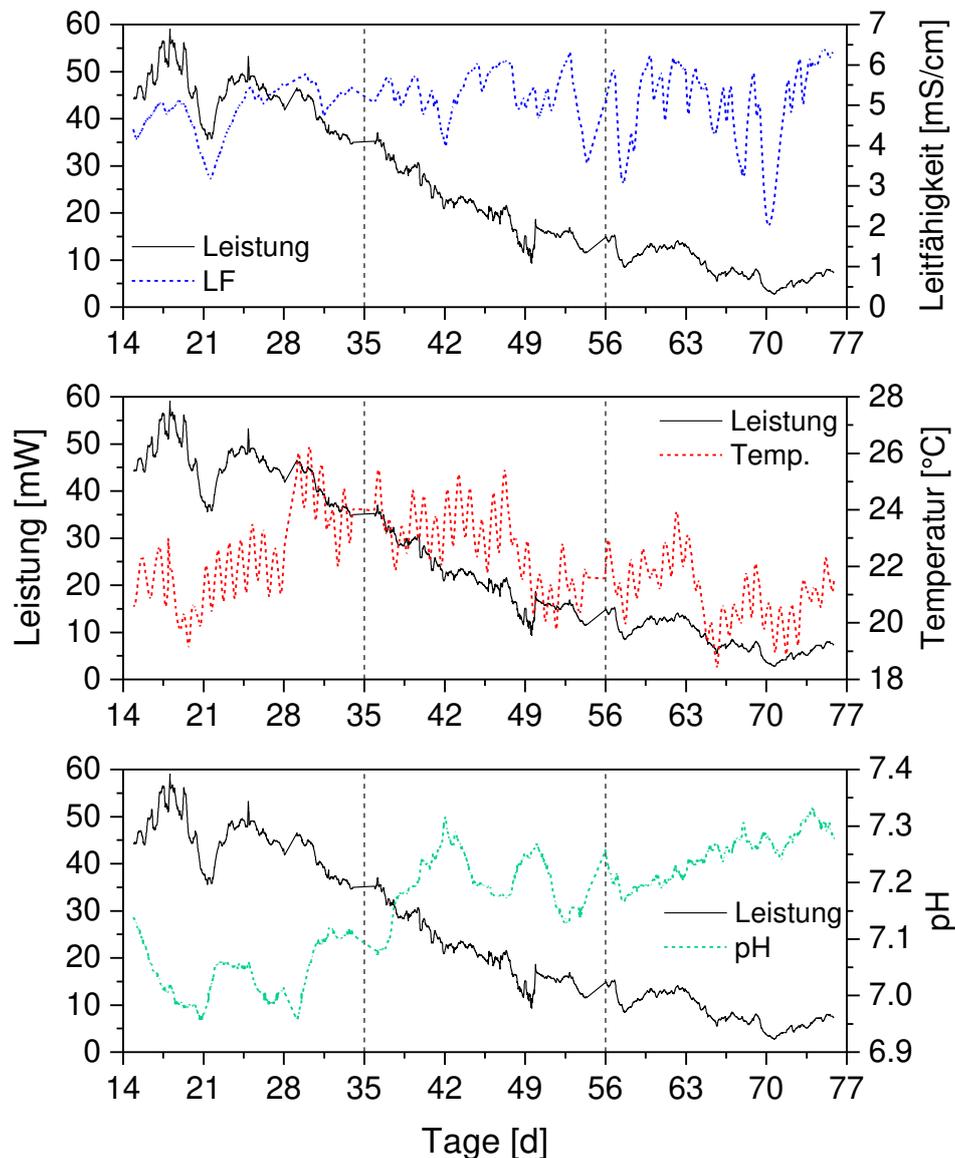


Abbildung 30: Verlauf der Leistung, Leitfähigkeit (oben), Temperatur (Mitte) und pH-Wert (unten) über den Versuchszeitraum

Die gestrichelten Linien stellen die Zeitpunkte dar, an denen die Beschickungsrate von 6 auf 12 L/h (Tag 35) bzw. von 12 auf 22 L/h (Tag 56) erhöht, und die theoretische HRT somit von 44 auf 22 bzw. 12 Stunden reduziert wurde.

Am Ende einer jeden Versuchseinstellung wurde jeweils eine eigenständige Polarisation durchgeführt, um zu überprüfen, inwiefern sich der interne Systemwiderstand der beiden

Elektrodenpaare verändert hat und die externen Widerstände dementsprechend anzupassen. Die Ergebnisse dieser insgesamt vier Polarisierungen sind in Abbildung 31 zusammengefasst.

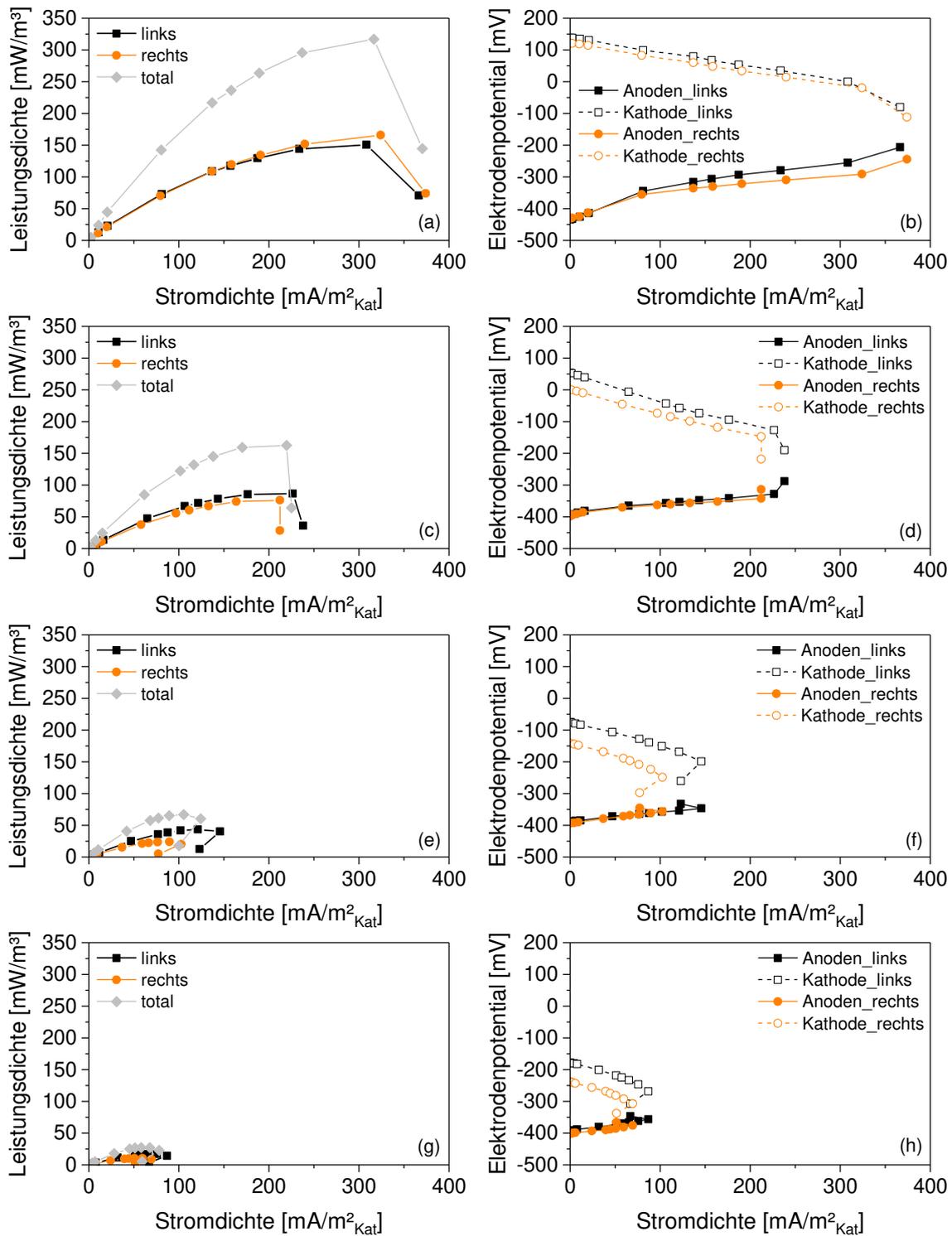


Abbildung 31: Aufgenommene Leistungskurven (links) und Elektrodenpotentiale (rechts) der Polarisierungen im Verlauf der Versuchsreihen mit dem 255 L MBZ-Prototyp auf der KA Bottrop nach 14 (a+b), 35 (c+d), 56 (e+f) und nach 77 (g+h) Betriebstagen.

Wie auch in Abbildung 30 deutlich erkennbar, fällt die Leistung des 255 L MBZ-Prototyps mit der Versuchsdauer kontinuierlich ab. Während an Tag 14 noch eine maximale Leistungsdichte von 317 mW/m^3 erzielt wurde (Abbildung 31, a) fällt diese im Laufe der Zeit an Tag 77 auf etwa ein zwölftel (27 mW/m^3 ; Abbildung 31, g) ab. Ebenfalls deutlich zu sehen ist der rapide Abfall des Kathodenpotentials von knapp $+150 \text{ mV}$ im Mittel beim OCV an Tag 14 (Abbildung 31, b) auf -208 mV an Tag 77 (Abbildung 31, h). Die Anodenpotentiale bleiben hingegen relativ konstant bei einem Ausgangswert um -400 mV am OCV und auch der Anstieg mit steigender Stromstärke bleibt konstant. Die analog zur ersten Polarisation berechneten internen Widerstände (vgl. Abbildung 29) veränderten sich von $1,6 \Omega$ an Tag 14 über $1,9 \Omega$ an Tag 35, über $2,5 \Omega$ an Tag 56 hin zu $2,7 \Omega$ an Tag 77. Analog zur Leistungsdichte verringerten sich ebenfalls die elektrochemischen Kenngrößen wie Coulomb'sche Effizienz und Energierückgewinnung im Laufe der Versuchsdauer. Diese Kennwerte und alle wichtigen Betriebsdaten zur Abwasserreinigung des 255 L MBZ-Prototyps, wie Temperatur, Leitfähigkeit, sowie Nährstoffkonzentrationen und -eliminationen, welche im Laufe der drei Versuchseinstellungen ermittelt wurden sind in Tabelle 13 aufgelistet.

Die CSB-Elimination veränderte sich während der ersten beiden Belastungsstufen nur marginal und fällt erst bei der letzten Versuchseinstellung auf 28% ab, was im Umkehrschluss auf eine steigende Umsatzleistung des Reaktors hindeutet. Die Raumumsatzleistung stieg somit im Mittel von $35,7 \pm 19,4 \text{ g CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ bei einer HRT von 43 Stunden über $105,3 \pm 21,1 \text{ g CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ bei einer HRT von 22 Stunden auf letztendlich $115,2 \pm 35,3 \text{ g CSB}/(\text{m}^3\text{d})$ bei einer HRT von 12 Stunden.

Der Gesamt-Stickstoff wurde in der ersten Belastungsstufe bei einer HRT von 44 Stunden ebenfalls zu $24 \pm 16 \%$ abgebaut (Tabelle 13). Dieser Abbau ging jedoch analog zur Stromproduktion im Verlaufe der Versuchsdauer zurück und erreichte nur noch $8 \pm 14 \%$ in der zweiten Belastungsstufe bei einer HRT von 22 Stunden. Während der letzten Versuchseinstellung bei einer HRT von 12 Stunden wurde fast gar kein Stickstoff mehr entfernt und durch den normalen Biomasseaustrag lag die Stickstoffelimination bei $-5 \pm 19 \%$.

Die AFS-Umwandlung lag in den ersten beiden Versuchseinstellungen bei 44 und 22 Stunden HRT bei etwa 35 % und ist bei der letzten Einstellung bei einer HRT von 12 Stunden auf 8 % gesunken (Tabelle 13).

Im Anschluss an die Versuchsreihe und die letzte Polarisation wurde der Reaktor entleert, um zu überprüfen, ob sich im Laufe der Zeit Schlamm abgesetzt hat und um die Kathoden zu reinigen und den Separator zwischen Kathoden und Anoden auszutauschen.

Im Reaktor konnte kein Schlammbett gefunden werden, weswegen davon ausgegangen werden kann, dass die zwei Strömungspumpen auch über diesen langen Zeitraum vollständig durchmischen haben und es keine strömungsarmen Toträume gegeben hat.

Tabelle 13: Betriebsdaten, Nährstoffelimination und energetische Kennwerte des 255 L MBZ-Prototyps

Zeitraum [Tag]	14 - 35	35 - 56	56 - 77
Betriebsdaten			
Q_{zu} [L/h]	6,0 ± 0,1	12,0 ± 0,2	21,9 ± 0,3
HRT [h]	42,6 ± 0,9	21,3 ± 0,4	11,6 ± 0,2
T [°C]	22,4 ± 1,6	22,9 ± 1,2	21,1 ± 1,0
LF [mS/cm]	4,9 ± 0,6	5,3 ± 0,5	5,1 ± 0,9
CSB_{hom, zu} [mg/L]	141 ± 35	224 ± 14	198 ± 19
B_A [g_{CSB, zu}/(m²*d)]	4,8 ± 1,1	15,1 ± 1,1	24,6 ± 4,4
B_R [g_{CSB, zu}/(m³*d)]	79,7 ± 18,6	252,2 ± 18,1	411 ± 72,8
N_{ges, zu} [mg/L]	33 ± 8	33 ± 5	33 ± 5
AFS_{zu} [mg/L]	114 ± 30	130 ± 23	148 ± 30
Eliminationsleistung			
CSB_{hom, Eli} [%]	41 ± 16	42 ± 9	28 ± 6
N_{ges, Eli} [%]	24 ± 16	8 ± 14	-5 ± 19
AFS_{Eli} [%]	36 ± 24	35 ± 15	8 ± 16
Energetische MBZ-Performance			
LD_{Kat} [mW/m²_{Kat}]	43,2 ± 5,6	21,0 ± 7,6	8,5 ± 3,7
LD_{Vol} [mW/m³]	176 ± 20	85 ± 26	35 ± 13
CE [%]	29,5 ± 20,0	4,5 ± 0,8	2,4 ± 1,0
NER_{CSB} [kWh_{el}/kg_{CSB, abb.}]	0,18 ± 0,12	0,02 ± 0,01	0,008 ± 0,003

Die Anoden waren vollständig mit einem dicken schwarzen Biofilm bewachsen, was zusammen mit den in Abbildung 31 dargestellten Anodenpotentialen dafür spricht, dass die exoelektrogene Kohlenstoffoxidation über die gesamte Versuchsdauer weder von den Strömungspumpen, noch von sonstigen Faktoren beeinflusst wurde. Das ausgebaute Elektrodenmodul mit noch montierten Anoden, sowie eine Nahaufnahme des Biofilms sind in Abbildung 32 gezeigt. Nachdem die Anoden und der Separator entfernt worden sind, zeigte sich, dass die Kathoden stellenweise mit einem sehr dünnen Biofilm überzogen waren. Neben diesem Biofilm zeigten sich jedoch deutliche weiße, harte Ablagerungen, welche sich auf der Katalysatorschicht gebildet haben. Diese Ablagerungen überdeckten den Großteil der aktiven Kathodenflächen, wie deutlich auf den Fotos in Abbildung 33 zu erkennen ist. Diese Ablagerungen wurden so gut wie möglich mit einem Plastikschaber unter fließendem Wasser

entfernt, jedoch war dies nur oberflächlich erfolgreich, wie in den Fotos in Abbildung 34 ersichtlich ist.



Abbildung 32: Ausgebautes Elektrodenmodul mit montierten, bewachsenen Anoden (links) und Nahaufnahme des Biofilms auf den Anoden (rechts)



Abbildung 33: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahmen (Mitte und rechts) der Ablagerungen auf den Kathoden



Abbildung 34: Gesamtansicht (links) und Nahaufnahme (rechts) der mechanisch gereinigten Kathode

Die Ablagerungen scheinen sich in die Katalysatorschicht „hineingefressen“ zu haben, weswegen eine mechanische Reinigung alleine wahrscheinlich keine komplette Regeneration der Kathoden erlaubte. Nachdem der Separator neu aufgebracht und das Elektrodenmodul wieder zusammengebaut worden ist, wurde es wieder in den Reaktor gegangen und dieser erneut mit Abwasser befüllt. Für zwei Tage wurde die Zelle noch einmal mit derselben Beschickung wie vor der Reinigung betrieben bevor eine letzte Polarisierung durchgeführt wurde, um zu überprüfen, inwiefern sich die Reinigung auf die Leistung der Zelle ausgewirkt hat. Die mechanische Reinigung der Kathoden und der Ersatz des Glasfaserseparators führten dazu, dass die Leistung des 255 L MBZ-Prototyps von 27 mW/m³ um den Faktor 2,3 auf etwa 71 mW/m³ gesteigert werden konnte. Um den Effekt der Reinigung besser zu verdeutlichen, sind noch einmal die Leistungsdichten des Prototyps während der unterschiedlichen Polarisierungen während der Versuchsdauer in Abbildung 35 zusammengefasst.

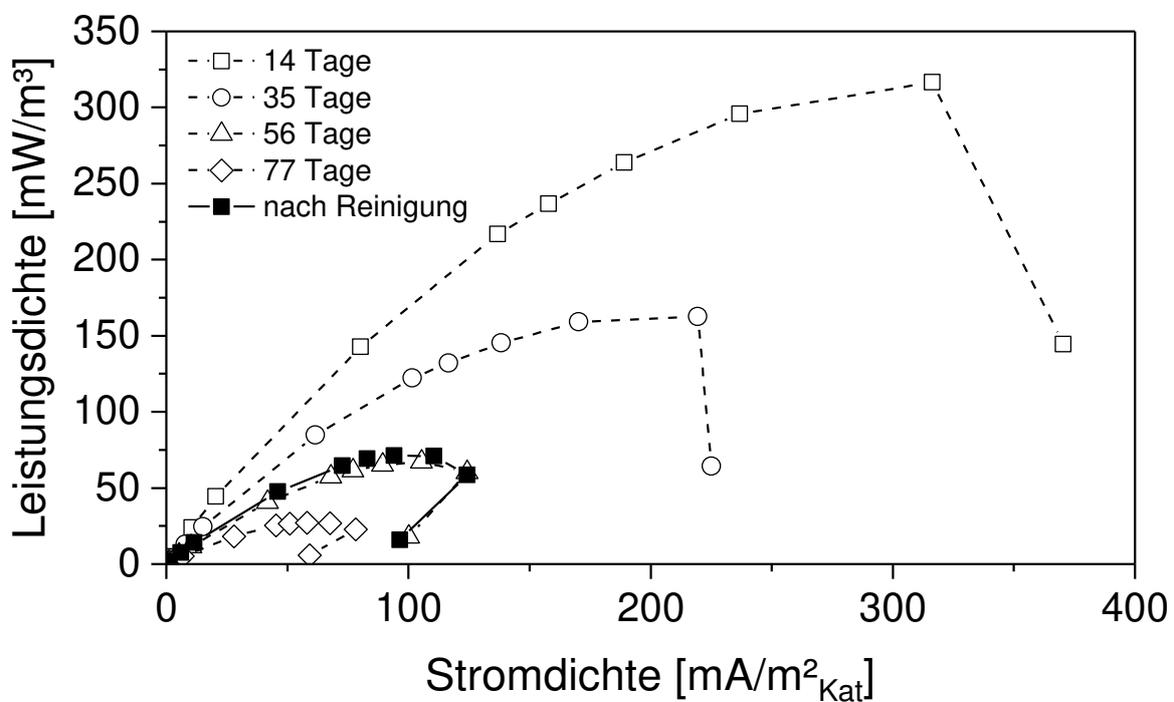


Abbildung 35: Leistungsdichten des 255 L MBZ-Prototyps während der Polarisierungen nach 14, 35, 56, 77 Betriebstagen und nach der mechanischen Reinigung der Kathoden

Die Leistung des Prototyps konnte durch die Reinigung also in etwa auf den Stand an Tag 56 gehoben werden, was jedoch lediglich etwa einem Fünftel der Leistung entspricht, die an Tag 14 erzielt wurden (317 mW/m³).

4.2.6 Energiebilanz und Simulationsmodell mikrobieller Brennstoffzellen

Um die Energiebilanzen der Modellkläranlage mit und ohne integriertem MBZ-System vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse aus der Versuchsreihe für eine hydraulische Aufenthaltszeit von 42,6 h in einem eigens entwickelten Excel-Modell ausgewertet. Mit dieser Aufenthaltszeit ließen sich im großtechnischen System die besten Energierückgewinnungswerte erzielen. Die Energieproduktion bei anderen Aufenthaltszeiten wurde durch Ausfällungen auf der Kathode beeinflusst. Des Weiteren wird zur Aufstellung der Energiebilanz auf den von Owen (1982) für die durchschnittliche Abwasserzusammensetzung ermittelten, CSB basierten theoretischen Energiegehalt von $3,86 \text{ kWh}_{\text{el}}/\text{kg}_{\text{CSB}}$ zurückgegriffen. Für die einwohnerspezifischen täglichen CSB-Frachten wurde gemäß DWA (2003) ein Wert von $120 \text{ gCSB}/(\text{E}^*\text{d})$ angesetzt.

Abbildung 36 visualisiert die einwohnerspezifischen Energieflüsse der Modellkläranlage mit und ohne integriertem MBZ-System. Durch die Integration der MBZ würde sich aus den experimentellen Ergebnissen des 255 L MBZ-Prototypen eine CSB-Elimination von 41 %, eine Stickstoffumwandlung (N_{ges}) von 24 % sowie eine Umwandlung der AFS von 36 % der jeweiligen zulaufenden Stofffraktion ergeben. Durch die Stoffumwandlung des CSB, N_{ges} sowie der AFS wird die Schlammproduktion im Belebungsbecken reduziert, was wiederum eine Verringerung der Schlammproduktion zur Folge hat. Da der Überschussschlammanfall maßgeblich die Methanproduktion beeinflusst, reduziert sich die Energieausbeute des Faulturms um etwa 17,4 %.

Signifikante Energieeinsparungen gibt es bei anderen Verbrauchergruppen der Kläranlage. Zunächst kann festgehalten werden, dass durch die vorherige Stoffumwandlung innerhalb der MBZ der Sauerstoffbedarf der Biomasse im Belebungsbecken um etwa 40 % verringert werden kann. Somit würde sich eine Energieeinsparung für die Belüfterenergie von $5,15 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{E}^*\text{a})$ ergeben. Zudem bedingt der verringerte Überschussschlammanfall geringere Energiekosten für die Schlammbehandlung (siehe Tabelle 14), welche durch die geringeren Mengen an einzudickenden, zu entwässernden und anschließend zu entsorgenden Schlamm begründet werden kann.

Werden sämtliche Energiegewinne und -einsparungen summiert, würde sich bei der vorgestellten bestehenden Kläranlage durch die Integration eines MBZ-Systems unter den aufgeführten Bedingungen und Annahmen ein Gesamtenergiegewinn von ca. $5,4 \text{ kWh}_{\text{el}}/(\text{E}^*\text{a})$ ergeben. Prozentual entspricht dieser Wert einer Energieeinsparung von rund 15,3 %.

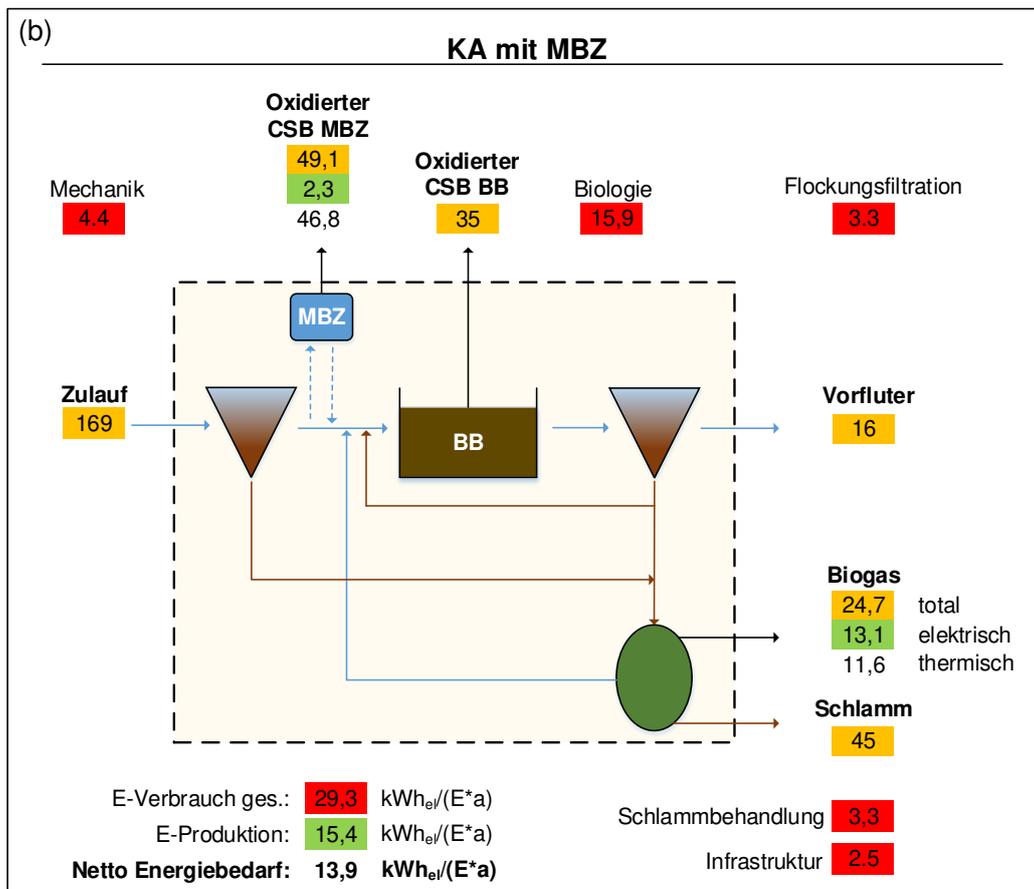
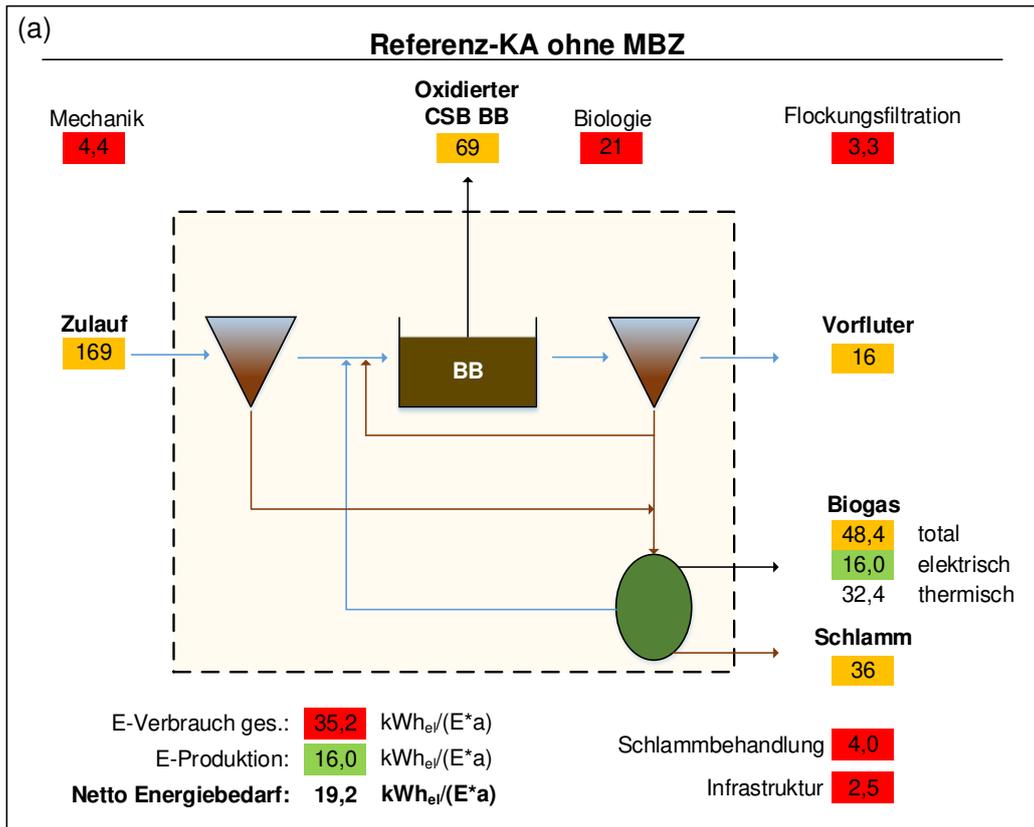


Abbildung 36: Einwohnerspezifische Energieflüsse der Referenzkläranlage ohne MBZ (a) und mit einem integrierten MBZ-System (b). Orange = theoretischer Energiegehalt von Abwasser bezogen auf einer täglichen CSB-Belastung von 120 g/(E*d) (DWA, 2003) und einem Heizwert von 3,86 kWh_{el}/kg_{CO_D} (Owen, 1982). Rot = Energieverbrauch. Grün = Energieproduktion. Alle Angaben in kWh/(E*d).

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

Tabelle 14: Eingabeparameter und Ergebnisse der Bilanzrechnungen bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von 42,6 h

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

Die in Phase 2.1. neu entwickelte biochemische Simulation erfolgte anhand des beschriebenen Zweipopulationenmodell (siehe Gujer-Petersen-Matrix, Tabelle 6). Dabei wurde angenommen, dass die Heterotrophen suspendiert in der Flüssigphase des anodischen Kompartiments vorliegen. Die simulierte Zellspannung wurde an die aus der linken und rechten Elektrodenanordnung gemittelte beobachtete Zellspannung angepasst, weshalb auch die berechneten Zellgrößen der Pulsweitenmodulation gemittelt wurden. Die Zellkapazität (C) und die internen Widerstandskomponenten (R₁, R₂) sind über die empirischen Gleichungen beschrieben worden, um deren Dynamik in Bezug auf die Konzentration der Exoelektrogenen und der Leitfähigkeit besser abbilden zu können. Zur Beschreibung des Scalings-Prozesses auf der Kathodenoberfläche wird die Abnahme der Leerlaufspannung (E_{ocv}) über die Zeit als Eingangsgröße (Abbildung 37) verwendet und Zwischenzeitpunkte linear

interpoliert. Außerdem beeinflusst das anorganische Fouling die Sauerstoffdiffusion signifikant, weshalb die Annahme getroffen wird, den aus den Wiederbelüftungsversuchen berechneten $K_{L,A}$ -Wert um 30 % zu reduzieren. Analog zur Leerlaufspannung wird für die übrigen zeitvariablen Eingangsgrößen (Q , S_{CSB} , X_{CSB} , R_{ext} etc.) für Zwischenzeitpunkte eine lineare Interpolation angesetzt. Die CSB-Fractionen im Zulauf sind in partikulär und gelöst abbaubare sowie inerte Fraktionen gemäß dem DWA-A 131 (DWA 2016c) unterteilt worden ($f_s = 7,5\%$, $f_A = 30\%$), wobei die Heterotrophen der X_S -Fraktion zugeordnet werden. Der Beschreibung des Tagesganges der Summenparameter wurde durch zeitlich fluktuierende Umrechnungsfaktoren Rechnung getragen (Rieger 2013).

Darüber hinaus tragen die Ergebnisse der Pulsweitenmodulation wesentlich dazu bei, den kontinuierlichen Rückgang der Zellspannung modellieren zu können und reduzieren zusätzlich die Anzahl der zu kalibrierenden Parameter. Nachstehende Abbildung visualisiert die über die Versuchsdauer ermittelten elektrischen Zellkenngrößen. Sowohl für die linke als auch die rechte Elektrodenanordnung sind die Leerlaufspannung, die Zellkapazität, der Ohm'sche Widerstand, der Aktivierungswiderstand sowie der gesamte interne Widerstand dargestellt. Hervorstechend ist der starke Abfall der Leerlaufspannung um 60-70 %, der den schleichenden Prozess des Scalings widerspiegelt. Demgegenüber steht der kontinuierliche Anstieg der Zellkapazität, welcher der Biofilmbildung zugesprochen werden kann.

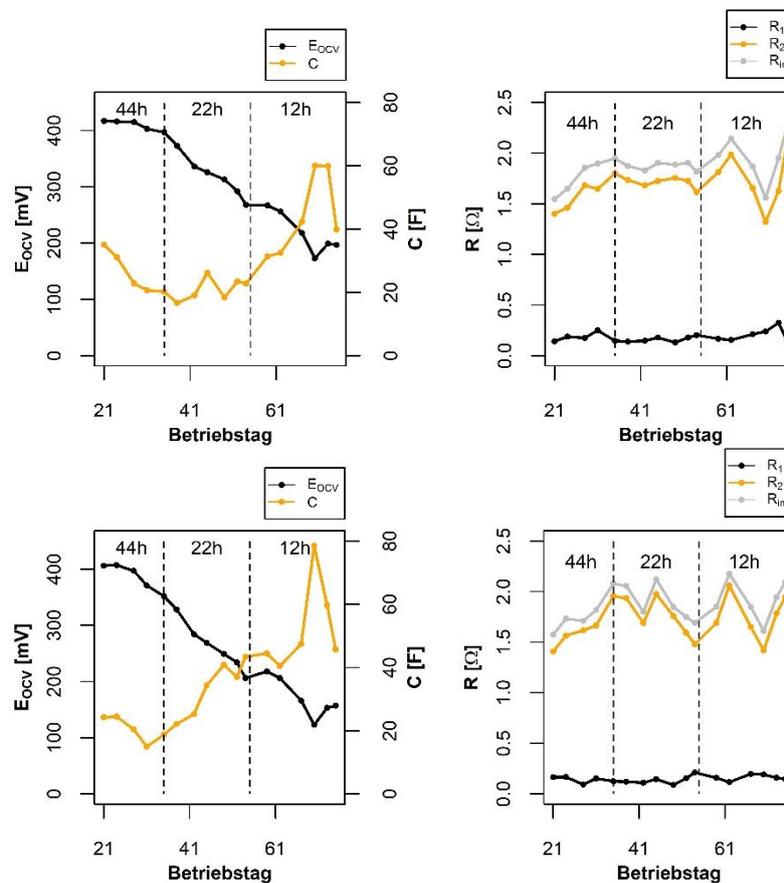


Abbildung 37: Ergebnisse der Pulsweitenmodulation für das linke Elektrodenmodul (oben) und das rechte Elektrodenmodul (unten) aus Littfinski et al. (2019)

In den durchgeführten Simulationen wurden die von Pinto et al. (2010) und Recio-Garrido et al. (2016) empfohlenen kinetischen Parameter für die Exoelektrogenen und klassische Parameter aus Belebtschlammmodellen für die heterotrophe Biomasse (gemäß ASM3; Gujer et al. 1999, Koch et al. 2000) zugrunde gelegt. Einzig der Steilheitsparameter K_r ist wegen seiner Sensitivität an die Daten angepasst worden, wobei hier iterativ durch Minimierung der Wurzel der mittleren Fehlerquadratsumme (RMSE), der optimale Parameter ($K_r=0,0817$) ermittelt worden ist.

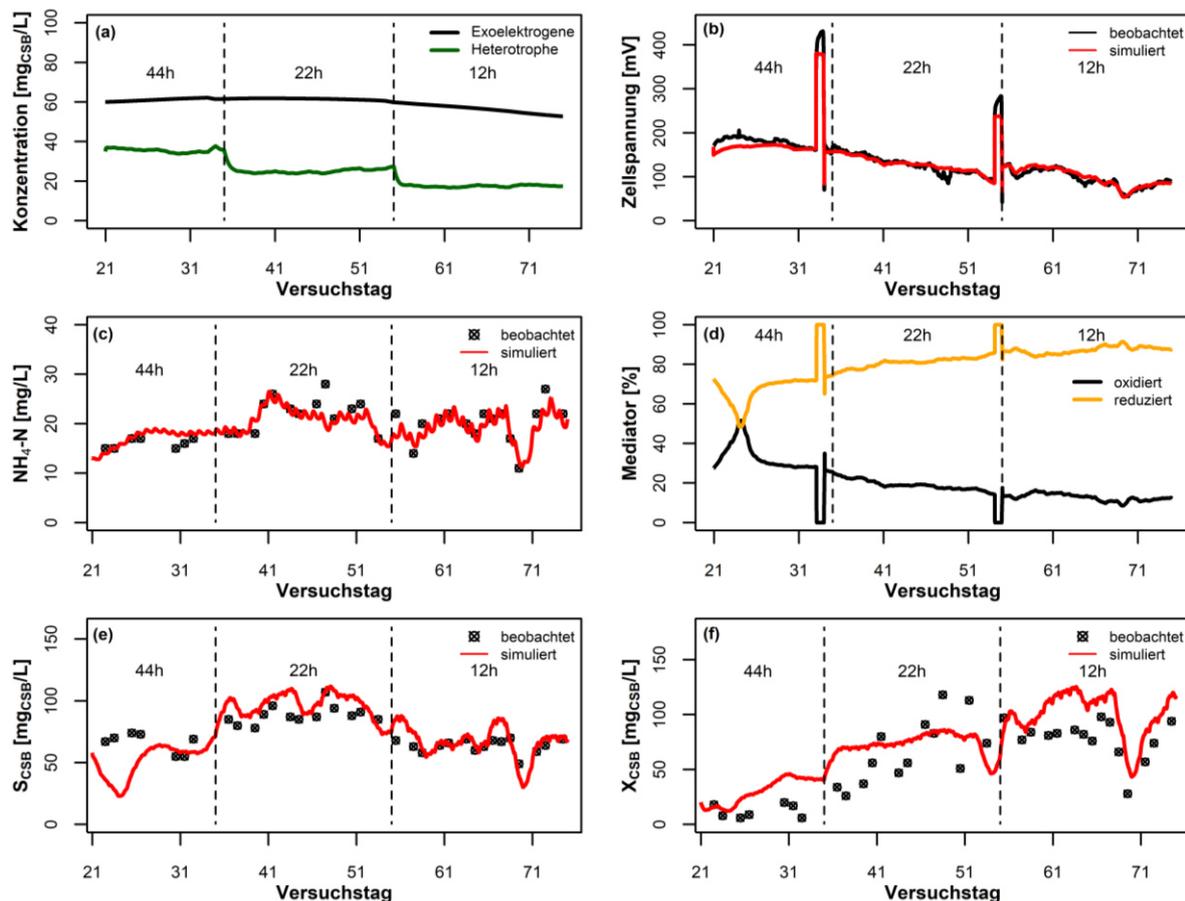


Abbildung 38: Simulationsergebnisse des CBE-Modells für die 255 L-MBZ, bei unterschiedlichen hydraulischen Aufenthaltszeiten (44 h, 22 h, 12 h) aus Littfinski et al. (2019)

Die Simulationsergebnisse (Littfinski et al. 2019) zeigen, dass das CBE-Modell die bioelektrochemischen und elektrischen Prozesse von mikrobiellen Brennstoffzellen umfassend abbilden kann. Die beiden wichtigsten Variablen für die Abbildung des chemischen Sauerstoffbedarfs (Abbildungen 38e und 38f) sind die sessilen exoelektrogenen und suspendierten heterotrophen Bakterien (Abbildung 38a). Die Simulation des Ammoniumstickstoffs (Abbildung 38c) berücksichtigt die Stickstofffreisetzung durch Hydrolyse und/oder Biomassesterben und die Inkorporation in die Biomasse. Durch Messungen des einströmenden BSB₅, der suspendierten Feststoffe, der gelösten und partikulären CSB-Konzentrationen war eine Zuflusscharakterisierung gemäß den CSB-Fraktionen des ASM3 möglich (Gujer et al. 1999). Demnach konnten die CSB-Fraktionen angemessen beschrieben werden (Abbildungen 38e

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

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die in den vorigen Abschnitten präsentierten Ergebnisse noch einmal zusammenfassend diskutiert und in die aktuelle Literatur eingeordnet.

5.1 Laborversuche

Die Untersuchungen zur Spannungssteigerung konnten zeigen, dass im Sinne der Praxistauglichkeit und auch aus Kostengründen auf den bq25504EVM-674 von Texas Instruments zurückgegriffen werden kann. Letztlich ist festzuhalten, dass der Einsatz eines Aufwärtswandlers gegenüber dem Einsatz eines Kondensator-Schaltkreises vorzuziehen ist.

Anhand der durchgeführten Versuchsreihe konnte dokumentiert werden, dass die von der MBZ bereitgestellte Spannung im Millivoltbereich nahezu konstant bis auf 2,5 V gesteigert werden konnte. Beispielhaft wurden im Projekt Leuchtdioden betrieben werden können. Erstmals konnte gezeigt werden, dass die für Einsatz der MBZ-Technologie kritische Erhöhung der Spannung in einen nutzbaren Bereich gelingen, und das mit massentauglicher und verfügbarer preiswerter Technik. Außerdem lassen die Ergebnisse der Laborversuche schlussfolgern, dass die modernen PMS für jegliche Größenordnungen von MBZ-Systemen einsetzbar sind, solange die Zellspannung über den geforderten minimalen Eingangsspannungen des gewählten Aufwärtswandlers liegt.

Die Laborversuche zum Einfluss erhöhter FA-Konzentrationen auf die Leistungsabgabe von Einkammer-MBZ haben deutlich gezeigt, dass der auf der KA Bottrop festgestellte Leistungseinbruch tatsächlich durch erhöhte Ammonium- und daraus resultierende erhöhte FA-Konzentrationen ausgelöst wurde (Hiegemann et al. 2018). Wie beim 45 L MBZ System, fiel die Leistungsdichte der FA-MBZ mit hohen FA-Konzentrationen drastisch ab (siehe Abbildung 14). Zwar weisen alle dargestellten MBZ über den Verlauf der Versuchsreihe fallende Leistungsdichten auf, jedoch ist dies ein oft dokumentiertes Phänomen, welches durch Kathodenfouling verursacht wird (Jiang et al. 2011; Yuan et al. 2013; Yang et al. 2017). Verglichen mit dem unter praktischen Bedingungen betriebenen 45 L MBZ System, lag die FA-Konzentration, welche deutlich erkennbare hemmende Effekte zeigte, im Labormaßstab etwas höher. Während auf der KA die inhibierende Wirkung bereits bei 47 ± 9 mg/L zu beobachten war, wurden die Labor-MBZ erst zwischen 64 und 71 mg/L FA gehemmt. Dieser Unterschied ist in der Zugabe der Puffer- und NH_4Cl -Lösung begründet (siehe Tabelle 7). Wenn man die Elektrodenpotentiale der FA-MBZ an Tag 25 nach der Versuchsreihe betrachtet (Abbildung 16, unten) wird der positive Effekt der erhöhten Leitfähigkeit sehr anschaulich verdeutlicht. Während die Steigung des Anstiegs der Anodenpotentiale mit steigender FA-

Konzentration signifikant zunimmt, liegen die Kathodenpotentiale der MBZ, welche erhöhte FA-Konzentrationen ausgesetzt waren allesamt höher als die der Kontrollen. Der deutlich steilere Anstieg des Anodenpotentials der 48 mg/L FA-MBZ gegenüber denen der Kontrollen lässt darauf schließen, dass der exoelektrogene Biofilm der Labor-MBZ bereits bei FA-Konzentrationen von 48 mg/L gehemmt wurde, was einer Ammonium-Flächenbelastung von $28 \text{ g NH}_4\text{-N}/(\text{m}^2_{\text{An}} \cdot \text{d})$ entspricht. Diese Flächenbelastung liegt in einem ähnlichen Bereich, wie die des 45 L MBZ Systems, bei der die Leistungsabgabe gehemmt wurde ($33 \pm 1 \text{ g NH}_4\text{-N}/(\text{m}^2_{\text{An}} \cdot \text{d})$). Jedoch überwog in den Laborversuchen der positive Effekt der erhöhten Leitfähigkeit den negativen Effekt durch die hohen FA-Konzentrationen. Die erhöhte Leitfähigkeit steigerte den Protonentransport und somit die ORR-Rate an der Kathode. Dieser Effekt erklärt auch, warum die FA-MBZ mit 48 und 64 mg/L sowohl während der 24-tägigen Versuchsreihe (Abbildung 14), als auch während der Polarisationen in den Tagen darauf (Abbildung 16, oben), höhere Leistungsdichten aufwiesen, als die Kontrollen.

Die Kathodenpotentiale, welche in Abbildung 16 (unten) abgebildet sind, deuten weiterhin noch darauf hin, dass auch die Art des Salzes einen Einfluss auf die Kathodenreaktion hat. Während das Kathodenpotential der Salzkontrolle (NaCl-MBZ) nur minimal über dem der Kontrolle lag, waren die der mit Ammoniumchlorid versetzten FA-MBZ alle deutlich höher angesiedelt. Sowohl die FA-Konzentrationen, ab denen eine hemmende Wirkung festgestellt wurde, als auch das Phänomen, dass niedrigere FA-Konzentrationen einen kurzzeitig positiven Effekt auf die Leistungsdichten der MBZ haben können, decken sich mit den dokumentierten Ergebnissen von Nam et al. (2010) und Kim et al. (2011a). In beiden Fällen wurde ein Abfall der Leistung der verwendeten MBZ bei FA-Konzentrationen > 11 bzw. $> 50 \text{ mg/L}$ festgestellt. Außerdem wurde in beiden Studien ebenfalls festgestellt, dass MBZ, welche niedrigen FA-Konzentrationen ausgesetzt waren, höhere Leistungsdichten erzielten.

Ebenso können auch die mit der Nährstoffelimination verknüpften elektrochemischen Kenngrößen CE und NER, welche in Abbildung 15 dargestellt sind, erklärt werden. Während der Effekt der erhöhten FA-Konzentrationen bei der 71 und 95 mg/L FA-MBZ durch die Differenz aller dargestellter Parameter zwischen erstem und letztem Zyklus sofort deutlich wird, weisen die 48 und 64 mg/L FA-MBZ sowohl zu Beginn, als auch am Ende der Versuchsreihe ähnliche Leistungsdichten und sogar höhere CE- und NER-Werte als die Kontrollen auf, obwohl die biologische exoelektrogene Kohlenstoffoxidation definitiv bereits bei 48 mg/L FA gehemmt wird (siehe Abbildung 16, unten). Der Grund für diese den Kontrollen gegenüber erhöhten Werte liegt in dem Verhältnis zwischen abgegebener Leistung und eliminiertes Menge an CSB. Während die 48 und 64 mg/L FA-MBZ wegen der verbesserten Kathodenreaktion ähnliche bzw. sogar höhere mittlere (Abbildung 14) und maximale Leistungsdichten (Abbildung 16, oben) als die Kontrollen lieferten, liegen die CE- und NER-Werte aufgrund der niedrigeren CSB-Umsatzraten über denen der Kontrolle. Anders ausgedrückt wurde mit we-

niger Substrat gleich oder sogar mehr Leistung / Ladung generiert, was darauf schließen lässt, dass in diesem Konzentrationsbereich andere heterotrophe Bakterien stärker gehemmt wurden als die exoelektrogenen Genera. Anders sieht es jedoch bei den 71 und 95 mg/L FA-MBZ aus. Hier lag die CSB-Elimination nach 24 Versuchstagen immer noch bei über 50 %, während die Stromproduktion und die dazugehörigen Parameter signifikant kleiner waren als zu Beginn des Versuches. Somit kann hier davon ausgegangen werden, dass die exoelektrogenen Bakterien zum größten Teil gehemmt wurden.

Weder in den hier durchgeführten Versuchen, noch in den beiden oben genannten Literaturquellen (Nam et al. 2010; Kim et al. 2011a), wurden die Untersuchungen zur FA-Hemmung in Langzeit-Experimenten durchgeführt. Daher kann abschließend nicht festgestellt werden, ob moderate Ammonium-Belastungen aufgrund des positiven Effektes der erhöhten Leitfähigkeit die Leistungsabgabe von MBZ dauerhaft steigern können. Jedoch ist wegen des eindeutig festgestellten negativen Einflusses auf die exoelektrogene Kohlenstoffoxidation (Abbildung 16, unten) davon auszugehen, dass die Leistung von MBZ, die nur moderaten FA-Konzentrationen ausgesetzt sind, langfristig limitiert wird.

Die Erfahrungen und die Erkenntnisse, die im Zuge dieses zufälligen Ereignisses unter praktischen Bedingungen auf der KA Bottrop mit dem 45 L MBZ System gewonnen wurden zeigen, dass die MBZ-Technologie ähnlich wie andere biologische anaerobe Verfahrenstechniken sensibel auf Stoßbelastungen mit stark ammoniumhaltigen Abwässern reagiert. Zwar scheint die Hemmung durch freies Ammoniak in MBZ reversibel zu sein (Hiegemann et al. 2015a), jedoch wäre bei einem großtechnischen Zwischenfall mit signifikanten Betriebsstörungen zu rechnen. Von daher zeigen die hier präsentierten Ergebnisse, dass die Platzierung innerhalb des Abwasserreinigungsprozesses eine Stoßbelastung mit ammoniumhaltigen Abwässern ausschließen muss.

Die Versuche mit den VitoCORE[®]-Kathoden verliefen durchweg positiv und im Schnitt lagen die erzielbaren Leistungsdichten im Vergleich zu den anderen in Phase 2 dieses Forschungsauftrages getesteten Katalysatoren Platin, Mangandioxid und selbst hergestellten SS/AC-Kathoden etwas unterhalb von Platin aber stets über den SS/AC (siehe Abbildung 17, Abbildung 18). Abgesehen vom preislichen Vorteil dieser Kathoden gegenüber den selbst hergestellten Platin-Kathoden muss jedoch auch die Anwenderfreundlichkeit erwähnt werden. Die Vito-Kathoden waren sehr robust und vor allem zu 100 % wasserdicht, was man von den selbst hergestellten Kathoden nicht immer behaupten konnte. Zudem liefert Vito mit dem patentierten maschinellen Herstellungsprozess Kathoden, welche stets dieselben Eigenschaften aufweisen und somit reproduktive Versuchsergebnisse zulassen (bei gleichen Anoden).

Die Versuche zur Untersuchung des Einflusses von Glasfaserseparatoren haben gezeigt, dass kein negativer Effekt auf die Leistungsausbeuten mit den MBZ festgestellt werden konnte (siehe Abbildung 19, Abbildung 20). Mit einem Preis von ca. 8 €/m² ist die Glasfasermatte somit ein idealer Separator, welcher bei Bedarf auch einfach ausgetauscht werden kann, wie es zum Beispiel beim 255 L MBZ-Prototyps gehandhabt wurde.

5.2 255 L MBZ-Prototyp

Die Voruntersuchungen zur Parameterbestimmung des 255 L MBZ-Prototyps verliefen allesamt wie erwartet und die Ergebnisse haben deutlich gezeigt, welches Potential die großskaligen VitoCORE®-Kathoden besitzen.

Die ermittelten Sauerstoffdiffusionsraten und die dazugehörigen Belüftungskoeffizienten (siehe Tabelle 10) bewegen sich in dem in der Literatur dokumentiertem Bereich für Gasdiffusionskathoden, welcher sich von 0,6 – 6,0*10⁻³ cm/s erstreckt (Lee und Lin 2015; Yang et al. 2015; Vogl et al. 2016; Cheng et al. 2006). Somit kann ausgeschlossen werden, dass es zu einem übermäßigen Sauerstoffeintrag in den Reaktor kommt und die Anodenreaktion womöglich beeinträchtigt wird. Dies wird ebenfalls durch die Verläufe der Anodenpotentiale während der Polarisierungen bestätigt, welche in dem erwarteten Bereich um -400 mV liegen (siehe Abbildung 31), was dafür spricht, dass die exoelektrogene Kohlenstoffoxidation unbeeinflusst ablief.

Die ermittelten ORR-Raten (Tabelle 11) zeigen deutlich, dass die Kathoden bei den erwarteten, durch die exoelektrogenen Bakterien erzeugten Stromstärken ($< 1 \text{ A/m}^2_{\text{Kat}}$), nicht mehr zwingend den limitierende Faktor der Leistungsabgabe darstellen, so wie es in der Literatur dokumentiert wird (Cheng und Logan 2011). Dass dies tatsächlich auch im praktischen Betrieb mit realem Abwasser zutrifft, zeigt die erste Polarisation nach 14 Tagen eindrucksvoll (Abbildung 28). Hier sind Anstieg der Anodenpotentiale und Abfall der Kathodenpotentiale fast identisch, so dass keine der beiden Reaktionen eindeutig als die Limitierende eingestuft werden kann. Die resultierende Polarisationskurve ähnelt somit im Prinzip der einer idealen Gleichspannungsquelle (Logan 2008). Mit den in dieser Polarisation erreichten 317 mW/m³, was einer absoluten Leistung von ca. 81 mW entspricht, hat der 255 L MBZ-Prototyp somit eine höhere Leistung erzielt, als die in Tabelle 2 aufgeführte 250 L Einkammer-MBZ von Feng et al. (2014). Bei dieser Studie wurden insgesamt 2 m² platinbeschichtete Kathoden verwendet und eine maximale Leistung von 57 mW erreicht. Diese Studie ist auch am ehesten mit der hier vorgestellten vergleichbar, da eine ähnliche Einkammer-Konfiguration, ebenfalls GFB als Anoden verwendet und kommunales Abwasser mit vergleichbaren Eigenschaften eingesetzt wurde. Jedoch ist diese erreichte Leistung auch höher als die von dem 1.000 L MBZ-Stack (bestehend aus 50 jeweils 20L Zweikammer-MBZ), bei dem GAK als Anoden- und Kathodenmaterial eingesetzt wurde. Hier lag die absolute Leistung, die von

dem System abgegeben wurde während kommunales Abwasser verwendet wurde bei 42 – 46 mW (Liang et al. 2018). Dieser Vergleich mit den anderen wenigen Studien, die großskalige MBZ-Systeme verwendet haben zeigt, dass die Grundidee des eintauchbaren Elektrodenmoduls und der grundlegende Aufbau des Reaktors praxistauglich und technisch erfolgreich umsetzbar ist.

Auch der Vergleich der bei der ersten Polarisation gewonnenen Daten mit dem in Phase 2 dieses Forschungsauftrages untersuchten 45 L MBZ Systems liefert stichhaltige Hinweise, dass die Hochskalierung von 11 auf 255 Liter erfolgreich und fast ohne Einbußen hinsichtlich der Leistung gelungen ist. Vergleicht man die in Tabelle 15 aufgelisteten maximal erreichten absoluten Leistungen und Leistungsdichten während der ersten Polarisation des 255 L MBZ Prototyps und dem 45 L MBZ Systems aus der vergangenen Phase, so wird ersichtlich, dass die Skalierung des Reaktorvolumens fast im gleichen Maße auch auf die Leistungen übertragen wurden. Dadurch, dass in den beiden Systemen unterschiedliche spezifische Anoden- und Kathodenflächen vorlagen, sind die Faktoren für die anoden- und kathodenspezifischen Leistungsdichten dementsprechend unterschiedlich.

Während der ersten Versuchseinstellung bei einer HRT von 44 Stunden erzielte der 255 L MBZ-Prototyp absolut zufriedenstellende Ergebnisse in Bezug auf Nährstoffelimination und Energierückgewinnung. Im Schnitt wurde hier von dem Prototyp 41 % des zufließenden CSB_{hom} eliminiert (Tabelle 13) und zu 29,5 % zu Strom umgewandelt (Coulomb'sche Effizienz). Beim 45 L System lag zwar die CSB_{hom} -Elimination mit 67 % zwar höher, jedoch wurde das Substrat in diesem Falle nur zu 10,2 % von den exoelektrogenen Bakterien verstoffwechselt.

Tabelle 15: Vergleich der Leistungsdaten des 45 L MBZ-Systems und des 255 L MBZ-Prototyps während der ersten Polarisationen

Parameter	45 L	255 L	Faktor
Volumen pro Einheit [L]	11,2	255	22,8
Kathodenfläche pro Einheit [m²]	0,064	1,04	16,3
Anodenfläche pro Einheit [m²]	0,25	4,2	16,8
Max. Leistung [mW]	1,4	81	57,9
Max. LD_{Kat} [mW/m²_{Kat}]	22	78	3,5
Max. LD_{Vol} [mW/m³]	125	318	2,5

Bezogen auf die absolute Menge an elektrischer Energie, die pro abgebauter Masse an Substrat also von dem MBZ-System zurückgewonnen wurde (NER), lag der 255 L Prototyp bei dieser ersten Versuchseinstellung mit 0,18 kWh_{el}/kg_{CSB,abb.} über dem 45 L System, welches eine NER von 0,14 kWh_{el}/kg_{CSB,abb.} aufwies.

Ähnlich wie bereits beim 45 L MBZ-System beobachtet, wurde auch mit dem 255 L MBZ-Prototyp Stickstoff entfernt und zwar ebenfalls in einem ähnlichen Anteil wie der CSB. Während beim 45 L MBZ-System die Stickstoffelimination bei einer HRT von 44 Stunden mit 57 % knapp 10 % unter der CSB-Elimination lag, wurden mit dem 255 L Prototyp mit 27 % N_{ges} -Elimination etwa 17 % weniger Stickstoff als CSB eliminiert (Tabelle 13). Der Grund, warum mit dem Prototyp weniger Stickstoff eliminiert wurde, als mit dem 45 L System könnte in der kürzeren Betriebsdauer und somit dem kürzeren Biofilmlager auf der Kathode zusammenhängen. Die oben genannten Eliminationsraten des 45 L Systems stammen aus dem Zeitraum zwischen März und Juni 2015. Zu diesem Zeitpunkt war das System bereits 4 Monate in Betrieb und die Biozönose im kathodischen Biofilm hatte somit weitaus mehr Zeit sich an die Abwassereigenschaften und Bedingungen anzupassen, als es in der ersten Versuchseinstellung des 255 L MBZ-Prototyps der Fall war, welcher gerade einmal 14 Tage betrieben wurde, bevor die Beschickung auf eine HRT von 44 Stunden eingestellt wurde.

Ein weiterer Grund für die geringere Stickstoffelimination stellt wahrscheinlich auch das aufgetretene Scaling, also anorganische Ablagerungen an der Kathode, dar. Diese anorganischen Ablagerungen wirken sich, abgesehen von der Stickstoffentfernung, ebenfalls negativ auf sämtliche Leistungsparameter der Zelle aus. Wie in Abbildung 30 deutlich zu sehen ist, nimmt die vom 255 L Prototyp produzierte Leistung mit Beginn der Datenaufzeichnung kontinuierlich ab. Während der erste Leistungseinbruch an Tag 21 noch schön mit dem durch ein Regenerereignis hervorgerufenen Abfall der Leitfähigkeit in Zusammenhang gebracht werden kann, scheint der weitere Leistungsrückgang mit keinem weiteren erhobenen Parameter zu korrelieren. Einzig die stark verschlechterten Kathodenpotentiale, welche in Abbildung 31 auf der rechten Seite dargestellt sind, ließen während der Versuchsreihen darauf schließen, dass die Kathodenreaktion und somit die gesamte Leistung des Prototyps drastisch eingeschränkt. Als das Elektrodenmodul dann letztendlich aus dem Reaktor gehoben und die Kathoden begutachtet wurden, stellte sich heraus, dass es nicht, wie zunächst vermutet, an einem zu starkem Biofouling lag, sondern dass chemische Präzipitationen auf der Katalysatorschicht der Kathoden für diesen signifikanten Leistungsrückgang verantwortlich waren (siehe Abbildung 33). Woher diese Ausfällungen stammen ist zum derzeitigen Zeitpunkt unklar. Ausfällungen an Gasdiffusionskathoden sind nur vereinzelt dokumentiert worden. So stellten Jiang et al. (2011) mit Ihrer 20 L Multi-Elektroden MBZ (vgl. Tabelle 2) fest, dass sich nach wenigen Tagen kontinuierlichem Betrieb weiße Ablagerungen sowohl außen auf der Diffusionsschicht, als auch im Inneren auf der Katalysatorschicht der CC/Pt- Kathoden bildeten. Eine Elementaranalyse der Ausfällungen auf der Katalysatorschicht ergab, dass diese hauptsächlich aus Calcium (89 %) und Magnesium (7 %) bestanden. Dies wiederum lässt in Kombination mit Untersuchungen von Rau (2008) und Tilili et al. (2003), welche die elektrochemische Präzipitation von Carbonaten thermodynamisch und experimentell untersucht

haben, den Schluss zu, dass sich unter stark alkalischen Bedingungen (bis pH 12), die sich durch den Verbrauch an Protonen (bzw. der Bildung von Hydroxidionen, OH^-) bei der ORR in direkter Nähe zur Katalysatorschicht einstellen (Yuan et al. 2013), unlösliche Calcium- und Magnesiumcarbonate (CaCO_3 , MgCO_3) gebildet haben. Diese Ausfällung von Carbonaten an der Kathode ist somit proportional zur ORR-Rate, da der pH-Wert-Anstieg in unmittelbarer Nähe zur Katalysatorschicht direkt mit der Sauerstoffreduktion zusammenhängt (Oliot et al. 2016). Auch in dem 10 L MBZ Stack von Zhuang et al. (2012) wurden nach 30 Betriebstagen weißliche Ablagerungen auf den CC/ MnO_2 -Kathoden festgestellt, welche jedoch nicht weitergehend untersucht wurden (vgl. Tabelle 2). Das Phänomen des anorganischen Kathodenfoulings wurde in zwei aufeinanderfolgenden Studien (Santini et al. 2015; Santini et al. 2017) detailliert betrachtet und festgestellt, dass es sich bei den Ausfällungen hauptsächlich um CaCO_3 und MgCO_3 handelt und dass die Salzkonzentration des Abwassers und dem sich an der Kathode einstellenden pH-Wert-Einfluss auf die Stärke des Scalings hat. Ebenso scheint auch die Stöchiometrie der ORR, also über welche Mechanismen der Sauerstoff reduziert wird, einen Einfluss auf das Scaling zu haben. Dies wiederum würde die Ergebnisse einer weiteren Studie bestätigen, in welcher unterschiedliche Stromkollektoren für Luftkathoden untersucht wurden. Hier wurde das Phänomen des Kathoden-Scalings ebenfalls beobachtet, jedoch fiel hier weiterhin auf, dass besonders Luftkathoden, welche Edeltstahlgewebe als Stromkollektor und Aktivkohle als Katalysator verwendeten von dem anorganischen Fouling betroffen waren (Janicek et al. 2015). Diese Ergebnisse würde dann auch erklären, warum die Scaling-Probleme mit den CC/Pt-Kathoden, welche im 45 L MBZ-System verwendet wurden, nicht aufgetreten sind. Einen Hinweis, wie man die Kathoden wieder regenerieren bzw. reinigen könnte, liefert die Studie von Zhang et al. (2017), in der unterschiedliche mechanische und chemische Herangehensweise an die Reinigung von SS/AC-Kathoden untersucht wurden. Hier hat sich, ähnlich wie in dieser hier präsentierten Studie beschrieben, herausgestellt, dass die mechanische Reinigung der von anorganischem Fouling betroffenen Kathoden nur bedingte Verbesserung der Leistungen zur Folge hatte (+ 7 %). Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die Carbonate die Katalysatorschicht „durchwachsen“ und die aktiven Zentren, welche für die ORR verantwortlich sind somit dauerhaft blockieren.

Oben genannte Ursachen für die Ausfällungen sind auf das hier untersuchte System nicht übertragbar. Demzufolge waren die Ablagerungen auch nicht vorhersehbar. Die Laboruntersuchungen zeigen in den Ablagerungen anders als obige Literatur nur geringe Mengen von Calcium, Kalium, Sulfat, Natrium und Magnesium im Promillbereich. Als wesentlicher Faktor ist somit nicht von Calcium- oder Magnesiumausfällungen auszugehen. Möglicherweise sind Silikat- oder Aluminiumverbindungen ausgefällt. Ursache und Zusammensetzung der Ablagerungen ist derzeit unklar.

Auch für das 255L-MBZ-System lässt sich anhand der CSB-, Stickstoff und AFS-Eliminationsraten schlussfolgern, dass die MBZ energetisch gesehen positive Auswirkungen auf den Klärprozess haben würde. Unter Einbezug der Energieeinsparung der maßgebenden Verbrauchergruppen würde sich eine Gesamtenergieeinsparung von rund 15,3 % ergeben. Die Erweiterung des bisherigen Kläranlagenmodells um ein dynamisches Modell zur Beschreibung der mikrobiellen und elektrischen Prozesse konnte die wichtigsten Zustandsvariablen, wie die Zellspannung und die gängigen Summenparameter umfassend abbilden. Neben der graphischen Gegegenüberstellung der beobachteten und simulierten Messwerte listet Tabelle 16 ergänzend die absoluten und relativen Standardfehler zur Beurteilung der Modellperformance auf. Die Zellspannung (U), der gelöste CSB (S_{CSB}) und der Ammoniumstickstoff (NH_4-N) weisen dabei bezüglich des relativen Standardfehlers niedrige Werte auf, was auf eine gute Modellanpassung hindeutet. Korrespondierend zur graphischen Darstellung des partikulären CSB (X_{CSB}) lässt sich dieser hingegen nur bedingt mit Hilfe des Modells abbilden. Dabei könnte eine Modellerweiterung um z.B. Adsorptionsprozesse an den Graphitfaserbürsten die Modellperformance verbessern.

Tabelle 16: Absoluter/relativer Standardfehler der 255 L-MBZ zur Beurteilung der Modellperformance

Betriebstag	U [mV]	S_{CSB} [mg _{CSB} /L]	X_{CSB} [mg _{CSB} /L]	S_{NH_4-N} [mg _N /L]
21-74	20,67 (15,5 %)	14,57 (19,8 %)	25,27 (41,6%)	2,41 (12,1%)

Anm: Werte in den Klammern entsprechen dem relativen Standardfehler

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Ergänzung der zweiten Phase des Forschungsauftrages „Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ hat weitere essentielle Erkenntnisse geliefert, welche von großer Bedeutung für den großtechnischen Einsatz der MBZ-Technologie auf Kläranlagen sind. Die im Projektphase 2.1 gewonnenen Erkenntnisse im Bereich mikrobieller Umsatzprozesse im Großmaßstab, der Erhöhung der Ausgangsspannung, der hydraulischen und konstruktiven Gestaltung des 255 L-Reaktors sowie im Bereich der detaillierten Energiemodellierung lassen eine Vergrößerung des MBZ-Technologie und deren weiteren technischen Einsatz sinnvoll erscheinen. In vielen Bereichen konnten in der abschließenden Projektphase Möglichkeiten der Kostensenkung aufgezeigt werden. Das betrifft die notwendigen spezifischen Anoden- und Kathodenvolumen, der Einsatz eines Separators aus dem Bereich des Schiffbaus zum Schutz der Kathode, die Optimierung der Hydraulik und Vermeidung größerer Strömungsaggregate im Reaktor, die Nutzung eines massentauglichen Aufwärtswandlers sowie der Verzicht auf Platin als Katalysator. Damit sind vielversprechende Schritte im Hinblick auf die Praxisanwendung gegangen worden. Im Detail ergab sich folgendes.

Es konnte unter definierten Bedingungen gezeigt werden, dass die Steigerung der Ausgangsspannung der MBZ von 110 mV auf 2,5 V mit Hilfe eines Aufwärtswandlers realisierbar ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass ein Leistungseinbruch des MBZ-Systems bei kurzfristiger Beaufschlagung mit ammoniumhaltigem Filtratwasser aus der Schlammmentwässerung zu erwarten ist. Dies ist auf die erhöhten Konzentrationen von Ammonium bzw. von freiem Ammoniak zurückzuführen. Somit konnte erstmalig gezeigt werden, dass die MBZ-Technologie zwar robust ist, jedoch nicht für jeden Abwasserstrom uneingeschränkt geeignet ist. Stoßbelastungen mit hohen Ammoniumfrachten sollten in jedem Falle vermieden werden, um problematische und zeitaufwendige Betriebsausfälle des Systems zu verhindern.

Zum anderen konnte mit dem neu konzipierten eintauchbaren Elektrodenmodul, welches das weltweit größte seiner Art ist, gezeigt werden, welches Potential diese Technologie zu bieten hat. Im ersten Betriebsmonat zeigte der 255 L MBZ-Prototyp sehr gute Leistungsausbeuten, welche über denen des 45 L MBZ-Systems lagen und die zeigen, dass die Skalierung von 45 auf 255 L ohne Leistungsverluste realisiert werden kann. Auch beim 255 L MBZ-Prototyp wurde eine signifikante Stickstoffelimination und AFS-Umwandlung festgestellt. Hochrechnungen, welche im Abschlussbericht von Phase 2 aufgestellt worden sind, konnten somit für dieses System im Praxismaßstab bestätigt werden. Für das 255 L-System wurden ähnliche Eliminationsraten wie für das 45 L MBZ-System erreicht. Die Energiebilanzen fallen somit ähnlich positiv aus. Zudem konnte ein dynamisches Modell entwickelt werden, das die biochemischen und elektrischen Prozesse mikrobieller Brennstoffzellen umfassend beschreibt.

Unter Zuhilfenahme des dynamischen Modellansatzes kann die Energiebilanz künftig für ein deutlich größeres Spektrum an Belastungsszenarien durchgeführt werden, wodurch präzisere Aussagen bezüglich des Einsatzes mikrobieller Brennstoffzellen auf Kläranlagen getätigt werden können. Nichtsdestotrotz sind aufgrund der erstmaligen Anwendung des erweiterten CBE-Modells ergänzende Untersuchungen notwendig, um die Praxistauglichkeit des Modells weiter zu verifizieren.

Problematisch waren Leistungseinbußen aufgrund von anorganischem Scaling der Kathoden, wodurch die Leistung kontinuierlich bis auf knapp 9 % der anfänglichen Leistung abfiel. Dieser Leistungsabfall äußerte sich ebenfalls in sinkenden Stickstoffeliminationsraten. Die mechanische Reinigung der Kathoden brachte eine Verbesserung auf etwa 22 % der Ausgangsleistung, was darauf schließen lässt, dass eine weitergehende chemische Behandlung der Kathoden nötig wäre.

Die Ursache der anorganischen Ablagerungen ist zwingend zu klären. Messbar war eine lokale Erhöhung des pH-Wertes an den Kathoden, die die Ausfällungen begünstigt haben. Es ist nun zu klären, ob die Ausfällungen aufgrund des stark salzhaltigen Abwassers der KA Bottrop, oder aber aufgrund der großmaßstäblich eingesetzten Kathoden aufgetreten ist. Tatsächlich traten die Ausfällungen bei den kleineren Laborkathoden mit Abwasser nicht auf. Um die Frage nach der eigentlichen Ursache der Ablagerungen jedoch restlich zu klären, wären Versuche mit einem neuen Modul und mit Abwasser anderen Ursprungs analog zu den hier beschriebenen Versuchen wünschenswert. Laboruntersuchungen zeigen in den Ablagerungen geringe Mengen von Calcium, Kalium, Sulfat, Natrium und Magnesium im Promillbereich. Als wesentlicher Faktor ist somit nicht von Calcium- oder Magnesiumausfällungen auszugehen. Ursache und Zusammensetzung der Ablagerungen ist derzeit unklar.

Die Konstruktion des neuen eintauchbaren Elektrodenmoduls hat sich als erfolgreich erwiesen. Aufgrund der hier erzielten Ergebnisse kann dazu geraten werden, den Anodendurchmesser weiter zu verringern. Es wurden bisher keinerlei Verstopfungen oder Verzopfungen festgestellt und die aufgezeichneten Anodenpotentiale deuteten auf keine Limitierung der exoelektrogenen Kohlenstoffoxidation hin. Somit kann mit einer Reduzierung des Durchmessers der Anoden eine Steigerung der Kathoden-Packungsdichte erzielt werden. Und dies scheint letztendlich die maßgebliche Kenngröße zu sein, welche eine weitere Hochskalierung ohne Leistungseinbußen erlaubt.

7 Literaturverzeichnis

- Aktan, Cigdem Kalkan; Yapsakli, Kozet; Mertoglu, Bulent (2012): Inhibitory effects of free ammonia on Anammox bacteria. In: *Biodegradation* 23 (5), S. 751–762. DOI: 10.1007/s10532-012-9550-0.
- Albach, M. (2011): Elektrotechnik. München: Pearson.
- Alvarez-Gallego, Yolanda; Vermeiren, Philippe; Claes, A.-V.; Adriansens, W. (2015): Gas Diffusion Electrode, Method of Producing Same, Membrane Electrode Assembly Comprising Same and Method of Producing Membrane Electrode Assembly Comprising Same. Veröffentlichungsnr: US 9,105,933 B2.
- Angelidaki, I.; Ahring, B. K. (1994): Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: effect of temperature. In: *Water Research* 28 (3), S. 727–731, zuletzt geprüft am 26.04.2017.
- Anthonisen, A. C.; Loehr, R. C.; Prakasam T. B. S.; Srinath E. G. (1976): Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. In: *J. Water pollution control federation* 48 (5), S. 835–852, zuletzt geprüft am 14.04.2016.
- Brdjanovic, Damir (2015): Applications of activated sludge models. London: IWA Publishing. Online verfügbar unter <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&AN=1023340>.
- Calli, Baris; Mertoglu, Bulent; Inanc, Bulent; Yenigun, Orhan (2005): Effects of high free ammonia concentrations on the performances of anaerobic bioreactors. In: *Process Biochemistry* 40 (3-4), S. 1285–1292. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.05.008.
- Chen, Jian Lin; Ortiz, Raphael; Steele, Terry W. J.; Stuckey, David C. (2014): Toxicants inhibiting anaerobic digestion. A review. In: *Biotechnology Advances* 32 (8), S. 1523–1534. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2014.10.005.
- Chen, Zhihao; Li, Kexun; Zhang, Peng; Pu, Liangtao; Zhang, Xi; Fu, Zhou (2015): The performance of activated carbon treated with H₃PO₄ at 80°C in the air-cathode microbial fuel cell. In: *Chemical Engineering Journal* 259, S. 820–826. DOI: 10.1016/j.cej.2014.08.059.
- Cheng, Shaoan; Liu, Hong; Logan, Bruce E. (2006): Increased performance of single-chamber microbial fuel cells using an improved cathode structure. In: *Electrochemistry Communications* 8 (3), S. 489–494. DOI: 10.1016/j.elecom.2006.01.010.
- Cheng, Shaoan; Logan, Bruce E. (2011): Increasing power generation for scaling up single-chamber air cathode microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 102 (6), S. 4468–4473. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.104.
- Cheng, Shaoan; Wu, Jiancheng (2013): Air-cathode preparation with activated carbon as catalyst, PTFE as binder and nickel foam as current collector for microbial fuel cells. In: *Bioelectrochemistry (Amsterdam, Netherlands)* 92, S. 22–26. DOI: 10.1016/j.bioelechem.2013.03.001.
- Cheng, Shaoan; Xing, Defeng; Call, Douglas F.; Logan, Bruce E. (2009): Direct Biological Conversion of Electrical Current into Methane by Electromethanogenesis. In: *Environmental Science & Technology* 43 (10), S. 3953–3958. DOI: 10.1021/es803531g.

- Coronado, J.; Perrier, M.; Tartakovsky, B. (2013): Pulse-width modulated external resistance increases the microbial fuel cell power output. In: *Bioresource Technology* 147, S. 65–70. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.005.
- Coronado, J.; Tartakovsky, B.; Perrier, M. (2015): On-line monitoring of microbial fuel cells operated with pulse-width modulated electrical load. In: *Journal of Process Control* 35, S. 59–64. DOI: 10.1016/j.jprocont.2015.08.004.
- Das, D. (2018): *Microbial Fuel Cell. A Bioelectrochemical System that Converts Waste to Watts*. Heidelberg, New York, New Delhi: Springer, zuletzt geprüft am 17.08.2018.
- Dekker, Arjan; Ter Heijne, Annemiek; Saakes, Michel; Hamelers, Hubertus V. M.; Buisman, Cees J. N. (2009): Analysis and improvement of a scaled-up and stacked microbial fuel cell. In: *Environmental Science & Technology* 43 (23), S. 9038–9042. DOI: 10.1021/es901939r.
- DESTATIS (2015): Öffentliche Abwasserbehandlung und -entsorgung. Fachserie 19, Reihe 2.1.2. Wiesbaden: Statistisches Bundesamt (Öffentliche Wasserversorgung und öffentliche Abwasserentsorgung), zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Dewan, Alim; Beyenal, Haluk; Lewandowski, Zbigniew (2009): Intermittent Energy Harvesting Improves the Performance of Microbial Fuel Cells. In: *Environmental Science & Technology* 43 (12), S. 4600–4605. DOI: 10.1021/es8037092.
- DIN EN 12255-15, 2004: DIN EN 12255-15: Kläranlagen - Teil 15: Messung der Sauerstoffzufuhr in Reinwasser in Belüftungsbecken von Belebungsanlagen.
- DIN EN ISO 11733, 2004: DIN EN ISO 11733: Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium - Belebtschlamm-Simulationstest (ISO 11733:2004).
- Dong, Heng; Yu, Hongbing; Wang, Xin (2012a): Catalysis kinetics and porous analysis of rolling activated carbon-PTFE air-cathode in microbial fuel cells. In: *Environmental Science & Technology* 46 (23), S. 13009–13015. DOI: 10.1021/es303619a.
- Dong, Heng; Yu, Hongbing; Wang, Xin; Zhou, Qixing; Feng, Junli (2012b): A novel structure of scalable air-cathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells. In: *Water Research* 46 (17), S. 5777–5787. DOI: 10.1016/j.watres.2012.08.005.
- Dong, Yue; Qu, Youpeng; He, Weihua; Du, Yue; Liu, Jia; Han, Xiaoyu; Feng, Yujie (2015): A 90-liter stackable baffled microbial fuel cell for brewery wastewater treatment based on energy self-sufficient mode. In: *Bioresource Technology* 195, S. 66–72. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.06.026.
- Donovan, Conrad; Dewan, Alim; Peng, Huan; Heo, Deukhyoun; Beyenal, Haluk (2011): Power management system for a 2.5W remote sensor powered by a sediment microbial fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 196 (3), S. 1171–1177. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.099.
- DWA (2003): ATV-DVWK-A 198. Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 30.08.2016.

- DWA (2011): 24. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Stromverbrauch: 4.300 Kläranlagen unter der Lupe. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 08.07.2018.
- DWA (2016a): 29. Leistungsvergleich kommunaler Kläranlagen. Abwasserabfluss im Mischsystem. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 09.01.2018.
- DWA (2016b): Bemessung von Kläranlagen in warmen und kalten Klimazonen. DWA-Themen T4/2016. Korrigierte Fassung. Hennef: Deutsche Vereinigung für Wasserwirt
- DWA (2016c): Arbeitsblatt DWA-A 131. Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen. Hennef: Ges. zur Förderung der Abwassertechnik e.V, zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Fan, Yanzhen; Han, Sun-Kee; Liu, Hong (2012): Improved performance of CEA microbial fuel cells with increased reactor size. In: *Energy & Environmental Science* 5 (8), S. 8273. DOI: 10.1039/c2ee21964f.
- Feng, Yujie; He, Weihua; Liu, Jia; Wang, Xin; Qu, Youpeng; Ren, Nanqi (2014): A horizontal plug flow and stackable pilot microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. In: *Bioresour. Technol.* 156, S. 132–138. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.12.104.
- Feng, Yujie; Wang, Xin; Logan, Bruce E.; Lee, He (2008): Brewery wastewater treatment using air-cathode microbial fuel cells. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 78 (5), S. 873–880. DOI: 10.1007/s00253-008-1360-2.
- Feng, Yujie; Yang, Qiao; Wang, Xin; Logan, Bruce E. (2010): Treatment of carbon fiber brush anodes for improving power generation in air-cathode microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 195 (7), S. 1841–1844. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.10.030.
- Gallert, C.; Winter, J. (1997): Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes - effect of ammonia on glucose degradation and methane production. In: *Appl Microbiol Biotechnol* 48, S. 405–410, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Ge, Zheng; He, Zhen (2016): Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater. Treatment, energy, and cost. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 2 (2), S. 274–281. DOI: 10.1039/C6EW00020G.
- Gujer, Willi; Henze, Mogens; Mino, Takahashi; van Loosdrecht, Mark (1999): Activated Sludge Model No. 3. In: *Water Science and Technology* 39 (1), S. 183–193. DOI: 10.1016/S0273-1223(98)00785-9.
- Haupt, D.; Gomes, L.; Niedermeiser, M.; Schläfer, O.; Sievers, M.; Muddemann, T. et al. (2017): Scale-up von Bio-Brennstoffzellen für die Direkt-Stromgewinnung aus Abwasser. In: *Tagungsband 6. Industrietage Wassertechnik, 14./15.11.2017, Dortmund*, S. 279–286, zuletzt geprüft am 11.12.2017.
- He, Weihua; Liu, Jia; Li, Da; Wang, Haiman; Qu, Youpeng; Wang, Xin; Feng, Yujie (2014): The electrochemical behavior of three air cathodes for microbial electrochemical system (MES) under meter scale water pressure. In: *Journal of Power Sources* 267, S. 219–226. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.05.028.
- Henze, Mogens; Harremoës, Poul; Cour Jansen, Jes; Arvin, Erik (1997): Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. Second Edition. Berlin, Heidelberg: Springer (Environmental Engineering). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-22605-6>.

- Hiegemann, H.; Lübken, M.; Schulte, P.; Schmelz, K.-G.; Gredigk-Hoffmann, S.; Wichern, M. (2015a): Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellen-Technik für den Kläranlagenbetrieb - Phase 2". Abschlussbericht (AZ IV-7-042 600 003 H): MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, zuletzt geprüft am 29.03.2017.
- Hiegemann, H.; Lübken, M.; Schulte, P.; Schmelz, K.-G.; Gredigk-Hoffmann, S.; Wichern, M. (2016a): Hochskalierung mikrobieller Brennstoffzellen - Aktivkohle als Alternative zum hochpreisigen Platin. In: *KA Korrespondenz Abwasser, Abfall* 63 (8), S. 697–703, zuletzt geprüft am 22.08.2016.
- Hiegemann, Heinz; Herzer, Daniel; Nettmann, Edith; Lübken, Manfred; Schulte, Patrick; Schmelz, Karl-Georg et al. (2016b): An integrated 45L pilot microbial fuel cell system at a full-scale wastewater treatment plant. In: *Bioresource Technology* 218, S. 115–122. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.06.052.
- Hiegemann, Heinz; Lübken, Manfred; Schulte, Patrick; Schmelz, Karl-Georg; Gredigk-Hoffmann, Sylvia; Wichern, M. (2015b): Optimierung der mikrobiellen Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb. In: *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* (236), 20/1 - 20/15, zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Hiegemann, Heinz; Lübken, Manfred; Schulte, Patrick; Schmelz, Karl-Georg; Gredigk-Hoffmann, Sylvia; Wichern, Marc (2018): Inhibition of microbial fuel cell operation for municipal wastewater treatment by impact loads of free ammonia in bench- and 45 L-scale. In: *Science of The Total Environment* 624, S. 34–39. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.072.
- Hiegemann, H., Littfinski, T., Lübken, M., Klein, D., Schmelz, K.-G., Ooms, K., Wichern, M., 2019. Submersible 255 L prototype microbial fuel cell module integrated in a full-scale wastewater treatment plant during continuous long-term operation. In preparation
- Janicek, Anthony; Fan, Yanzhen; Liu, Hong (2015): Performance and stability of different cathode base materials for use in microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 280, S. 159–165. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.098.
- Jiang, Daqian; Curtis, Michael; Troop, Elizabeth; Scheible, Karl; McGrath, Joy; Hu, Boxun et al. (2011): A pilot-scale study on utilizing multi-anode/cathode microbial fuel cells (MAC MFCs) to enhance the power production in wastewater treatment. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (1), S. 876–884. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.074.
- Kim, Hyun-Woo; Nam, Joo-Youn; Shin, Hang-Sik (2011a): Ammonia inhibition and microbial adaptation in continuous single-chamber microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 196 (15), S. 6210–6213. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.061.
- Kim, Taeyoung; Kang, Sukwon; Sung, Je Hoon; Kang, Youn Koo; Kim, Young Hwa; Jang, Jae Kyung (2016): Characterization of Polyester Cloth as an Alternative Separator to Nafion Membrane in Microbial Fuel Cells for Bioelectricity Generation Using Swine Wastewater. In: *Journal of microbiology and biotechnology* 26 (12), S. 2171–2178. DOI: 10.4014/jmb.1608.08040.
- Kim, Younggy; Hatzell, Marta C.; Hutchinson, Adam J.; Logan, Bruce E. (2011b): Capturing power at higher voltages from arrays of microbial fuel cells without voltage reversal. In: *Energy & Environmental Science* 4 (11), S. 4662. DOI: 10.1039/c1ee02451e.

- Kletke, T. (2018): Einflussfaktoren auf die Betriebsweise von mikrobiellen Brennstoffzellen in der Abwasserreinigung. Dissertation. Bochum: Gesellschaft zur Förderung des Lehrstuhls für Siedlungswasserwirtschaft und Umwelttechnik an der Ruhr-Universität Bochum e.V. (Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, 73).
- Kletke, T.; Lübken, M.; Wichern, M. (2012): MBZ NRW - Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb. Phase 1. AZ IV-7-042 600 003 H. Aachen: MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, zuletzt geprüft am 30.08.2016.
- Koch, G.; Kühni, M.; Gujer, W.; Siegrist, H. (2000): Calibration and validation of activated sludge model no. 3 for Swiss municipal wastewater. In: *Water Research* 34 (14), S. 3580–3590. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00105-6.
- Kondaveeti, Sanath; Lee, Juho; Kakarla, Ramesh; Kim, Hong Suck; Min, Booki (2014): Low-cost separators for enhanced power production and field application of microbial fuel cells (MFCs). In: *Electrochimica Acta* 132, S. 434–440. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.046.
- Koster, I. W. (1986): Characteristics of the pH-influenced adaptation of methanogenic sludge to ammonium toxicity. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol* 36, S. 445–455, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Kuntke, P.; Geleji, M.; Bruning, H.; Zeeman, G.; Hamelers, H. V. M.; Buisman, C. J. N. (2011): Effects of ammonium concentration and charge exchange on ammonium recovery from high strength wastewater using a microbial fuel cell. In: *Bioresource Technology* 102 (6), S. 4376–4382. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.12.085.
- Lanas, Vanessa; Ahn, Yongtae; Logan, Bruce E. (2014): Effects of carbon brush anode size and loading on microbial fuel cell performance in batch and continuous mode. In: *Journal of Power Sources* 247, S. 228–234. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.110.
- Lanas, Vanessa; Logan, Bruce E. (2013): Evaluation of multi-brush anode systems in microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 148, S. 379–385. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.154.
- Lee, C.-Y.; Lin, Y.-H. (2015): The Electricity Generation in Microbial Fuel Cells Using Reaeration Mechanism for Cathodic Oxygen Reduction. In: *J Civil Environ Eng* 5 (6). DOI: 10.4172/2165-784X.1000203.
- Liang, Peng; Duan, Rui; Jiang, Yong; Zhang, Xiaoyuan; Qiu, Yong; Huang, Xia (2018): One-year operation of 1000-L modularized microbial fuel cell for municipal wastewater treatment. In: *Water Research* 141, S. 1–8. DOI: 10.1016/j.watres.2018.04.066.
- Liang, Peng; Wei, Jincheng; Li, Ming; Huang, Xia (2013): Scaling up a novel denitrifying microbial fuel cell with an oxic-anoxic two stage biocathode. In: *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 7 (6), S. 913–919. DOI: 10.1007/s11783-013-0583-3.
- Littfinski T., Hiegemann H., Lübken M., Gehring T., Schmelz K.-G., Wichern M. (2019): Dynamic modelling of the bioelectrochemical and electrical processes of a 255 L prototype microbial fuel cell operated with municipal wastewater. In preparation
- Liu, Hong; Cheng, Shaoan; Huang, Liping; Logan, Bruce E. (2008): Scale-up of membrane-free single-chamber microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 179 (1), S. 274–279. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.12.120.

- Liu, Hong; Cheng, Shaoan; Logan, Bruce E. (2005): Production of Electricity from Acetate or Butyrate Using a Single-Chamber Microbial Fuel Cell. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2), S. 658–662. DOI: 10.1021/es048927c.
- Liu, Rui; Tursun, Haireti; Hou, Xiaoshu; Odey, Francis; Li, Yuan; Wang, Xiaohui; Xie, Tao (2017): Microbial community dynamics in a pilot-scale MFC-AA/O system treating domestic sewage. In: *Bioresource Technology* 241, S. 439–447. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.05.122.
- Liu, Yi; Li, Kexun; Ge, Baochao; Pu, Liangtao; Liu, Ziqi (2016): Influence of Micropore and Mesoporous in Activated Carbon Air-cathode Catalysts on Oxygen Reduction Reaction in Microbial Fuel Cells. In: *Electrochimica Acta* 214, S. 110–118. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.08.034.
- Liu, Zi-Wu; Peng, Feng; Wang, Hong-Juan; Yu, Hao; Zheng, Wen-Xu; Yang, Jian (2011): Phosphorus-doped graphite layers with high electrocatalytic activity for the O₂ reduction in an alkaline medium. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 50 (14), S. 3257–3261. DOI: 10.1002/anie.201006768.
- Logan, Bruce E. (2008): *Microbial fuel cells*. Hoboken and N.J: Wiley-Interscience.
- Logan, Bruce E. (2009): Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells. In: *Nature reviews. Microbiology* 7 (5), S. 375–381. DOI: 10.1038/nrmicro2113.
- Logan, Bruce E. (2010): Scaling up microbial fuel cells and other bioelectrochemical systems. In: *Applied Microbiology and Biotechnology* 85 (6), S. 1665–1671. DOI: 10.1007/s00253-009-2378-9.
- Logan, Bruce E.; Hamelers, Bert; Rozendal, René; Schröder, Uwe; Keller, Jürg; Freguia, Stefano et al. (2006): Microbial Fuel Cells. Methodology and Technology †. In: *Environmental Science & Technology* 40 (17), S. 5181–5192. DOI: 10.1021/es0605016.
- Logan, Bruce E.; Wallack, Maxwell J.; Kim, Kyoung-Yeol; He, Weihua; Feng, Yujie; Saikaly, Pascal E. (2015): Assessment of Microbial Fuel Cell Configurations and Power Densities. In: *Environmental Science & Technology Letters* 2 (8), S. 206–214. DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00180.
- Lu, Mengqian; Chen, Shing; Babanova, Sofia; Phadke, Sujal; Salvacion, Michael; Mirhosseini, Auvid et al. (2017): Long-term performance of a 20-L continuous flow microbial fuel cell for treatment of brewery wastewater. In: *Journal of Power Sources* 356, S. 274–287. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.132.
- Meehan, Andrew; Gao, Hongwei; Lewandowski, Zbigniew (2011): Energy Harvesting With Microbial Fuel Cell and Power Management System. In: *IEEE Transactions on Power Electronics* 26 (1), S. 176–181. DOI: 10.1109/TPEL.2010.2054114.
- Merino-Jimenez, Irene; Santoro, Carlo; Rojas-Carbonell, Santiago; Greenman, John; Ieropoulos, Ioannis; Atanassov, Plamen (2016): Carbon-Based Air-Breathing Cathodes for Microbial Fuel Cells. In: *Catalysts* 6 (9), S. 127. DOI: 10.3390/catal6090127.
- Min, Booki; Logan, Bruce E. (2004): Continuous Electricity Generation from Domestic Wastewater and Organic Substrates in a Flat Plate Microbial Fuel Cell. In: *Environmental Science & Technology* 38 (21), S. 5809–5814. DOI: 10.1021/es0491026.

- MKULNV (2014): Entwicklung und Stand der Abwasserbeseitigung in Nordrhein-Westfalen. 17. Aufl. Düsseldorf: MKULNV: Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Molognoni, Daniele; Puig, Sebastià; Balaguer, M. Dolores; Liberale, Alessandro; Capodaglio, Andrea G.; Callegari, Arianna; Colprim, Jesús (2014): Reducing start-up time and minimizing energy losses of Microbial Fuel Cells using Maximum Power Point Tracking strategy. In: *Journal of Power Sources* 269, S. 403–411. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.033.
- Moon, J. M.; Kondaveeti, S.; Min, B. (2015): Evaluation of Low-Cost Separators for Increased Power Generation in Single Chamber Microbial Fuel Cells with Membrane Electrode Assembly. In: *Fuel Cells* 15 (1), S. 230–238. DOI: 10.1002/fuce.201400036.
- Muddemann, Thorben; Haupt, Dennis René; Gomes Silva e Silva, Leandro; Jiang, Bolong; Kunz, Ulrich; Bormann, Hinnerk et al. (2017): Integration of Upscaled Microbial Fuel Cells in Real Municipal Sewage Plants. In: *ECS Transactions* 77 (11), S. 1053–1077. DOI: 10.1149/07711.1053ecst.
- Nam, Joo-Youn; Kim, Hyun-Woo; Shin, Hang-Sik (2010): Ammonia inhibition of electricity generation in single-chambered microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 195 (19), S. 6428–6433. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.091.
- Oliot, Manon; Galier, Sylvain; Roux de Balmann, Hélène; Bergel, Alain (2016): Ion transport in microbial fuel cells. Key roles, theory and critical review. In: *Applied Energy* 183, S. 1682–1704. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.09.043.
- Owen, W. F. (1982): Energy in wastewater treatment. Engelwood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc.
- Pinto, R. P.; Srinivasan, B.; Manuel, M-F; Tartakovsky, B. (2010): A two-population bio-electrochemical model of a microbial fuel cell. In: *Bioresource Technology* 101 (14), S. 5256–5265. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.01.122.
- Pinto, R. P.; Srinivasan, B.; Tartakovsky, B. (2011): A unified model for electricity and hydrogen Production in microbial electrochemical cells. In: *18th IFAC World Congress Vol. 44*, S. 5046–5051.
- Rabe, Markus; Spiekermann, Sven; Wenzel, Sigrid (2008): Verifikation und Validierung für die Simulation in Produktion und Logistik. Vorgehensmodelle und Techniken. Berlin, Heidelberg: Springer (VDI-Buch). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-35282-2>.
- Rau, Greg H. (2008): Electrochemical Splitting of Calcium Carbonate to Increase Solution Alkalinity. Implications for Mitigation of Carbon Dioxide and Ocean Acidity. In: *Environmental Science & Technology* 42 (23), S. 8935–8940. DOI: 10.1021/es800366q.
- Recio-Garrido, Didac; Perrier, Michel; Tartakovsky, Boris (2014): Parameter Estimation of a Microbial Fuel Cell Process Control-Oriented Model.
- Recio-Garrido, Dídac; Perrier, Michel; Tartakovsky, Boris (2016): Combined bioelectrochemical-electrical model of a microbial fuel cell. In: *Bioprocess and biosystems engineering* 39 (2), S. 267–276. DOI: 10.1007/s00449-015-1510-8.
- Ren, Shiting; Xia, Xue; Yuan, Lulu; Liang, Peng; Huang, Xia (2013): Enhancing charge harvest from microbial fuel cells by controlling the charging and discharging frequency of

- capacitors. In: *Bioresource Technology* 146, S. 812–815. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.08.055.
- Riedel, E.; Janiak, C. (2007): *Anorganische Chemie*. 7. Aufl. Berlin, New York: Walter de Gruyter, zuletzt geprüft am 15.08.2018.
- Rieger, Leiv (2013): *Guidelines for using activated sludge models*. London: IWA Publishing (Scientific and technical report series, number 22). Online verfügbar unter <http://site.ebrary.com/lib/alltitles/docDetail.action?docID=10733004>.
- Rismani-Yazdi, Hamid; Carver, Sarah M.; Christy, Ann D.; Tuovinen, Olli H. (2008): Cathodic limitations in microbial fuel cells. An overview. In: *Journal of Power Sources* 180 (2), S. 683–694. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.074.
- Rossi, Ruggero; Yang, Wulin; Zikmund, Emily; Pant, Deepak; Logan, Bruce E. (2018): In situ biofilm removal from air cathodes in microbial fuel cells treating domestic wastewater. In: *Bioresource Technology* 265, S. 200–206. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.06.008.
- Santini, M.; Marzorati, S.; Fest-Santini, S.; Trasatti, S.; Cristiani, P. (2017): Carbonate scale deactivating the biocathode in a microbial fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 356, S. 400–407. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.088.
- Santini, Maurizio; Guilizzoni, Manfredo; Lorenzi, Massimo; Atanassov, Plamen; Marsili, Enrico; Fest-Santini, Stephanie et al. (2015): Three-dimensional X-ray microcomputed tomography of carbonates and biofilm on operated cathode in single chamber microbial fuel cell. In: *Biointerphases* 10 (3), S. 31009. DOI: 10.1116/1.4930239.
- Shi, Xinxin; Feng, Yujie; Wang, Xin; Lee, He; Liu, Jia; Qu, Youpeng et al. (2012): Application of nitrogen-doped carbon powders as low-cost and durable cathodic catalyst to air-cathode microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 108, S. 89–93. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.12.078.
- Sievers, M.; Haupt, D.; Muddemann, T.; Schläfer, O.; Niedermeiser, M.; Jiang, B.; Kunz, U. (2017): Mikrobielle Brennstoffzellen als Vorbehandlung in der Abwasserreinigung. In: *Gewässerschutz-Wasser-Abwasser* (245), 22/1 - 22/14.
- Sievers, M.; Haupt, D.; Niedermeiser, M.; Schläfer, O.; Zeller, T.; Schlecht, J. et al. (2018): Die bio-elektrochemische Brennstoffzelle als Baustein einer energieerzeugenden Abwasserbehandlungsanlage (BioBZ). Schlussbericht (Förderkennzeichen: 02WER1317A bis F): BMBF: Bundesministerium für Bildung und Forschung, zuletzt geprüft am 19.11.2018.
- Sprott, G. D.; Patel, G. B. (1986): Ammonia toxicity in pure cultures of methanogenic bacteria. In: *Systematic and Applied Microbiology* 7 (2-3), S. 358–363.
- Sprott, G. D.; Shaw, K. M.; Jarrell, K. F. (1984): Ammonia/Potassium Exchange in methanogenic bacteria. In: *The Journal of Biological Chemistry* 259 (20), S. 12602–12608, zuletzt geprüft am 14.08.2018.
- Srikanth, Sandipam; Pant, Deepak; Dominguez-Benetton, Xochitl; Genné, Inge; Vanbroekhoven, Karolien; Vermeiren, Philippe; Alvarez-Gallego, Yolanda (2016): Gas Diffusion Electrodes Manufactured by Casting Evaluation as Air Cathodes for Microbial Fuel Cells (MFC). In: *Materials* 9 (7), S. 601. DOI: 10.3390/ma9070601.
- Tice, Ryan C.; Kim, Younggy (2014): Influence of substrate concentration and feed frequency on ammonia inhibition in microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 271, S. 360–365. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.08.016.

- Tlili, M. M.; Benamor, M.; Gabrielli, C.; Perrot, H.; Tribollet, B. (2003): Influence of the Interfacial pH on Electrochemical CaCO₃ Precipitation. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (11), C765. DOI: 10.1149/1.1613294.
- Vilajeliu-Pons, A.; Puig, S.; Salcedo-Dávila, I.; Balaguer, M. D.; Colprim, J. (2017): Long-term assessment of six-stacked scaled-up MFCs treating swine manure with different electrode materials. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 3 (5), S. 947–959. DOI: 10.1039/C7EW00079K.
- Vito NV (2014): Method of manufacturing gas diffusion electrodes. Angemeldet durch Vito NV. Anmeldenr: 13156781.0. Veröffentlichungsnr: EP 2770565 A1.
- Vogl, A.; Bischof, F.; Wichern, M. (2016): Increase life time and performance of Microbial Fuel Cells by limiting excess oxygen to the cathodes. In: *Biochemical Engineering Journal* 106, S. 139–146. DOI: 10.1016/j.bej.2015.11.015.
- Wang, Heming; Park, Jae-Do; Ren, Zhiyong Jason (2015): Practical energy harvesting for microbial fuel cells. A review. In: *Environmental Science & Technology* 49 (6), S. 3267–3277. DOI: 10.1021/es5047765.
- Wang, Xin; Gao, Ningshengjie; Zhou, Qixing; Dong, Heng; Yu, Hongbing; Feng, Yujie (2013): Acidic and alkaline pretreatments of activated carbon and their effects on the performance of air-cathodes in microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 144, S. 632–636. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.022.
- Wang, Zejie; Cao, Changli; Zheng, Yue; Chen, Shuiliang; Zhao, Feng (2014): Abiotic Oxygen Reduction Reaction Catalysts Used in Microbial Fuel Cells. In: *ChemElectroChem* 1 (11), S. 1813–1821. DOI: 10.1002/celec.201402093.
- Wang, Zejie; Mahadevan, Gurumurthy Dummi; Wu, Yicheng; Zhao, Feng (2017): Progress of air-breathing cathode in microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 356, S. 245–255. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.02.004.
- Watson, Valerie J.; Nieto Delgado, Cesar; Logan, Bruce E. (2013): Influence of chemical and physical properties of activated carbon powders on oxygen reduction and microbial fuel cell performance. In: *Environmental Science & Technology* 47 (12), S. 6704–6710. DOI: 10.1021/es401722j.
- Wei, Bin; Tokash, Justin C.; Chen, Guang; Hickner, Michael A.; Logan, Bruce E. (2012): Development and evaluation of carbon and binder loading in low-cost activated carbon cathodes for air-cathode microbial fuel cells. In: *RSC Advances* 2 (33), S. 12751–12758. DOI: 10.1039/C2RA21572A.
- Wu, Shijia; Li, Hui; Zhou, Xuechen; Liang, Peng; Zhang, Xiaoyuan; Jiang, Yong; Huang, Xia (2016): A novel pilot-scale stacked microbial fuel cell for efficient electricity generation and wastewater treatment. In: *Water Research* 98, S. 396–403. DOI: 10.1016/j.watres.2016.04.043.
- Yang, Lijun; Jiang, Shujuan; Zhao, Yu; Zhu, Lei; Chen, Sheng; Wang, Xizhang et al. (2011): Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 50 (31), S. 7132–7135. DOI: 10.1002/anie.201101287.
- Yang, Wulin; He, Weihua; Zhang, Fang; Hickner, Michael A.; Logan, Bruce E. (2014a): Single-Step Fabrication Using a Phase Inversion Method of Poly(vinylidene fluoride) (PVDF)

- Activated Carbon Air Cathodes for Microbial Fuel Cells. In: *Environmental Science & Technology Letters* 1 (10), S. 416–420. DOI: 10.1021/ez5002769.
- Yang, Wulin; Kim, Kyoung-Yeol; Logan, Bruce E. (2015): Development of carbon free diffusion layer for activated carbon air cathode of microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 197, S. 318–322. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.08.119.
- Yang, Wulin; Kim, Kyoung-Yeol; Saikaly, Pascal E.; Logan, Bruce E. (2017): The impact of new cathode materials relative to baseline performance of microbial fuel cells all with the same architecture and solution chemistry. In: *Energy & Environmental Science* 38 (Part B), S. 2281. DOI: 10.1039/C7EE00910K.
- Yang, Wulin; Logan, Bruce E. (2016): Immobilization of a Metal-Nitrogen-Carbon Catalyst on Activated Carbon with Enhanced Cathode Performance in Microbial Fuel Cells. In: *ChemSusChem* 9 (16), S. 2226–2232. DOI: 10.1002/cssc.201600573.
- Yang, Wulin; Zhang, Fang; He, Weihua; Liu, Jia; Hickner, Michael A.; Logan, Bruce E. (2014b): Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) phase inversion coating as a diffusion layer to enhance the cathode performance in microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 269, S. 379–384. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.119.
- Yang, Zhi; Yao, Zhen; Li, Guifa; Fang, Guoyong; Nie, Huagui; Liu, Zheng et al. (2012): Sulfur-doped graphene as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction. In: *ACS Nano* 6 (1), S. 205–211. DOI: 10.1021/nn203393d.
- Yuan, Yong; Zhou, Shungui; Tang, Jiahuan (2013): In situ investigation of cathode and local biofilm microenvironments reveals important roles of OH⁻ and oxygen transport in microbial fuel cells. In: *Environmental Science & Technology* 47 (9), S. 4911–4917. DOI: 10.1021/es400045s.
- Zhang, Enren; Wang, Feng; Yu, Qingling; Scott, Keith; Wang, Xu; Diao, Guowang (2017): Durability and regeneration of activated carbon air-cathodes in long-term operated microbial fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 360, S. 21–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.05.119.
- Zhang, Fang; Chen, Guang; Hickner, Michael A.; Logan, Bruce E. (2012): Novel anti-flooding poly(dimethylsiloxane) (PDMS) catalyst binder for microbial fuel cell cathodes. In: *Journal of Power Sources* 218, S. 100–105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.06.088.
- Zhang, Fang; Cheng, Shaoan; Pant, Deepak; van Bogaert, Gilbert; Logan, Bruce E. (2009a): Power generation using an activated carbon and metal mesh cathode in a microbial fuel cell. In: *Electrochemistry Communications* 11 (11), S. 2177–2179. DOI: 10.1016/j.elecom.2009.09.024.
- Zhang, Xiaoyuan; Cheng, Shaoan; Liang, Peng; Huang, Xia; Logan, Bruce E. (2011): Scalable air cathode microbial fuel cells using glass fiber separators, plastic mesh supporters, and graphite fiber brush anodes. In: *Bioresource Technology* 102 (1), S. 372–375. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.090.
- Zhang, Xiaoyuan; Cheng, Shaoan; Wang, Xin; Huang, Xia; Logan, Bruce E. (2009b): Separator characteristics for increasing performance of microbial fuel cells. In: *Environmental Science & Technology* 43 (21), S. 8456–8461. DOI: 10.1021/es901631p.
- Zhang, Xiaoyuan; He, Weihua; Ren, Lijiao; Stager, Jennifer; Evans, Patrick J.; Logan, Bruce E. (2015): COD removal characteristics in air-cathode microbial fuel cells. In: *Bioresource Technology* 176, S. 23–31. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.11.001.

- Zhao, Feng; Harnisch, Falk; Schröder, Uwe; Scholz, Fritz; Bogdanoff, Peter; Hermann, Iris (2006): Challenges and Constraints of using Oxygen Cathodes in microbial fuel cells. In: *Environmental Science & Technology* (40 (17)), S. 5193–5199, zuletzt geprüft am 25.03.2014.
- Zhou, Lihua; Fu, Peng; Cai, Xixi; Zhou, Shungui; Yuan, Yong (2016): Naturally derived carbon nanofibers as sustainable electrocatalysts for microbial energy harvesting. A new application of spider silk. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 188, S. 31–38. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.01.063.
- Zhou, Minghua; Wang, Hongyu; Hassett, Daniel J.; Gu, Tingyue (2013): Recent advances in microbial fuel cells (MFCs) and microbial electrolysis cells (MECs) for wastewater treatment, bioenergy and bioproducts. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 88 (4), S. 508–518. DOI: 10.1002/jctb.4004.
- Zhuang, L.; Chen, Q.; Zhou, S.; Yuan, Y.; Yuan, H. (2012): Methanogenesis control using 2-Bromoethanesulfonate for enhanced power recovery from sewage sludge in air-cathode microbial fuel cells. In: *Int. J. Electrochem. Sci.* (7), S. 6512–6523, zuletzt geprüft am 16.11.2015. Web of Science. Citation report for Topic “Microbial Fuel Cells” in all databases. <https://apps.webofknowledge.com>. Aufgerufen am 08.07.2018
- Web of Science. Citation report for Topic “microbial fuel cell AND cathode AND catalyst” in all databases. <https://apps.webofknowledge.com>. Aufgerufen am 17.08.2018