

Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

## MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ - Phase 1

Im Auftrag von:

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



Bevollmächtigter Vertreter:



Projektleitung:





Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

# **MBZ NRW „Optimierung der Brennstoffzellentechnik für den Kläranlagenbetrieb“ - Phase 1**

**ABSCHLUSSBERICHT**

Aachen, im Februar 2012  
FiW an der RWTH Aachen

Bochum, im Februar 2012  
Ruhr-Universität Bochum

Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Prof. Dr.-Ing. habil. Marc Wichern

**Fördernde Stelle**



**Ministerium für  
Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft,  
Natur- und Verbraucherschutz  
des Landes NRW**

**Fachliche Begleitung**



**Landesamt für Natur, Umwelt  
und Verbraucherschutz NRW**

**Projektkoordination**



**Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft  
an der RWTH Aachen (FiW)**

Kackertstraße 15 – 17

52056 Aachen

Dr.-Ing. F.-W. Bolle

Dipl.-Ing. Sylvia Gredigk-Hoffmann

Dr.-Ing. Henry Riße

Tel.: +49 (0)241 - 80 2 6825

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

**Bearbeitung**



**Ruhr-Universität Bochum  
Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft und  
Umwelttechnik**

Universitätsstr. 150  
44801 Bochum

Prof. Dr.-Ing. M. Wichern

Dr.-Ing. Manfred Lübken

Dipl.-Ing. Thomas Kletke

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

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

<b>I</b>	<b>Inhalt</b>	
I	Inhalt.....	I
II	Abbildungsverzeichnis.....	IV
III	Tabellenverzeichnis.....	VII
IV	Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole .....	VIII
1	Einleitung und Zielsetzung des Vorhabens .....	1
2	Stand des Wissens und der Technik .....	3
2.1	Grundlagen und Funktionsweise von mikrobiellen Brennstoffzellen.....	3
2.2	MBZ-Konfigurationen .....	4
2.2.1	Einkammer-MBZ .....	4
2.2.2	Zweikammer-MBZ.....	5
2.2.3	Röhren-MBZ.....	6
2.3	Materialeigenschaften .....	7
2.3.1	Anoden und Kathodenmaterial.....	7
2.3.2	Protonenaustauschmembran .....	8
2.4	Einflussfaktoren auf die elektrische Leistungsdichte von MBZ .....	9
2.4.1	Mikroorganismen in der Anodenkammer .....	9
2.4.2	Substrate.....	10
2.4.3	Substratzugabe .....	10
2.4.4	Leitfähigkeit und Elektrodenpotential .....	11
2.4.5	pH-Wert.....	12
2.4.6	Externer Widerstand .....	12
2.4.7	Temperatureinfluss auf Mikroorganismen in der Anodenkammer .....	13
2.4.8	Steigerung der Leistungsdichte durch Kopplung mehrerer MBZ .....	14
3	Laborversuche.....	15
3.1	Messtechnik und Analytik.....	15
3.2	Betriebsweise der unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen.....	16
3.2.1	Inokulation und weitere Biofilmbildung.....	16
3.2.2	Substratversorgung während der Versuchsreihen.....	18
3.3	Eingesetzte Substrate .....	20
3.4	Verwendete MBZ-Konfigurationen und Materialien .....	22
3.4.1	Aufbau Einkammer-MBZ.....	22
3.4.2	Aufbau Zweikammer-MBZ .....	26
3.4.3	Aufbau Röhren-MBZ .....	27
3.4.4	Eingesetzte Materialien.....	28
3.5	Versuchsprogramm.....	29

---

4	Ergebnisse der labortechnischen Versuche .....	31
4.1	Biofilmwachstum auf den Anodenmaterialien .....	31
4.1.1	Ein- und Zweikammer-MBZ .....	31
4.1.2	Röhren-MBZ.....	33
4.2	Zusammenhang zwischen Substratabbau und Stromproduktion.....	34
4.3	Versuchsreihen mit Einkammer-MBZ .....	35
4.3.1	Einkammer-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	36
4.3.2	Einkammer-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	37
4.3.3	Einkammer-MBZ mit Graphitplatte (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	38
4.3.4	Einkammer-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	39
4.3.5	Zusammenfassung der Ergebnisse mit den Einkammer-MBZ.....	40
4.4	Versuchsreihen mit Zweikammer-MBZ .....	42
4.4.1	Zweikammer-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode) .....	42
4.4.2	Zweikammer-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode) .....	44
4.4.3	Zweikammer MBZ mit Graphitstäben (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	45
4.4.4	Zweikammer-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode).....	46
4.4.5	Zusammenfassung der Untersuchungen mit den Zweikammer-MBZ.....	47
4.5	Versuchsreihen mit Röhren-MBZ .....	50
4.6	Etablierung des MSR-Konzeptes für die Röhren-MBZ .....	50
4.6.1	Röhren-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	52
4.6.2	Röhren-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode).....	53
4.6.3	Röhren-MBZ mit Graphitplatte (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)...	54
4.6.4	Röhren-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode) .....	55
4.6.5	Zusammenfassung der Untersuchungen mit den Röhren-MBZ.....	56
4.7	Einfluss von Katalysatoren auf der Kathodenoberfläche .....	58
4.7.1	Vorstudie mit Miniatur-MBZ (Platinkatalysator auf Kathodenoberfläche).....	58
4.7.2	Versuchsreihen mit einem Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche...	59
4.8	Weiterführende Untersuchungen .....	61
4.8.1	Einfluss von Temperaturschwankungen .....	61
4.8.2	Einfluss von pH-Werten .....	63

---

4.8.3	Bedarfsorientiertes MSR-Konzept auf Basis einer kontinuierlichen Online-TOC-Messung .....	64
4.8.4	Variationen des Anodenkammervolumens bei gleichbleibender Anodenoberfläche .....	68
4.8.5	Biofilmbildung auf der Kathode in einer Einkammer-Glas-MBZ.....	70
4.8.6	Biofilmbildung auf der Membran .....	72
4.8.7	Mikrobiologische Zusammensetzung der Biofilme .....	73
4.8.8	Widerstandsuntersuchungen (Polarisation) .....	76
4.9	Eingliederung der MBZ-Technik in den Abwasserreinigungsprozess .....	78
5	Betrachtung der CO <sub>2</sub> -Emissionen .....	82
6	Diskussion der labortechnischen Versuche.....	85
6.1	Biofilmbildung und Mikroorganismen .....	85
6.2	Substrat und Anodenmaterial.....	86
6.3	Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche.....	88
6.4	Weitere Untersuchungen zu Biofilmwachstum, Temperatur und MSR-Konzept....	88
6.5	Investitionskosten für die labortechnischen Versuchsreihen .....	89
7	Zusammenfassung und Optimierungsansätze für Phase 2.....	92
	Literaturverzeichnis.....	94
	Anhang .....	98

## II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Prozesse in einer MBZ mit zwei Elektroden und einer Protonenaustauschmembran (nach Holtmann, 2005).....	3
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Einkammer-MBZ.....	4
Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Zweikammer-MBZ. ....	5
Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Röhren-MBZ. ....	6
Abbildung 5: Verschiedene Elektrodenmaterialien: a) Kohlenstoffgewebe, b) Kohlenstoffpapier, c) Graphitgranulat, d) Graphitfilz, e) Graphitplatte und f) Graphitstäbe.....	8
Abbildung 6: Fünf Bildungsphasen eines Biofilms (nach BIOPRO, 2011). ....	10
Abbildung 7: Darstellung der unterschiedlichen Betriebsweisen einer MBZ im Batch, Fed-Batch- und Durchlaufbetrieb. ....	11
Abbildung 8: Schematische Darstellung von zwei Polarisationskurven für zwei unterschiedliche MBZ-Konfigurationen MBZ A und MBZ B.....	13
Abbildung 9: a) Datenerfassung mittels Potentiostaten (Bio-Logic) bzw. I/O-SYSTEM 750 (WAGO). b) Bedieneroberfläche in InTouch (Wonderware GmbH). ...	15
Abbildung 10: Prozessschritte des bedarfsorientierten MSR-Konzeptes für die automatische Steuerung der Röhren-MBZ.....	19
Abbildung 11: Versuchsanordnung für die automatische Substratversorgung von Ein- und Zweikammer-MBZ über ein MSR-Konzept.....	20
Abbildung 12: a) Einzelteile einer Einkammer-MBZ (Würfel). b) Seitenansicht der zusammengesetzten 900 ml Einkammer-MBZ.....	22
Abbildung 13: a) Einzelteile der variablen Einkammer-MBZ in Würfelform. b) Seitenansicht der einzelnen Scheiben. c) Zusammengesetzte Einkammer-MBZ mit einem Volumen von 900 ml. ....	23
Abbildung 14: a) Einzelteile der Miniatur-Einkammer-MBZ. b) Ansicht der zusammengesetzten Einkammer-MBZ (50 ml). ....	24
Abbildung 15: a) Bestandteile der Einkammer-MBZ. b) Seitenansicht der zusammengesetzten 500 ml Einkammer-Glas-MBZ. ....	25
Abbildung 16: a) Bestandteile einer Zweikammer-MBZ. b) Seitenansicht der zusammengesetzten 250 ml Zweikammer-MBZ. ....	26
Abbildung 17: a) Ansicht der Röhren-MBZ mit einer Graphitgranulatschüttung (Anode). b) Kathodenträgerplatte mit Kohlenstoffpapierkathode. ....	27
Abbildung 18: Anstieg der Leistungsdichten für zwei Zweikammer-MBZ mit identischer Inokulation und unterschiedlichen Anodenmaterialien. ....	32
Abbildung 19: Anstieg der Leistungsdichte während der Inokulation einer Röhren-MBZ mit einer Graphitgranulatanode und einer Kohlenstoffpapierkathode. ....	34
Abbildung 20: Schematischer Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und Substratabbau anhand von drei durchlaufenen Befüllungszyklen.....	35
Abbildung 21: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitgranulatanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.....	36
Abbildung 22: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.....	37

Abbildung 23: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitplattenanode und einer Kohlenstoffpapierkathode. ....	38
Abbildung 24: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Kohlenstoffpaperanode und einer Kohlenstoffpapierkathode. ....	39
Abbildung 25: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit Graphitgranulatanode und Kohlenstoffgewebekathode. ....	43
Abbildung 26: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode. ....	44
Abbildung 27: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit Graphitstabanoden und Kohlenstoffgewebekathode. ....	45
Abbildung 28: Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit Kohlenstoffpaperanode und Kohlenstoffgewebekathode in einer Zweikammer-MBZ. ....	47
Abbildung 29: Leistungsdichte einer Röhren-MBZ während einer Versuchsreihe zur Erprobung des MSR-Konzeptes. ....	51
Abbildung 30: Leistungsdichte einer Röhren-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitgranulatanode und Kohlenstoffpapierkathode. ....	53
Abbildung 31: Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffpapierkathode in einer Röhren-MBZ. ....	54
Abbildung 32: Neue Graphitplattenanode (a) und Graphitplatte nach fünf Wochen in der Anodenkammer einer Röhren-MBZ (b). ....	55
Abbildung 33: Leistungsdichte einer Miniatur-Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebe+Pt-Kathode. ....	59
Abbildung 34: Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen mit und ohne Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche. ....	60
Abbildung 35: Einfluss von Temperaturschwankungen in einer Zweikammer-MBZ mit Graphitgranulat+Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffgewebe + Pt (Kathode). ....	62
Abbildung 36: TOC-Elimination für verschiedene Substrate in einer Zweikammer-MBZ. .	65
Abbildung 37: Leistungsdichten infolge einer automatischen Substratversorgung in einer Ein- und einer Zweikammer-MBZ. ....	66
Abbildung 38: Leistungsdichten für unterschiedliche Anodenkammervolumina bei gleichbleibender Anodenoberfläche. ....	69
Abbildung 39: Leistungsdichte während einer Langzeitstudie mit einer Einkammer-Glas-MBZ mit Graphitgranulatanode und Kohlenstoffgewebekathode. ....	71
Abbildung 40: Ansichten des Biofilms auf der Kathodenoberfläche der Einkammer-Glas-MBZ. ....	71
Abbildung 41: a) Biofilmbildung auf einer Membran (Einkammer-MBZ). b) Membran nach Reinigung (Einkammer-MBZ). c) Biofilmbildung auf einer Membran (Zweikammer-MBZ). ....	72
Abbildung 42: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitstabanode analysiert mittels VIT <sup>®</sup> -Gensondentechnologie (Probe 1). ....	75
Abbildung 43: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitgranulatanode analysiert mittels VIT <sup>®</sup> -Gensondentechnologie (Probe 5). ....	75

---

Abbildung 44: Polarisationskurve für eine Einkammer-MBZ mit Graphitfilzanode und eine Kohlenstoffgewebekathode ohne Membran. ....	77
Abbildung 45: Fließschema einer kommunalen Kläranlage, mit einer MBZ zur Teilstrombehandlung im Ablauf der Vorklärung. ....	78
Abbildung 46: Oberflächenbeschaffenheit von Elektrodenmaterialien: a) Graphitfilz (neu), b) Graphitfilz (Biofilm), c) Kohlenstoffpapier (neu), d) Kohlenstoffpapier (Biofilm), e) Graphitgranulat (neu), f) Graphitgranulat (Biofilm), g) Graphitstab (neu), h) Graphitstab (Biofilm). ....	86

### III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Anforderungen an mögliche Elektrodenmaterialien nach Logan (2008). .....	7
Tabelle 2: Materialeigenschaften von fünf Elektrodenmaterialien für den Einsatz in MBZ.....	8
Tabelle 3: Ausgewählte Elektronen übertragende Mikroorganismen der Klassen <i>Delta</i> - und <i>Gammaproteobacteria</i> . .....	9
Tabelle 4: Zusammensetzungen der eingesetzten Pufferlösungen nach Penn State (2007).....	17
Tabelle 5: Zusammensetzung der Minerallösung nach Penn State (2007). .....	17
Tabelle 6: Zusammensetzung der 100-fach konzentrierten kommerziellen BME-Vitaminlösung (Sigma-Aldrich). .....	18
Tabelle 7: Abwassertypische Parameter der eingesetzten Substrate (Angaben mg/l). ..	21
Tabelle 8: Versuchsprogramm mit den MBZ-Konfigurationen und den eingesetzten Elektrodenmaterialien. ....	30
Tabelle 9: Biofilmbildungsdauer für die eingesetzten Anodenmaterialien in den untersuchten Ein- und Zweikammer-MBZ.....	33
Tabelle 10: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in einer Einkammer-MBZ. ....	41
Tabelle 11: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in einer Zweikammer-MBZ. ....	49
Tabelle 12: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in der Röhren-MBZ.....	57
Tabelle 13: Randbedingungen während der Vorstudie mit einer Miniatur-Einkammer-MBZ (Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode mit Platinkatalysator und Diffusionsschichten). .....	58
Tabelle 14: MBZ-Konfigurationen und Randbedingungen während der Versuchsreihen mit Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche.....	60
Tabelle 15: Verhältnis zwischen TOC- und CSB-Konzentrationen für verschiedene Substrate zu Beginn der Versuchsreihen (Zweikammer-MBZ). .....	65
Tabelle 16: Ergebnisse aus der Versuchsreihe einer Einkammer-MBZ mit veränderten Anodenkammervolumen. ....	68
Tabelle 17: Anteile der <i>Gamma</i> -, <i>Deltaproteobacteria</i> und <i>Shewanella</i> Mikroorganismen bezogen auf die lebende Gesamtpopulation unterschiedlicher Biofilmproben.	73
Tabelle 18: Optimale externe Widerstände für die untersuchten MBZ-Konfigurationen mit und ohne Membran. ....	77
Tabelle 19: Ergebnisse für eine exemplarische 50.000 EW-Modellkläranlage ohne und mit integrierter MBZ im Ablauf der Vorklärung (Sommerbetrieb: 20°C). .....	80
Tabelle 20: Energieverbrauch und CO <sub>2</sub> -Emissionen für eine kommunale Modellkläranlage mit einer Anschlussgröße von 50.000 EW ohne und mit integrierter MBZ. ....	84
Tabelle 21: Investitionskosten für die verschiedenen Bestandteile der untersuchten MBZ.....	90
Tabelle 22: Investitionskosten für eine 1-Liter und Kostenabschätzung für eine 10-Liter-MBZ.....	91

## IV Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
A	Anode	-
BB	Belebungsbecken	-
BHKW	Blockheizkraftwerk	-
BME	Basal Medium Eagle (Vitaminlösung)	-
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid	kg/(EW·a)
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
CSB <sub>abb</sub>	abgebauter CSB	mg bzw. kg
e <sup>-</sup> <sub>Anode</sub>	Elektronenaufnahme an der Anode	-
e <sup>-</sup> <sub>Kathode</sub>	Elektrodenabgabe an der Kathode	-
E <sub>Anode</sub>	theoretisches Anodenpotential	V
E <sub>Kathode</sub>	theoretisches Kathodenpotential	V
EMK	Elektromotorische Kraft	V
EPS	extrazelluläre polymere Substanzen	-
H <sup>+</sup> <sub>Anode</sub>	Wasserstoffprotonenabgabe an der Anode	-
H <sup>+</sup> <sub>Kathode</sub>	Wasserstoffprotonenaufnahme an der Kathode	-
H <sub>2</sub> O	Wasser	-
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit in der MBZ	H
I	Stromstärke	A
K	Kathode	
KA	Kläranlage	-
MBZ	mikrobielle Brennstoffzelle	-
MSR	Messen-Steuern-Regeln (Mess- u. Regelungstechnik)	-
N <sub>2</sub>	Stickstoff	-
N <sub>2</sub> O	Distickstoffoxid	g/(EW·a)
N <sub>ges</sub>	Gesamtstickstoff	mg/l
NH <sub>4</sub> -N	Ammoniumstickstoff	mg/l
NO <sub>3</sub> -N	Nitratstickstoff	g <sub>N</sub> /(m <sup>3</sup> )
O <sub>2</sub>	Sauerstoff	mg/l bzw. kg/d
P	Leistung	W

---

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>	<b>Einheit</b>
PEM	Protonenaustauschmembran	-
Pt	Platin	-
PTFE	Polytetrafluorethen	-
R	Widerstand	$\Omega$
R <sup>2</sup>	Bestimmtheitsmaß	-
SAK	Spektraler Absorptionskoeffizient	1/m
TIC	total inorganic carbon (gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff)	mg/l
TOC	total organic carbon (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)	mg/l
U	Spannung	V
ÜS	Überschussschlammanfall	g <sub>CSB</sub> /(EW·d)
VIT <sup>®</sup>	Vermicon Identification Technology (Gensonden-Nachweisverfahren)	-

## 1 Einleitung und Zielsetzung des Vorhabens

Der spezifische Energieverbrauch für die Abwasserbehandlung kann je nach Reinigungsverfahren und Größenklasse der Kläranlage mit durchschnittlich  $35 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/(\text{EW}\cdot\text{a})$  angegeben werden. In NRW sind von den 18 Mio. Einwohnern 97 Prozent an das öffentliche Kanalnetz und somit auch an die kommunalen Kläranlagen angeschlossen (MUNLV, 2009). Deutschlandweit belegt NRW in Bezug auf den Anschlussgrad eine Spitzenposition. Die Abwasserreinigung erfolgt in NRW auf 653 Kläranlagen der Größenklassen 1 bis 5 (MUNLV, 2009). Für die Abwasserreinigung sind deutschlandweit jährlich ca.  $4.400 \text{ GWh}_{\text{elektr.}}$  Strom erforderlich. Bezogen auf die  $\text{CO}_2$ -Emissionen entspricht das ca.  $3,0 \text{ Mio. t}_{\text{CO}_2}/\text{a}$  ( $1 \text{ kWh} = 0,68 \text{ kg CO}_2$ ) (Haber Kern, 2008).

Um die Energiekosten der Kläranlagen zu reduzieren, werden bei größeren Kläranlagen seit vielen Jahren Verfahren der anaeroben Schlammbehandlung eingesetzt und das anfallende Biogas wird in Blockheizkraftwerken (BHKW) in elektrische und thermische Energie umgewandelt. Auf nationalen und internationalen Fachtagungen wird heute schwerpunktmäßig die energetische Optimierung des Abwasserreinigungsprozesses diskutiert. Neben der Reduktion des Energieverbrauchs auf Kläranlagen und der damit verbundenen Kosten ist u. a. auch die Verminderung des Ausstoßes an Treibhausgasen ( $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$ ) unter dem Gesichtspunkt des Klimaschutzes erstrebenswert (BMU, 2007).

Einen neuen Ansatz zur energetischen Optimierung des Abwasserreinigungsprozesses stellen mikrobielle Brennstoffzellen (MBZ) dar. Mit den MBZ lässt sich unter anaeroben Bedingungen aus der Metabolisierung der Abwasserinhaltsstoffe direkt elektrische Energie produzieren. Die Energie wird über bio- und elektrochemische Prozesse aus den gelösten Kohlenstoffverbindungen gewonnen. Das Verfahren lässt sich auch für kommunales Abwasser und in Deutschland typischen Temperaturen anwenden. Die theoretischen Energieausbeuten zwischen  $2,0$  und  $4,0 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$ , die mit den MBZ erzielt werden können, liegen über denen der klassischen Schlammfäulung mit anschließender Energieproduktion mittels BHKW ( $1,0 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$ ).

In der ersten Phase des Vorhabens des ursprünglich für drei Jahre geplanten Projektes sollen in Laborstudien drei MBZ-Konfigurationen (Ein-, Zweikammer und Röhren-MBZ) mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien betrieben und hinsichtlich der erzeugten elektrischen Leistung und der CSB-Eliminationsrate miteinander verglichen werden. Ziel der ersten Phase ist es, den Energiegewinn aus den eliminierten Kohlenstoffverbindungen mithilfe der MBZ zu maximieren und Elektrodenmaterialien für ein späteres „up-scaling“ zu bewerten.

Neben unterschiedlichen Elektrodenmaterialien in drei MBZ-Konfigurationen sind weitere leistungsbeeinflussende Faktoren wie Temperaturveränderungen, Schwankungen der Substratbelastung und der Einfluss des pH-Wertes zu untersuchen. Anhand der Ergebnisse aus den Versuchsreihen der 1. Phase wird eine MBZ-Konfiguration ermittelt, die als Grundlage für eine weitere größerskalige und praxisrelevante Optimierung in der 2. Phase herangezogen werden kann. Um die Substratversorgung der MBZ für einen praxisnahen Einsatz zu automatisieren, wird ein MSR-Konzept entwickelt, mit dem sich die Substratversorgung der MBZ bedarfsorientiert steuern lässt.

Um die Auswirkungen einer MBZ auf den Abwasserreinigungsprozess und die Biogasproduktion im Faulurm einschätzen zu können, soll das MBZ-Verfahren in ein mathematisches Kläranlagenmodell integriert werden. Die energetischen Auswirkungen des neuen Verfahrens auf den sonstigen Abwasserreinigungsprozess werden in mehreren Szenarien untersucht und bewertet. Basierend auf den Ergebnissen aus den Laboruntersuchungen und den Simulationsergebnissen lassen sich CO<sub>2</sub>-Bilanzen für eine kommunale Kläranlage mit und ohne MBZ erstellen.

Im Anschluss an die Einleitung folgen in Kapitel 2 die Darstellung der Funktionsweise sowie die Beschreibungen der unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen. Zusätzlich werden Faktoren ermittelt, die Einfluss auf die Effektivität einer MBZ haben. In Kapitel 3 werden der Versuchsaufbau, die eingesetzte Messtechnik und die verwendeten Elektrodenmaterialien beschrieben. Die Ergebnisse aus den 21 Versuchsreihen werden in Kapitel 4 dargestellt. Anhand der bisherigen Ergebnisse werden in Kapitel 5 die CO<sub>2</sub>-Emissionen einer Kläranlage mit und ohne integrierte MBZ abgeschätzt. Vor der Zusammenfassung der labortechnischen Versuchsreihen und dem Ausblick für Projektphase 2 werden in einem gesonderten Kapitel 6 alle Ergebnisse ausführlich bewertet und diskutiert.

## 2 Stand des Wissens und der Technik

### 2.1 Grundlagen und Funktionsweise von mikrobiellen Brennstoffzellen

In einer konventionellen Brennstoffzelle wird aus einem Brennstoff (z. B. Wasserstoff) durch katalytische Reaktionen chemische Energie in elektrische Energie umgewandelt. Brennstoffzellen können auch als galvanische Zellen bezeichnet werden (Geitmann, 2004). Ende der 90er Jahre wurde der Grundgedanke der Brennstoffzellentechnik u. a. von Kim et al. (1999) weiterentwickelt und hinsichtlich des Brennstoffs modifiziert. Dadurch entstanden die ersten mikrobiellen Brennstoffzellen (MBZ). Im Gegensatz zu konventionellen Brennstoffzellen wird bei den MBZ ein kohlenstoffhaltiges Substrat (z. B. Abwasser) als Brennstoff verwendet. Das Substrat wird durch anaerobe Mikroorganismen so umgewandelt, dass mit der MBZ elektrische Energie erzeugt werden kann. Grundlegende Bestandteile einer MBZ sind zwei Elektroden (Anode und Kathode) und ggf. eine Membran.

Die anaeroben Mikroorganismen in der Anodenkammer lagern sich in Form eines Biofilms an der Anode an. Als Substrat wird in der Regel eine organische Kohlenstoffquelle, bei der es sich z. B. um Abwasser, Glucose oder Acetat handeln kann, eingesetzt. Die Kohlenstoffmenge wird in den meisten Fällen über CSB-Äquivalente angegeben. Beim Substratabbau entstehen u. a. Elektronen ( $e^-_{\text{Anode}}$ ), Protonen ( $H^+_{\text{Anode}}$ ) und Kohlenstoffdioxid ( $CO_2$ ).

Wie bei einer konventionellen Brennstoffzelle werden die freigesetzten Elektronen ( $e^-_{\text{Anode}}$ ) über die Anode durch einen externen Stromkreis an die Kathode abgegeben. Zeitgleich diffundieren die Protonen durch die Protonenaustauschmembran (PEM) zur Kathode. An der Kathode reagieren die Protonen ( $H^+_{\text{Kathode}}$ ) und Elektronen ( $e^-_{\text{Kathode}}$ ) mit dem eingetragenen Sauerstoff ( $O_{2,\text{Kathode}}$ ) zu Wasser ( $H_2O$ ). Dieser Prozess wird als chemische Dreiphasenreaktion bezeichnet. Um die Reaktion an der Kathode nicht zu behindern, sollte die Kathodenkammer bei einigen MBZ-Konfigurationen mit einem leitfähigen Medium wie z. B. Wasser gefüllt sein (Min et al., 2005). Abbildung 1 zeigt schematisch die Prozesse und die Komponenten in einer MBZ.

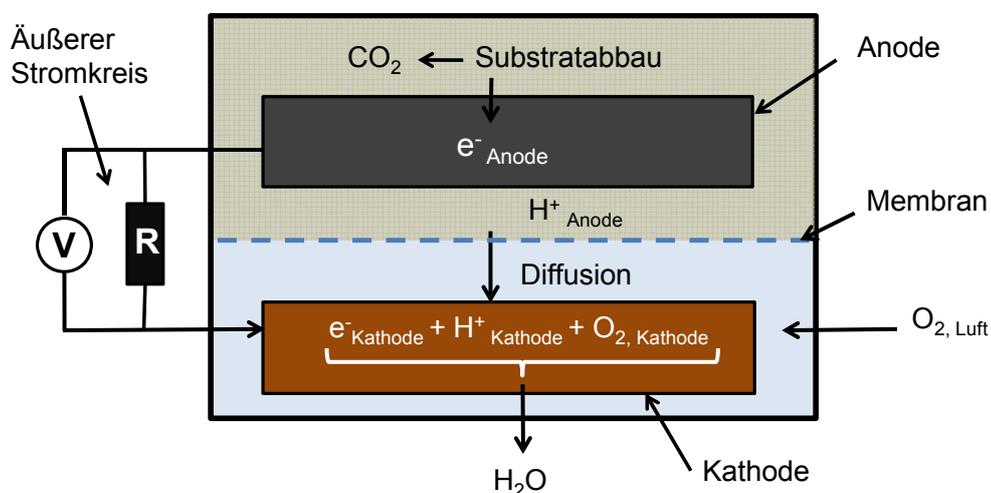


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Prozesse in einer MBZ mit zwei Elektroden und einer Protonenaustauschmembran (nach Holtmann, 2005).

Die einzelnen Komponenten lassen sich auf unterschiedliche Art und Weise in einer MBZ platzieren, daraus ergibt sich eine Vielzahl von möglichen MBZ-Konfigurationen. Die Effektivität der unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen wird zum einen anhand der Leistung zum anderen anhand der Kohlenstoffelimination (CSB) beurteilt. Die Leistung wird aus der gemessenen Spannung (mV) und dem eingebauten externen Widerstand ( $\Omega$ ) berechnet. Die elektrische Leistung ist von der MBZ-Konfiguration und den Elektrodenmaterialien abhängig. Um die Leistungen der unterschiedlichen MBZ dennoch vergleichen zu können, werden diese unter Berücksichtigung der Anodenfläche bzw. des Anodenkammervolumens, normiert (Leistungsdichte). Somit ergibt sich für die flächenbezogene Leistungsdichte die Einheit  $\text{mW}/\text{m}^2$  (Anodenfläche) bzw. für die volumenbezogene Leistungsdichte die Einheit  $\text{mW}/\text{m}^3$  (Anodenkammervolumen).

## 2.2 MBZ-Konfigurationen

Je nach Konfiguration lassen sich die MBZ in drei Hauptkonfigurationen unterteilen.

### 2.2.1 Einkammer-MBZ

Eine Einkammer-MBZ besteht in den meisten Fällen aus einem Hohlkörper (Anodenkammer), der an zwei Seiten offen ist. Eine der beiden Öffnungen wird mit einem Deckel verschlossen. Die Anode wird im Inneren des Hohlkörpers platziert. In der Anodenkammer befinden sich Mikroorganismen in Form eines Biofilms auf der Anode und Substrat. Die Kathode und ggf. eine Protonenaustauschmembran werden vor der zweiten Öffnung ausgerichtet. Das Volumen des Hohlkörpers kann zwischen wenigen Millilitern und mehreren Litern variieren. Bei dieser Konfiguration wird der für die Kathodenreaktion erforderliche Elektronenakzeptor (Sauerstoff) aus der Umgebungsluft genutzt. Diese Konfiguration wird häufig auch als Einkammer-MBZ mit „Luftkathode“ bezeichnet. Der Vorteil dieser MBZ-Konfigurationen ist, dass der Sauerstoff nicht über eine externe Belüftung eingetragen werden muss. Unter bestimmten Bedingungen kann auf den Einsatz einer Protonenaustauschmembran (PEM) verzichtet werden. Ohne PEM müssen auf die Kathodenoberfläche mehrere Diffusionsschichten aufgetragen werden. Die einzelnen Diffusionsschichten bestehen aus einer wasserabweisenden PTFE-Lösung (Wang et al., 2010). In Abbildung 2 ist der Aufbau einer Einkammer-MBZ schematisch dargestellt.

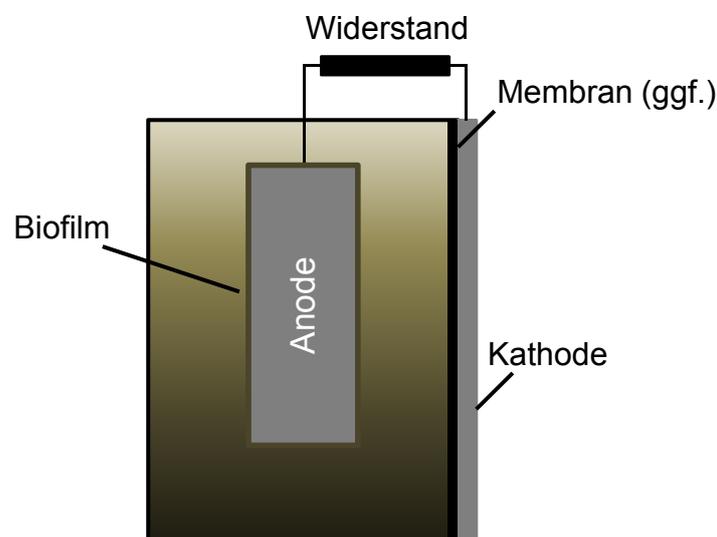


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer Einkammer-MBZ.

### 2.2.2 Zweikammer-MBZ

Im Gegensatz zur Einkammer-MBZ werden bei den Zweikammer-MBZ die Elektroden jeweils in zwei separaten Kammern platziert. Im Labormaßstab kommen häufig Zweikammersysteme zum Einsatz, da sie sich sehr gut zur Erprobung von unterschiedlichen Elektrodenmaterialien eignen. Die Trennung der beiden Kammern erfolgt durch eine Protonenaustauschmembran (PEM). Protonenaustauschmembranen werden eingesetzt, weil sie über eine sehr große Protonenselektivität verfügen. Die Membran verhindert zum einen die Durchmischung der beiden Medien, zum anderen wird verhindert, dass Sauerstoff aus der Kathodenkammer in die Anodenkammer diffundiert (Logan, 2008). In der Anodenkammer befinden sich Mikroorganismen in Form eines Biofilms auf der Anode und Substrat. Die Kathodenkammer wird mit Wasser gefüllt, um die Dreiphasenreaktion an der Kathode nicht zu limitieren. Der für die Reaktion erforderliche Sauerstoff wird über eine externe Belüftung in die Kathodenkammer eingetragen. Diese Form der Kathode wird als „Wasserkathode“ bezeichnet. In Abbildung 3 ist schematisch eine Zweikammer-MBZ mit den beiden räumlich voneinander getrennten Kammern und den entsprechenden Elektroden dargestellt. Mit dieser Konfiguration wurden u. a. von Rismani-Yazdi et al. (2007) oder Oh et al. (2009) Laborstudien zur Steigerung der Leistungsdichte durchgeführt.

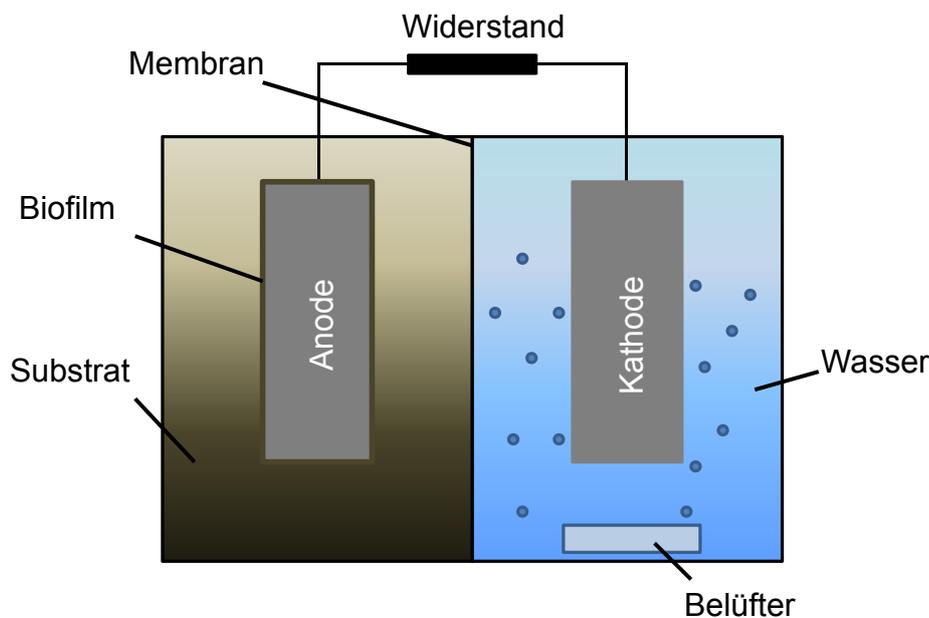


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer Zweikammer-MBZ.

### 2.2.3 Röhren-MBZ

Röhren-MBZ bestehen meistens aus einem länglichen Hohlkörper, der über eine Zulaufpumpe kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Substrat versorgt wird. Die Beschickung erfolgt in der Regel von unten nach oben („up-flow“) (Rabaey et al., 2005). Die Anode wird im Inneren des Hohlkörpers platziert. Die Kathode und ggf. eine Membran werden an der Außenseite des Hohlkörpers befestigt. Für die Beschickung der MBZ ist neben der Zulaufpumpe eine weitere Pumpe erforderlich, die das Abwasser intern rezirkuliert. Die Röhren-MBZ werden in aktuellen Forschungsprojekten häufiger eingesetzt (Zuo et al., 2007). Durch die kontinuierliche Substratversorgung können mit diesen MBZ-Konfigurationen deutlich höhere Substratmengen verstoffwechselt werden, als das bei den Ein- und Zweikammer-MBZ möglich ist. Bei den Röhren-MBZ kann unter Umständen auch auf den Einsatz einer PEM verzichtet werden. Jedoch müssen auf die Kathodenoberfläche Diffusionsschichten aus einer PTFE-Lösung aufgetragen werden. Eine Röhren-MBZ wurde bereits auf einem Brauereigelände in Australien erfolgreich in den halbtechnischen Maßstab übertragen (Rabaey et al., 2008). In Abbildung 4 ist der Aufbau (inkl. Pumpen) einer Röhren-MBZ schematisch dargestellt.

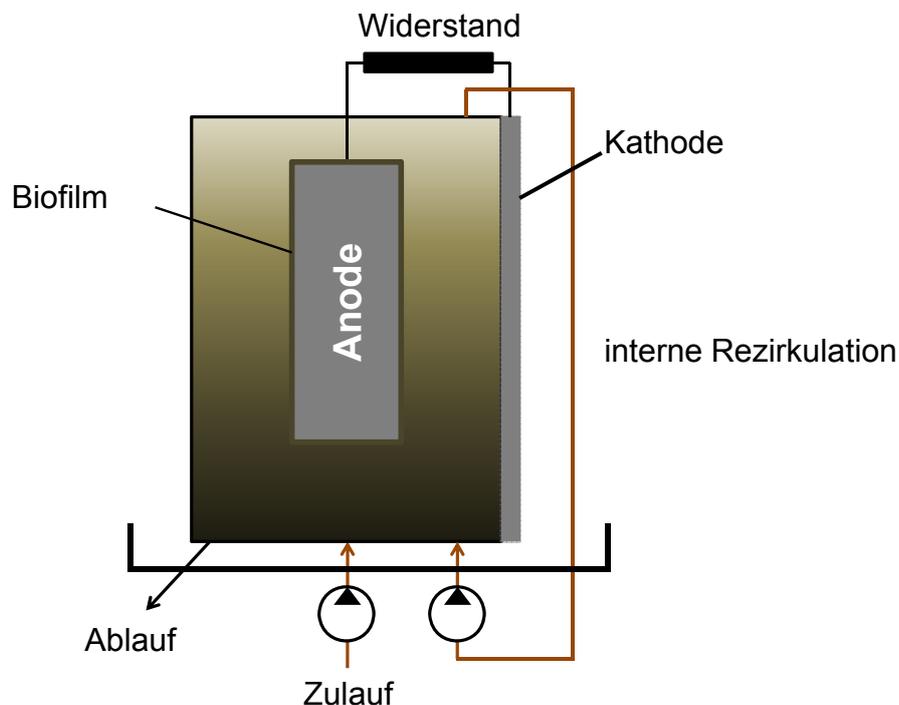


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer Röhren-MBZ.

## 2.3 Materialeigenschaften

### 2.3.1 Anoden und Kathodenmaterial

Die maximale Leistung, die eine MBZ erzeugen kann, ist u. a. von der Konfiguration und den eingesetzten Elektrodenmaterialien abhängig. Für die Anoden- und Kathodenmaterialien bestehen große Variationsmöglichkeiten. Bei der Materialauswahl sollte berücksichtigt werden, dass die Anodenmaterialien keine toxische Wirkung auf die Mikroorganismen haben. Zusätzlich sollten die Materialien gute elektrochemische Eigenschaften wie z. B. Leitfähigkeit aufweisen. Die weiteren Anforderungen an die Elektrodenmaterialien sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1: Anforderungen an mögliche Elektrodenmaterialien nach Logan (2008).

<b>Anforderungen an Elektrodenmaterialien</b>
keine toxische Wirkung auf Mikroorganismen
hohe spezifische Oberfläche ( $m^2/m^3$ )
gute elektrische Leitfähigkeit
leichter Elektronentransfer
Rostfreiheit
leicht zu verarbeiten
geringe Investitionskosten

Prinzipiell können für Anode und Kathode die gleichen Elektrodenmaterialien eingesetzt werden. Um die Effektivität der MBZ zu steigern, kann auf die Kathodenoberfläche ein Katalysator aufgetragen werden. In der Forschung wird vornehmlich auf Platinkatalysatoren zurückgegriffen. Dabei wird dieser in unterschiedlichen Mengen (10 bis 30 Gew.-%) mit einem Kohlenstoffpulver vermischt und auf die Kathodenoberfläche ausgetragen (u. a. Cheng et al., 2006a). Durch den Katalysator lassen sich die Leistungen der MBZ deutlich steigern. Da Platin sehr hohe Investitionskosten verursacht, werden in Laborstudien weitere chemische Katalysatoren untersucht. Beispielsweise eignet sich Eisencyanid ebenfalls als Katalysator (Timmers et al., 2010). Der Einsatz von Eisencyanid ist in der Abwasserbehandlung jedoch ungeeignet, da der chemische Katalysator dem Kathodenwasser beigemischt wird, und somit später wieder entfernt und aufbereitet werden muss. Durch den Einsatz von chemischen Katalysatoren können jedoch wichtige Erkenntnisse gewonnen werden, die bei einer weiteren Systemoptimierung der MBZ-Technologie hilfreich sind (Borole et al., 2009).

Von den verschiedenen Elektrodenmaterialien, die in Forschungsprojekten untersucht werden, eignen sich Kohlenstoffverbindungen und Graphit gut für den Einsatz in den MBZ (Liu und Logan, 2004, Freguia et al., 2007). Die Materialien erfüllen die Anforderungen aus Tabelle 1. Kohlenstoffverbindungen und Graphit haben keine toxischen Auswirkungen auf die Mikroorganismen. Zusätzlich zeichnen sie sich durch eine gute elektrische Leitfähigkeit aus. Sie sind leicht zu verarbeiten und verursachen relativ geringe Investitionskosten. Die zum Teil sehr großen spezifischen und porösen Oberflächen bieten gute Anlagerungsflächen für Mikroorganismen. In Abbildung 5 ist die Oberflächenbeschaffenheit von sechs ausgewählten Elektrodenmaterialien dargestellt.

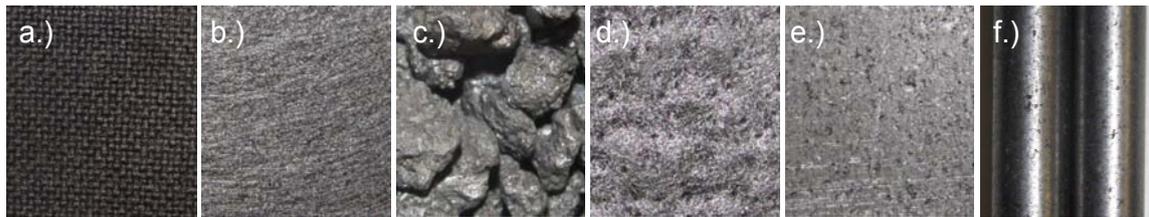


Abbildung 5: Verschiedene Elektrodenmaterialien: a) Kohlenstoffgewebe, b) Kohlenstoffpapier, c) Graphitgranulat, d) Graphitfilz, e) Graphitplatte und f) Graphitstäbe.

In Anlehnung an Kletke et al. (2010) erfolgt in Tabelle 2 eine Aufstellung der Eigenschaften von sechs Elektrodenmaterialien. Zusätzlich beinhaltet die Tabelle Literaturangaben, in denen die Elektrodenmaterialien mit unterschiedlichen Fragestellungen in MBZ-Konfigurationen eingesetzt wurden. Die Elektrodenmaterialien wurden auch in den eigenen Laborstudien untersucht (vgl. Kapitel 3.4.4).

Tabelle 2: Materialeigenschaften von fünf Elektrodenmaterialien für den Einsatz in MBZ.

Kriterium	Kohlenstoffgewebe	Kohlenstoffpapier	Graphitgranulat	Graphitfilz	Graphitstäbe /-platten
Widerstand *	2,2 $\Omega$ /cm	0,8 $\Omega$ /cm	0,5 – 1,0 $\Omega$ /Teilchen	1,6 $\Omega$ /cm	0,2 $\Omega$ /cm
Biofilmbildung	sehr gut	gut	gut	sehr gut	gering
Porosität	mittel	mittel	sehr hoch (Schüttung)	hoch	sehr gering
Handhabung	gut	mittel	sehr gut	gut	sehr gut
Besonderheiten	flexibel	steif, spröde	Granulate müssen sich berühren	ggf. Auflösungserscheinungen nach langer Betriebsdauer	sehr stabil
<b>Bereits als Elektrodenmaterial eingesetzt:</b>					
Anodenmaterial	Wang et al., 2008	Liu & Logan, 2004	Freguia et al., 2007	Jang et al., 2004	Ghangreka & Shinde, 2007
Kathodenmaterial	Cheng et al., 2006b	Liu & Logan, 2004	Freguia et al., 2007	Jang et al., 2004	Ghangreka & Shinde, 2007

\* nach Logan, 2008

### 2.3.2 Protonenaustauschmembran

Protonenaustauschmembranen finden überwiegend in Zweikammer-MBZ Anwendung. Die PEM dient dazu, den Sauerstofftransport aus der Kathodenkammer in die Anoden-

kammer zu verhindern. Gleichzeitig muss sie jedoch den Protonenfluss ( $H^+$ ) aus der Anodenkammer in die Kathodenkammer ermöglichen (Logan, 2008). Die PEM sollte stabil gegenüber mechanischer Belastung sein und nur den Protonentransport zulassen (hohe Trennschärfe) (Rabaey et al., 2005). In der MBZ-Forschung kommen verschiedene Membrantypen zum Einsatz (Kim et al., 2007). Die eingesetzten Membrantypen lassen sich hinsichtlich der Selektivität in Anionen- und Kationenmembrantypen unterteilen.

Nach einer längeren Betriebsdauer von mehreren Wochen kann die Trennschärfe der Membran nachlassen, und es können unter Umständen weitere Kationen aus der Anodenkammer in die Kathodenkammer diffundieren und den pH-Wert verändern (Rozendal et al., 2006).

## 2.4 Einflussfaktoren auf die elektrische Leistungsdichte von MBZ

Neben der Konfiguration und den Elektrodenmaterialien haben weitere Faktoren Einfluss auf die Funktionsweise und die elektrische Leistung einer MBZ. Die Einflussfaktoren lassen sich in biochemische und elektrochemische Faktoren unterteilen. Biochemische Faktoren haben Einfluss auf das Wachstum und die Aktivität der Mikroorganismen in der Anodenkammer. Durch elektrochemische Faktoren werden der Elektronenfluss und die Reaktionen an der Kathode beeinflusst.

### 2.4.1 Mikroorganismen in der Anodenkammer

Mikroorganismen sind Schlüsselkomponenten in den mikrobiellen Brennstoffzellen. Sie dienen als Biokatalysatoren beim anaeroben Substratabbau in der Anodenkammer. Dabei besteht ihre Aufgabe darin, die vorhandenen Kohlenstoffverbindungen abzubauen und die freigesetzten Elektronen an die Anode weiterzugeben. Diese Fähigkeit erfüllen einige Mikroorganismen der Proteobacteria (Phylum). Proteobacteria lassen sich in fünf Klassen ( $\alpha$  bis  $\epsilon$ ) unterteilen. Die für die biochemischen Prozesse in einer MBZ erforderlichen Mikroorganismen gehören zu den Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria*. Im Einzelnen sind verschiedenen *Shewanella* oder *Geobacter* Gattungen in der Lage, Elektronen an die Anode abzugeben (Logan und Regan, 2006). In Tabelle 3 sind einzelne Spezies der Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* aufgeführt, die bereits isoliert und kultiviert werden konnten. In der MBZ-Forschung werden diese als Misch- oder Reinkulturen eingesetzt (Biffinger et al., 2008, Lin et al., 2003).

Tabelle 3: Ausgewählte Elektronen übertragende Mikroorganismen der Klassen *Delta*- und *Gammaproteobacteria*.

<b>Deltaproteobacteria</b>	<b>Gammaproteobacteria</b>
<i>Geobacter</i>	<i>Shewanella</i>
<i>sulfurreducens</i>	<i>putrefaciens</i>
<i>Geobacter</i>	<i>Shewanella</i>
<i>metallireducens</i>	<i>oneidensis</i>

Abhängig vom Forschungsschwerpunkt werden in der Anodenkammer Misch- oder Reinkulturen eingesetzt (Kim et al., 2008, Gorby et al., 2006). In der praxisnahen Forschung werden häufig Mischkulturen aus Klärschlämmen verwendet. Die erforderlichen elektro-übertragenen Proteobacteria sind in den Klärschlämmen bereits in unterschiedlicher Anzahl vorhanden. Die Mikroorganismen lagern sich an der Anodenoberfläche an und bilden einen Biofilm. Die generelle Biofilmbildung ist ein stetiger Prozess und lässt sich in fünf Phasen unterteilen. Die einzelnen Phasen der Biofilmbildung sind in Abbildung 6 dargestellt.

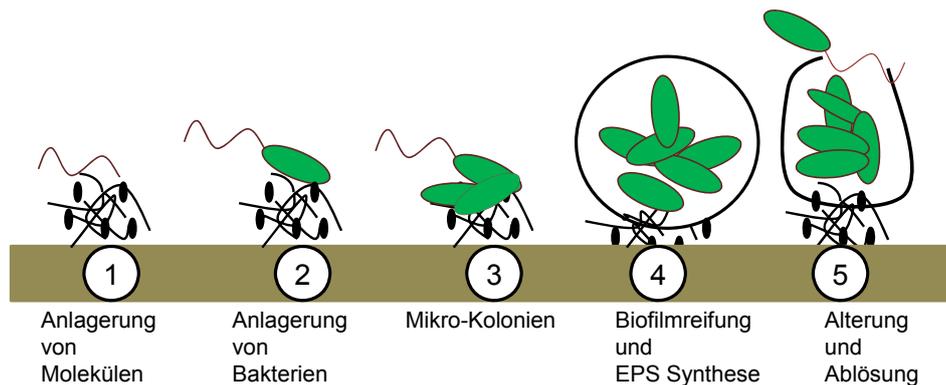


Abbildung 6: Fünf Bildungsphasen eines Biofilms (nach BIOPRO, 2011).

#### 2.4.2 Substrate

Je nach Forschungsschwerpunkt werden unterschiedliche Substrate eingesetzt. Die maximale Leistung einer MBZ ist auch von den eingesetzten Substraten abhängig (Wang et al., 2008; Min und Logan, 2004; Ghangrekar und Shinde, 2007). In reinen Laborstudien kommen fast ausschließlich Monosubstrate wie Glucose oder Acetat zum Einsatz. Für beide Substrate lässt sich eine exakte chemische Zusammensetzung angeben. Die zu erwartende Leistung einer MBZ, die mit Abwasser betrieben wird, lässt sich vorab nicht pauschal bestimmen, da keine exakte Angabe über verfügbare Protonen- und Elektrodenpaare gemacht werden kann. Aufgrund der Komplexität und der schwankenden Zusammensetzung von Abwasser ist die maximale Leistung deutlich geringer als bei MBZ, die mit Monosubstraten betrieben werden.

#### 2.4.3 Substratzugabe

Die Substratzugabe kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen (Lens et al., 2005). In den meisten Fällen erfolgt sie nach einem Spannungs- bzw. Leistungsabfall. Diese Form der Substratzugabe wird im Allgemeinen als Batch oder Fed-Batch-Prozess bezeichnet. In der Literatur wird der Begriff Fed-Batch-Prozess häufig auch für einfache Batch-Prozesse verwendet (z. B. Liu et al., 2005a).

Röhren-MBZ können ebenfalls kontinuierlich oder diskontinuierlich mit Substrat beschickt werden. Das Substrat wird in der Regel mit einer konstanten Zuflussrate in die MBZ gefördert und dort ganz oder teilweise abgebaut. Da das Substrat nicht nach einem einmali-

gen Durchlaufen der Anodenkammer abgebaut werden kann, verfügen die meisten Röhren-MBZ zusätzlich über eine Pumpe für die interne Rezirkulation. Die Kohlenstoffeliminationsrate des Abwassers ist abhängig von der hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT) in der Anodenkammer (Liu et al., 2004). Sie wird im Allgemeinen als Verhältnis zwischen Reaktortvolumen und Ablaufvolumenstrom wie folgt angegeben:

$$\text{HTR} = \frac{\text{Volumen [m}^3\text{]}}{\text{Ablaufvolumenstrom [m}^3\text{h}^{-1}\text{]}} \text{ [h]} \quad (3-1)$$

Die unterschiedlichen Betriebsweisen von MBZ sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

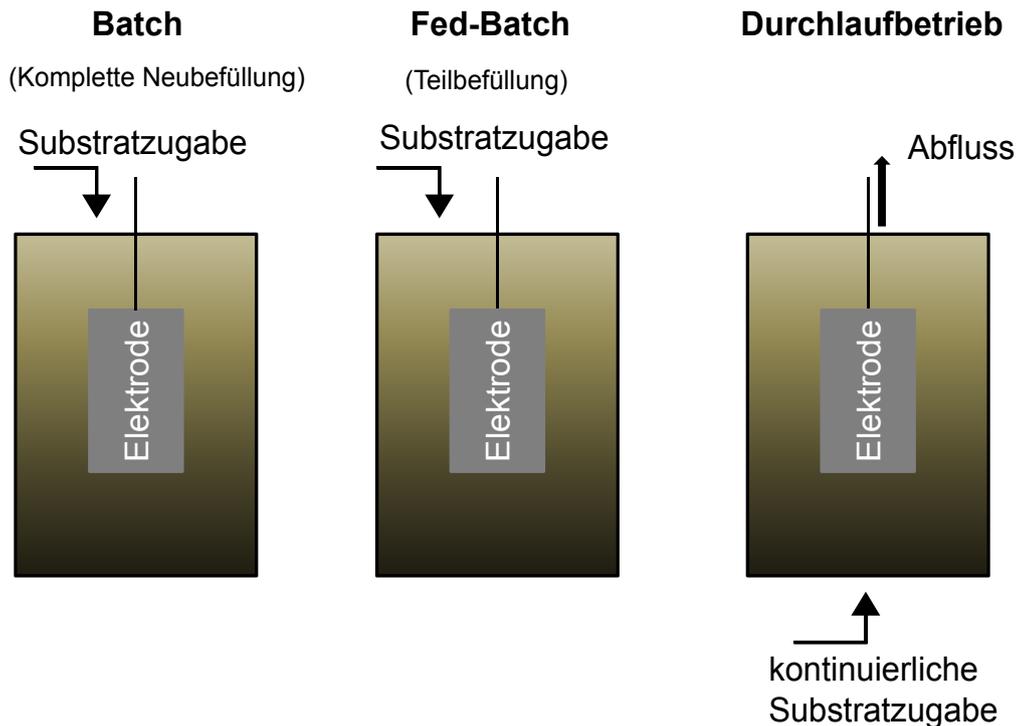


Abbildung 7: Darstellung der unterschiedlichen Betriebsweisen einer MBZ im Batch, Fed-Batch- und Durchlaufbetrieb.

#### 2.4.4 Leitfähigkeit und Elektrodenpotential

Da der elektrische Stromfluss innerhalb der Anoden- und Kathodenkammer durch die Ionenkonzentration beeinflusst wird, ist die Leitfähigkeit der Lösung in den Kammern von großer Bedeutung. Der Strom kann nur fließen, wenn die Beweglichkeit der Ionen gewährleistet wird (Mortimer und Müller, 2010). Die Elektronen fließen in einer MBZ vom niedrigeren zum höheren Potential. Dieser Zusammenhang ist mit den Prozessen in einer galvanischen Zelle vergleichbar.

Die Differenz des Potentials der Anode und der Kathode wird als elektromotorische Kraft (EMK) bezeichnet. Sie wird in Volt (V) angegeben und kann wie folgt berechnet werden:

$$\text{EMK} = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad (3-2)$$

Die elektromotorische Kraft muss stets größer null sein, da die MBZ sonst keine Energie abgeben kann. Demnach sollte die Anode ein kleines, im besten Fall negatives und die Kathode ein hohes Potential aufweisen. Durch Spannungsverluste liegt die real gemessene Spannung einer MBZ unter der, die theoretisch möglich wäre (Mortimer und Müller, 2010).

#### 2.4.5 pH-Wert

Der pH-Wert besitzt ebenfalls Einfluss auf die elektrische Leistung einer MBZ. Der pH-Wert ist ein Maß für die  $H^+$ -Ionen-Aktivität in einer Lösung. Er ist definiert als der negative dekadische Logarithmus der  $H^+$ -Ionen-Aktivität. In der MBZ sollte in der Anoden- und der Kathodenkammer annähernd ein neutrales Milieu (pH-Wert:  $\approx 7,0$ ) vorherrschen. Der pH-Wert verändert sich während der Betriebszeit einer MBZ. Dieser Effekt wird vor allem durch den Substratabbau in der Anodenkammer hervorgerufen. Bei Abwasser oder Glucose können durch Gärung organische Säuren entstehen, wodurch der pH-Wert in der Anodenkammer absinkt. Infolge der chemischen Reaktion an der Kathode werden der Flüssigkeit  $H^+$ -Protonen entzogen und der pH-Wert steigt im Laufe der Betriebszeit an. Um die pH-Wert-Änderung in beiden Kammern einzugrenzen, wird auf pH-Pufferlösungen (u. a. Phosphat-Pufferlösungen) zurückgegriffen. Je nach Substratart kommen unterschiedliche pH-Pufferlösungen zum Einsatz. Die Pufferkapazität gibt an, wie viel Säure bzw. Base ein Puffersystem aufnehmen kann. Je höher die molare Konzentration (z. B. 50, 100, 200 mM) des Puffers ist, desto stärker ist die Pufferkapazität (Berg et al., 2007).

#### 2.4.6 Externer Widerstand

Die Wahl eines geeigneten externen Widerstands hat großen Einfluss auf die Leistung einer MBZ. Der externe Widerstand ist definiert als das Verhältnis zwischen Spannung und Stromstärke. Theoretisch kann die maximale Leistung mit einer MBZ erzielt werden, wenn der externe Widerstand dem inneren Widerstand des Systems entspricht (Logan et al., 2006). Da der interne Widerstand der MBZ von vielen verschiedenen Faktoren, wie Leitfähigkeit, Materialeigenschaften, Substrattyp oder der Membran abhängig ist, kann er nicht pauschal für alle MBZ-Konfigurationen angegeben werden. Vielmehr muss er für jede MBZ-Konfiguration neu ermittelt werden (Cheng et al., 2006b, Liu et al., 2005a, Liu et al., 2005b). Durch Variation des externen Widerstandes kann eine Polarisationskurve erstellt werden, anhand derer sich die maximale Leistung und somit der optimale externe Widerstand ermitteln lässt. In Abbildung 8 sind schematisch zwei Polarisationskurven für zwei unterschiedliche MBZ-Konfigurationen aufgetragen. Die einzelnen Werte wurden für unterschiedliche Widerstände ermittelt. Der Widerstand, mit dem die höchste Leistungsdichte erzeugt wird, ist für die entsprechende MBZ-Konfiguration der optimale.

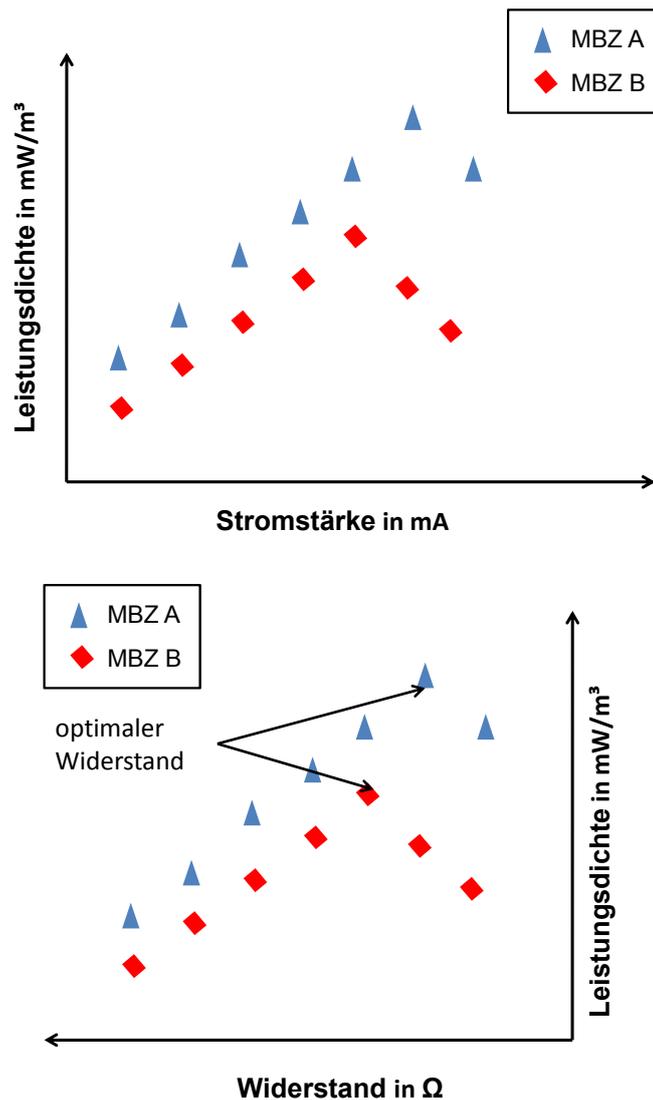


Abbildung 8: Schematische Darstellung von zwei Polarisationkurven für zwei unterschiedliche MBZ-Konfigurationen MBZ A und MBZ B.

#### 2.4.7 Temperatureinfluss auf Mikroorganismen in der Anodenkammer

In Laborstudien werden MBZ häufig zwischen 20 und 30°C betrieben, da dort die optimale Temperatur für die Aktivität der Mikroorganismen liegt. Cheng et al. (2011) untersuchte die Funktionsweise von MBZ auch bei geringeren Temperaturen (15°C). Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der Betrieb von MBZ auch bei niedrigen Temperaturen möglich ist. Die Aktivität der Mikroorganismen wird durch Temperaturänderungen nicht so stark beeinflusst, wie das bei anderen anaeroben Prozessen beobachtet werden kann. Durch ein starkes Absenken der Temperatur dauert der Substratabbau länger, und in den meisten Fällen sinkt die maximale Leistung der MBZ.

#### **2.4.8 Steigerung der Leistungsdichte durch Kopplung mehrerer MBZ**

Die Leistung von mehreren MBZ kann durch Reihen-, Parallel- oder durch eine Kombination aus Reihen und Parallelschaltung gesteigert werden. Da es sich bei den MBZ um biochemische Systeme handelt, können die Leistungen der einzelnen MBZ nicht einfach aufsummiert werden (Aelterman et al., 2008; Oh und Logan, 2007). Durch Sauerstoffmangel an der Kathode, Impedanzunterschiede oder das Fehlen eines Katalysators in einer einzelnen MBZ, können Leistungsverluste für den ganzen MBZ-Verbund auftreten (Oh et al., 2009).

### 3 Laborversuche

Die Untersuchungen wurden im institutseigenen Labor und auf der Versuchsanlage Bochum Ölbachtal durchgeführt. Im Labormaßstab wurden mehrere Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ mit unterschiedlichen Elektrodenmaterialien betrieben.

In diesem Kapitel werden neben der allgemeinen Betriebsweise die eingesetzten MBZ-Konfigurationen, Elektrodenmaterialien, Substrate, pH-Pufferlösungen, Mineralien und Vitamine dargestellt.

#### 3.1 Messtechnik und Analytik

Die Spannung, die eine MBZ während des Substratabbaus erzeugte, wurde über ein I/O-SYSTEM 750 (Fa. WAGO Kontakttechnik, Minden, Deutschland) erfasst und in Normsignale umgewandelt. Die Normsignale konnten über das Prozessleitsystem InTouch (Fa. Wonderware, München, Deutschland) aufgezeichnet und grafisch dargestellt werden. In einigen Versuchsreihen wurden die Spannung und die Stromstärke über einen modularen Potentiostaten (SP-150, Fa. Bio-Logic, Frankreich) erfasst. In Abbildung 9a) ist die prinzipielle Datenerfassung einer MBZ über das I/O-System bzw. den Potentiostaten dargestellt. Abbildung 9b) zeigt die Benutzeroberfläche des Prozessleitsystems, mit dem die gemessenen Spannungen erfasst werden konnten. Die programmierte Benutzeroberfläche (InTouch) für die Röhren-MBZ ist im Anhang A1 dargestellt.

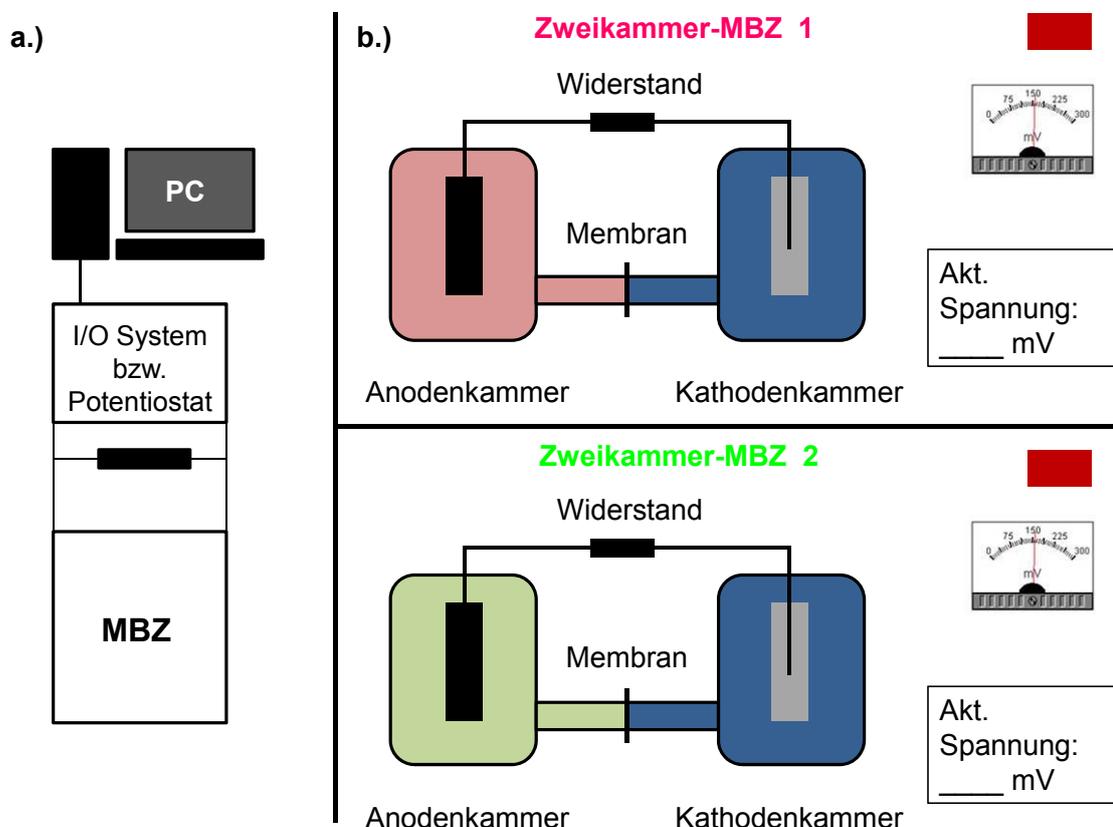


Abbildung 9: a) Datenerfassung mittels Potentiostaten (Bio-Logic) bzw. I/O-SYSTEM 750 (WAGO). b) Bedieneroberfläche in InTouch (Wonderware GmbH).

Über den Zusammenhang zwischen Spannung, Stromstärke und Widerstand konnte die Leistung ermittelt werden. Die Datensätze wurden mit einer Tabellenkalkulationssoftware weiterverarbeitet. Neben der kontinuierlichen Datenerfassung wurden die Spannungen und die Stromstärken täglich zweimal manuell mit einem Voltmeter 787 (Fa. Fluke Deutschland GmbH, Glottertal) überprüft.

Zur stichprobenartigen Erfassung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential diente ein digitales Multiparametermessgerät Multi 3420 mit einer SenTix® 980 pH-Sonde bzw. einer SenTix ORP 900 Redox-Sonde (Fa. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, Deutschland). Neben der täglichen Handmessung bestand die Möglichkeit, die Parameter über einen Zeitraum von mehreren Tagen kontinuierlich aufzuzeichnen. Zusätzlich wurde in einigen Versuchsreihen die Leitfähigkeit mit einem Multiparameter Messgerät 340i und einer zugehörigen TetraCon Sonde (WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH) erfasst.

Zu Beginn und am Ende eines jeden Zyklus wurde die CSB-Konzentration mit CSB-Küvettentests (Fa. Hach Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland) ermittelt. In Intensivmessreihen wurde auch täglich während des laufenden Zyklus die CSB-Konzentration auf ähnliche Weise bestimmt. Mit Hilfe von weiteren Küvettentests wurden zusätzliche abwassertypische Parameter wie  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{N}_{\text{ges}}$  bestimmt. Die Summenparameter TOC und TIC wurden über ein DIMATOC®2000 (Fa. Dimatec Analysetechnik GmbH, Essen, Deutschland) gemessen.

### **3.2 Betriebsweise der unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen**

Ein kompletter Versuchszyklus setzte sich aus der Inokulation, der weiteren Biofilmbildung und den einzelnen Befüllungszyklen zusammen.

#### **3.2.1 Inokulation und weitere Biofilmbildung**

Das Vorgehen bei der Inokulation war abhängig von der eingesetzten MBZ-Konfiguration. Bei den Ein- und Zweikammer-MBZ wurden zu Beginn der Versuchsreihen die Anodenkammer mit einem Gemisch aus Primärschlamm, Abwasser, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen gefüllt. Um das Wachstum der Mikroorganismen in der Anodenkammer zu fördern, wurde Glucose zugegeben. Abhängig von der Oberflächenbeschaffenheit der Anode bildete sich innerhalb von mehreren Tagen ein dünner Biofilm aus. Anschließend wurde das Inokulum aus der Anodenkammer entfernt und durch ein Gemisch aus Abwasser, Glucose, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen ersetzt. Diese erneute Befüllung diente dazu, dass der dünne Biofilm weiter anwachsen konnte.

Im Gegensatz zu den batchbetriebenen Ein- und Zweikammer-MBZ erfolgte die Inokulation der Röhren-MBZ auf einem anderen Weg. Die Anodenkammer wurde mit dem Inokulum (Primärschlamm, Abwasser, Glucose, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen) befüllt. Über die interne Rezirkulation konnte eine kontinuierliche Durchmischung des Inokulums gewährleistet werden. Nach zwei bis drei Tagen wurde eine zweite Pumpe zur Entnahme und Beschickung in Betrieb genommen. Um die partikulären Bestandteile des Inokulums nicht auszuschwemmen, wurde die Rezirkulationspumpe fünf Minuten vor dem

Entnahme- bzw. Beschickungsprozess abgeschaltet. Somit konnten sich partikuläre Bestandteile in der Anodenkammer absetzen und wurden nicht ausgewaschen. Über die Entnahmepumpe wurden nach 1,5 Stunden zehn Prozent des Anodenkammervolumens entnommen. Anschließend wurde mit der Beschickungspumpe das gleiche Volumen (Abwasser, Glucose, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen) in die Anodenkammer gefördert. Nach abgeschlossener Befüllung wurde die Rezirkulationspumpe wieder in Betrieb genommen.

Die Zusammensetzungen der eingesetzten pH-Puffer-, Mineralien- und Vitaminlösungen werden nachfolgend vorgestellt.

### Zusammensetzung der pH-Pufferlösung

Um den pH-Wert in der Anodenkammer im neutralen Bereich zu stabilisieren, wurden je nach Substrattyp 50, 100 oder 200 mM Pufferlösungen verwendet. Die pH-Pufferlösungsmenge, die in die Anodenkammer dosiert wurde, richtete sich nach dem Anodenkammervolumen. Die Pufferlösung wurde mit dem dosierten Substrat gemischt. Je nach Reaktorkonfiguration und Substrattyp wurden dem Substrat 10 bis 30 Prozent Pufferlösung beigemischt. Die Bestandteile der eingesetzten pH-Pufferlösungen sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Inhaltsstoffe wurden in einem Liter destilliertem Wasser aufgelöst und bis zur Verwendung im Kühlschrank bei +5 °C gelagert.

Tabelle 4: Zusammensetzungen der eingesetzten Pufferlösungen nach Penn State (2007).

Inhaltsstoffe	50 mM	100 mM	200 mM
NH <sub>4</sub> Cl	0,31 g	0,62 g	1,24 g
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O	2,45 g	4,90 g	9,81 g
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4,58 g	9,15 g	18,30 g
KCl	0,13 g	0,26 g	0,52 g

### Zusammensetzung der Mineralienlösung

Die Mineralienlösung wurde aus den in Tabelle 5 angegebenen Bestandteilen hergestellt. Die Inhaltsstoffe wurden in einem Liter destilliertem Wasser aufgelöst. Die Mineralienlösung wurde ebenfalls bis zur weiteren Verwendung bei +5°C im Kühlschrank gelagert.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Minerallösung nach Penn State (2007).

Inhaltsstoffe	Gewicht
MgSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	6,14 g
NaCl	1,00 g
FeCl <sub>3</sub> •6H <sub>2</sub> O	0,10 g
CaCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	0,10 g

### Zusammensetzung der Vitaminlösung

Die 100-fach konzentrierte kommerzielle Vitaminlösung „BME Vitamins 100x Solution“ (Fa. Sigma-Aldrich Laborchemikalien GmbH, Seelze, Deutschland) setzt sich aus den in Tabelle 6 aufgeführten Inhaltsstoffen zusammen. Vor der Verwendung wurde die 100-fach konzentrierte Vitaminlösung mit destilliertem Wasser verdünnt (Verhältnis: 1:100).

Tabelle 6: Zusammensetzung der 100-fach konzentrierten kommerziellen BME-Vitaminlösung (Sigma-Aldrich).

Inhaltsstoffe	prozentuale Anteile
Wasser	99,91 %
Myo-Inositol	0,02 %
Thiamin-Hydrochloride	0,01 %
Pyridoxin-hydrochlorid	0,01 %
Calcium-(D+)-patothenat	0,01 %
Nicotinsäure	0,01 %
Cholinchlorid	0,01 %
Biotin	0,01 %

### 3.2.2 Substratversorgung während der Versuchsreihen

#### Batch-Versuche mit den Ein- und Zweikammer-MBZ

Die Ein- und Zweikammer-MBZ wurden nach der Inokulation im Batch bzw. Fed-Batch-Verfahren mit Substrat beschickt. Jede Versuchsreihe setzte sich aus mehreren Befüllungszyklen zusammen. Zu Beginn eines jeden Zyklus wurde in Abhängigkeit des Anodenkammervolumens eine bestimmte Menge Substrat (u. a. Abwasser) und pH-Pufferlösung in die Anodenkammer gefüllt. Nachdem ein deutlicher Leistungsabfall beobachtet werden konnte, erfolgte eine erneute Substratzugabe. In der Regel wurden bei einer Neubefüllung nur 40 bis 50 Prozent des Anodenkammervolumens entnommen und durch ein Substrat-Puffergemisch ersetzt.

#### Automatische Substratversorgung der Röhren-MBZ

Bei den Röhren-MBZ wurde über ein MSR-Konzept die kontinuierliche bzw. diskontinuierliche Substratzugabe gesteuert. Das einzusetzende Substrat-Puffergemisch wurde in einem Vorlagebehälter bei +5°C gekühlt und bei Bedarf über eine Schlauchpumpe (Fa. Watson Marlow GmbH, Rommerskirchen, Deutschland) in die Anodenkammer gefördert. Die Schlauchpumpe wurde über das Prozessleitsystem und das I/O System (WAGO Kontakttechnik) entweder zeitproportional (Inokulation) oder bedarfsorientiert (Versuchsreihen) gesteuert.

Das MSR-Konzept während der Versuchsreihen basierte auf einer „Wenn-Dann-Bedingung“. Mit dem MSR-Konzept wurde in einem vorgegebenen Zeitintervall (30 Minuten) überprüft, ob die Spannung der Röhren-MBZ mindestens um 5 mV abgefallen war. Konnte kein Leistungsabfall verzeichnet werden, wurde das Anodenkammervolumen für weitere 30 Minuten intern rezirkuliert und anschließend die Spannung erneut überprüft.

Bei einem Spannungsabfall wurde die interne Rezirkulationspumpe abgeschaltet. Nach fünf Minuten wurde ein vorab definiertes Volumen (10 Prozent) aus der Anodenkammer entnommen. Im Anschluss an die Entnahme erfolgte die Teilneubefüllung (10 Prozent) mit dem Abwasser-Puffergemisch aus der gekühlten Vorlage. Nach Beendigung dieses Prozesses wurde die interne Rezirkulationspumpe wieder in Betrieb genommen. Je nach Entnahme- und Zugabevolumen dauerte der Prozess zwischen 5 und 7 Minuten. Die einzelnen Prozessschritte des MSR-Konzeptes sind in Abbildung 10 dargestellt.

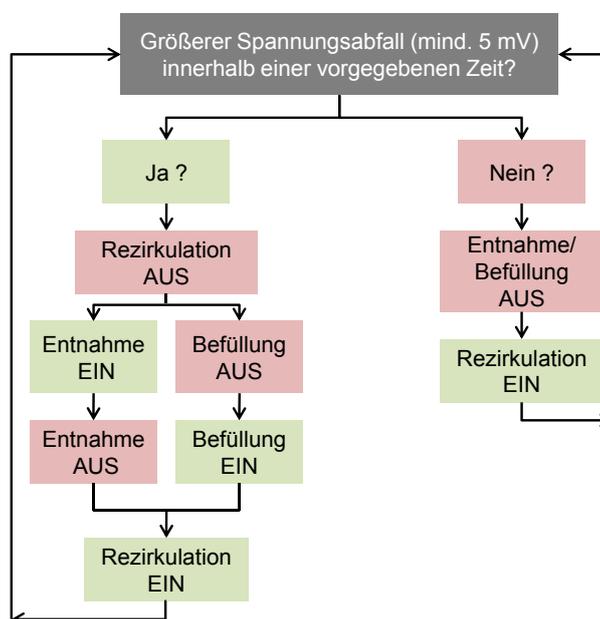


Abbildung 10: Prozessschritte des bedarfsorientierten MSR-Konzeptes für die automatische Steuerung der Röhren-MBZ.

### Automatische Substratversorgung der Ein- und Zweikammer-MBZ

Neben den Batchversuchen mit den Ein- und Zweikammer-MBZ wurde auch für diese Konfigurationen ein MSR-Konzept untersucht. Mit der automatischen Substratversorgung sollten die Phasen, in denen die MBZ infolge von Substratmangel keine Energie erzeugt, verkürzt bzw. vermieden werden. Im Gegensatz zum MSR der Röhren-MBZ erfolgte hier die Befüllung nicht in Abhängigkeit eines Leistungsabfalls, sondern anhand der Kohlenstoffeliminationsrate. Um die Kohlenstoffmenge während des Abbaus kontinuierlich zu erfassen, wurden die beiden MBZ-Konfigurationen an ein Zweikanal-Online-TOC DIMA-TOC<sup>®</sup>200 (Dimatec Analysetechnik GmbH) angeschlossen. Die gemessenen TOC-Konzentrationen wurden über das I/O-System an das Prozessleitsystem übermittelt. Bei vorab festgelegten Kohlenstoffeliminationsraten von 10, 20 bzw. 30 Prozent wurden die Anodenkammern über eine Schlauchpumpe (Watson-Marlow) komplett entleert. Aus der Anodenkammer der Einkammer-MBZ wurden 800 ml entnommen und mit neuem Substrat

wieder aufgefüllt. Der Entnahme- und Befüllungsprozess dauerte insgesamt 38 Minuten. Die Entnahme und Befüllung der Zweikammer-MBZ (250 ml) dauerte 12 Minuten. In Abbildung 11 ist die komplette Versuchsanordnung zur Erprobung des MSR-Konzeptes für einen Kanal des TOC-Messgerätes dargestellt. Über die beiden Kanäle des Online-TOC konnten sowohl eine Ein- als auch eine Zweikammer-MBZ parallel betrieben und kontinuierlich beprobt werden.

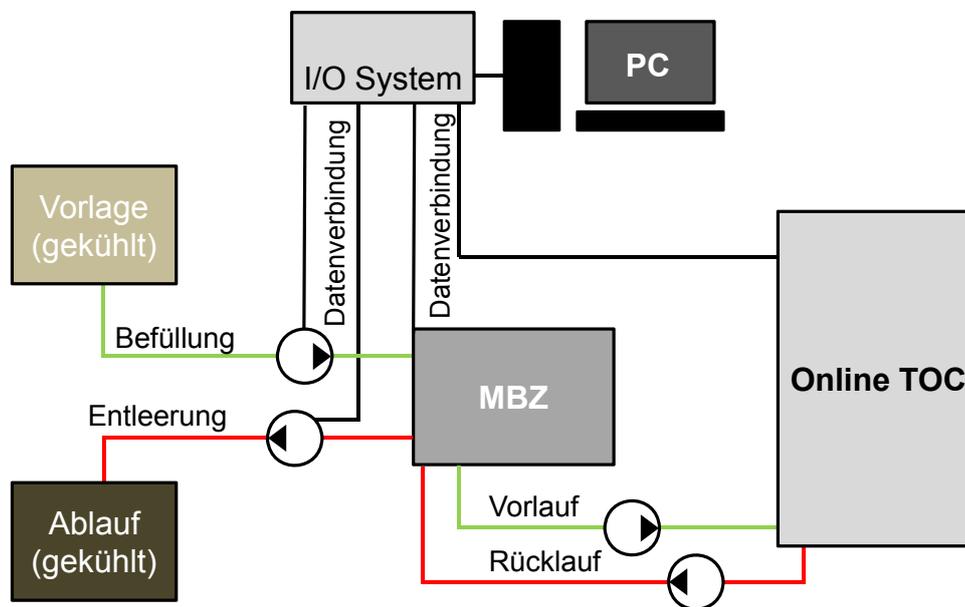


Abbildung 11: Versuchsanordnung für die automatische Substratversorgung von Ein- und Zweikammer-MBZ über ein MSR-Konzept.

Vor der Erprobung des MSR-Konzeptes wurde in mehreren Batchversuchsreihen die Dauer der Kohlenstoffelimination für unterschiedliche Substrate bestimmt. Anhand der Ergebnisse konnte eine Aussage über die Kohlenstoffeliminationsrate eines jeden Substrattyps getroffen werden. Über das berechnete Verhältnis von CSB zu TOC konnten dann die Ergebnisse mit denen der übrigen Versuchsreihen verglichen werden.

### 3.3 Eingesetzte Substrate

Während der Versuchsreihen wurden mehrere Abwasserzusammensetzungen eingesetzt. Um während der gesamten Untersuchungen gleiche Abwasserzusammensetzung einsetzen zu können, wurde Abwasser aus dem Zulauf der Kläranlage Bochum-Ölbachtal des Ruhrverbands entnommen und mit mehreren Analysesieben (2,5 mm bis 0,1 mm) von groben Feststoffen befreit. Durch die künstliche Kohlenstoffquelle (Glycotat) wurde die CSB-Konzentration des feststofffreien Abwassers angehoben. Auf diese Weise konnten zwei Abwasserzusammensetzungen („Abwasser mit normaler C-Belastung“ und „Abwasser mit erhöhter C-Belastung“) mit unterschiedlichen Kohlenstoffbelastungen (CSB) in den Versuchsreihen untersucht werden. Die zwei Abwasserzusammensetzungen wurden portioniert und bei -24°C tiefgefroren und zur weiteren Verwendung wieder aufgetaut.

Um die Leistung einer MBZ mit weiteren Abwasserzusammensetzungen untersuchen zu können, wurde in einigen Versuchsreihen synthetisches Abwasser nach DIN EN ISO 11733 (Deutsches Institut für Normung e. V., 2004) eingesetzt. Die Konzentrationen der abwassertypischen Parameter sind in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Abwassertypische Parameter der eingesetzten Substrate (Angaben in mg/l).

<b>Parameter</b>	<b>Abwasser mit normaler C-Belastung</b>	<b>Abwasser mit erhöhter C-Belastung</b>	<b>synth. Abwasser nach DIN</b>
CSB <sub>fit.</sub>	379	630	318
TOC	147	280	126
TIC	79	79	3
NH <sub>4</sub> -N	29	29	0,8
N <sub>ges</sub>	43	43	44

### 3.4 Verwendete MBZ-Konfigurationen und Materialien

#### 3.4.1 Aufbau Einkammer-MBZ

Die Versuchsreihen mit unterschiedlichen Anoden- und Kathodenmaterialien wurden mit Einkammer-MBZ in Würfelform durchgeführt. Um weitere leistungsbeeinflussende Faktoren zu ermitteln, wurden zusätzlich drei weitere Einkammer-MBZ-Konfigurationen eingesetzt.

##### Einkammer-MBZ (Würfel)

Die Materialuntersuchungen wurden in einer würfelförmigen Einkammer-MBZ durchgeführt. Die Anodenkammer bestand aus einem PVC-Hohlkörper (1) und hatte ein Bruttovolumen von 900 ml. Um die Kathode mit dem Hohlkörper zu verbinden, wurde diese zwischen zwei Trägerplatten aus Plexiglas eingespannt (2). Eine Seite des Hohlkörpers wurde mit den Trägerplatten verschlossen, die andere Seite mit einem Plexiglasdeckel (3). Der Deckel und die Trägerplatten wurden mit Gewindestangen und Flügelmutter (4) an den Hohlkörper geschraubt. Zusätzlich wurden Dichtungsringe (O-Ringe) zwischen den einzelnen Bauteilen angeordnet. In den PVC-Hohlkörper wurden zwei Öffnungen gebohrt. Durch eine Öffnung konnte die MBZ mit Substrat befüllt werden, durch die zweite Öffnung wurde der an der Anode (5) befestigte 0,5 mm dicke Tantaldraht (Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland) geführt. Während der Versuchsreihen wurden beide Öffnungen mit Gummidichtungen verschlossen.

Die Einkammer-MBZ konnte mit bzw. ohne eine Protonenaustauschmembran betrieben werden. Bei Bedarf konnte neben der Kathode eine Membran zwischen den beiden Trägerplatten platziert werden. In Abbildung 12 sind die einzelnen Bestandteile der Einkammer-MBZ (Würfel) dargestellt.

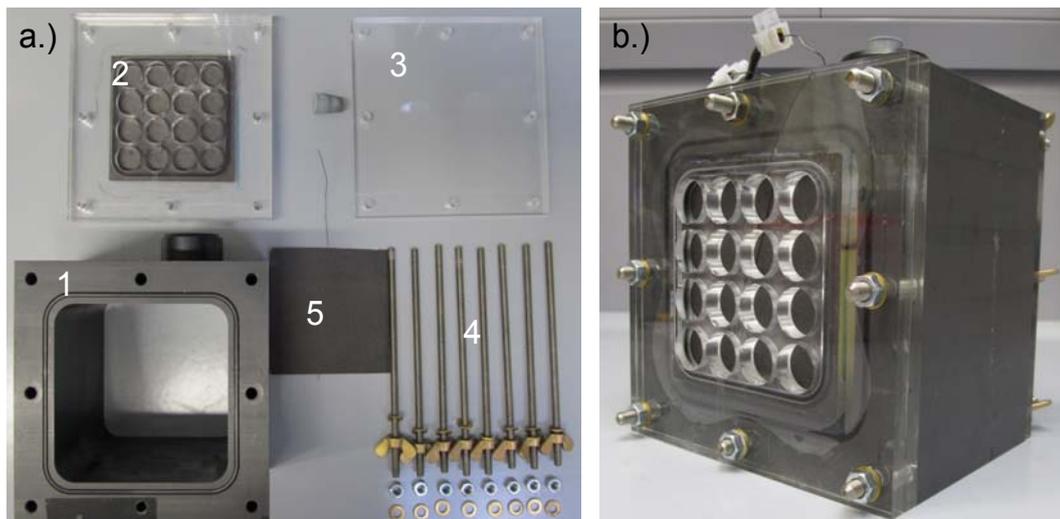


Abbildung 12: a) Einzelteile einer Einkammer-MBZ (Würfel). b) Seitenansicht der zusammengesetzten 900 ml Einkammer-MBZ.

### Einkammer-MBZ (Würfel) mit variablem Volumen

Für diese MBZ-Konfiguration wurde eine Einkammer-MBZ (Würfel) in mehrere Scheiben geschnitten (Abbildung 13). Somit bestand die Möglichkeit, bei gleichbleibender Anoden- und Kathodenoberfläche das Volumen der Anodenkammer nach jedem Befüllungszyklus zu ändern. Die Anschlussmöglichkeiten für die Stromabnahme und die Befüllung entsprachen dem Aufbau der würfelförmigen Einkammer-MBZ. Das Volumen dieser MBZ-Konfiguration konnte zwischen 300 und 900 ml variiert werden. Die erste Scheibe, in der die Anode platziert wurde, hatte ein Volumen von 300 ml (1). Mithilfe der übrigen Scheiben (2) konnte das Anodenkammervolumen jeweils um 100 ml vergrößert werden. Um den Wasseraustritt zu verhindern, wurden zwischen den einzelnen Scheiben Dichtungsringe (O-Ringe) platziert (3). Anschließend wurden die Scheiben und die beiden Kopfplatten über Gewindestangen (4) gegeneinander verschraubt.

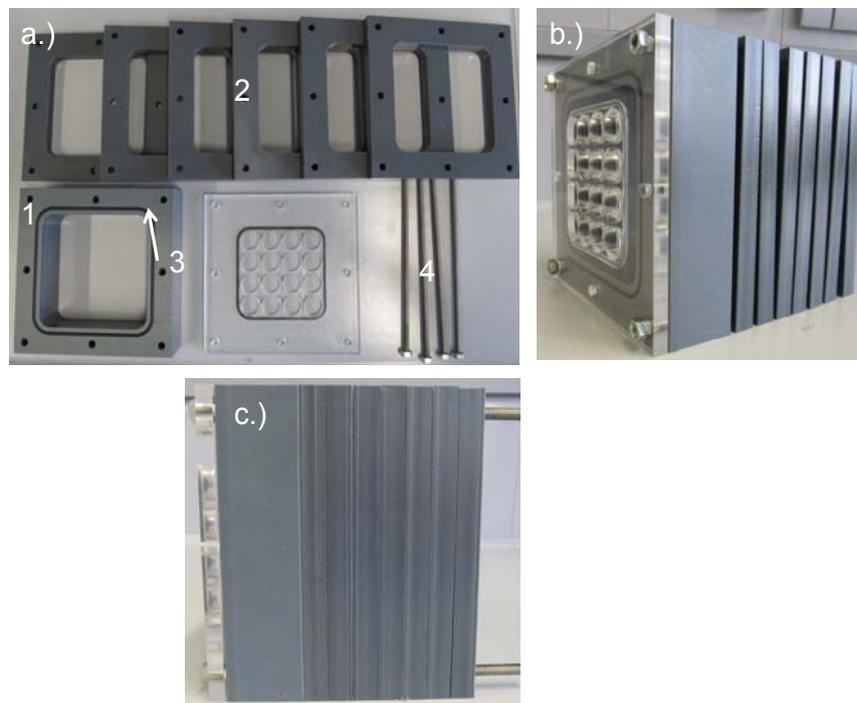


Abbildung 13: a) Einzelteile der variablen Einkammer-MBZ in Würfelform. b) Seitenansicht der einzelnen Scheiben. c) Zusammengesetzte Einkammer-MBZ mit einem Volumen von 900 ml.

### Einkammer-MBZ (Miniatur)

Die dritte Einkammer-MBZ war eine Miniatur-MBZ mit einem Volumen von 50 ml. Mit der MBZ wurde in einer Vorstudie der Einfluss eines Platinkatalysators auf der Kathodenoberfläche untersucht. Die MBZ-Konfiguration wurde in Anlehnung an Liu und Logan (2004) angefertigt (Abbildung 14). Sie bestand aus einem 4,0 cm langen Rohr (1) mit einem Innendurchmesser von 4,0 cm und zwei Kopfplatten. In die Kopfplatten wurden jeweils kreisförmige Vertiefungen von 0,5 cm Tiefe eingelassen, so konnte das Rohr zwischen ihnen platziert werden. Die Platte, in die die Kathode eingebaut wurde (2), wies zusätzlich eine durchgehende kreisförmige Öffnung auf. In die andere Platte wurde keine Öffnung angeordnet (3). Beide Platten wurden über Gewindestangen und Flügelmutter (5) mit dem Rohr verbunden. Zum Befüllen und Entleeren der MBZ wurden zusätzlich drei Bohrungen von 6 mm Durchmesser im Rohr angeordnet. Während der Versuchsreihe waren die Öffnungen mit Gummidichtungen verschlossen. Die Elektroden wurden jeweils an den gegenüberliegenden Rohrenden platziert und beidseitig mit Dichtungsringen (4) versehen. Sie besaßen eine wirksame Oberfläche von jeweils 12,57 cm<sup>2</sup>. Die Kathode bestand aus einem Kohlenstoffgewebe, auf dessen Oberfläche ein Platinkatalysator (10 Gew.-%) aufgetragen wurde. Da auf eine Protonenaustauschmembran verzichtet wurde, wurde auf die Kathodenoberfläche eine vierlagige Diffusionsschicht aus einer PTFE-Lösung aufgetragen. In der Versuchsreihe wurde die MBZ mit einer Graphitfilzanode betrieben.

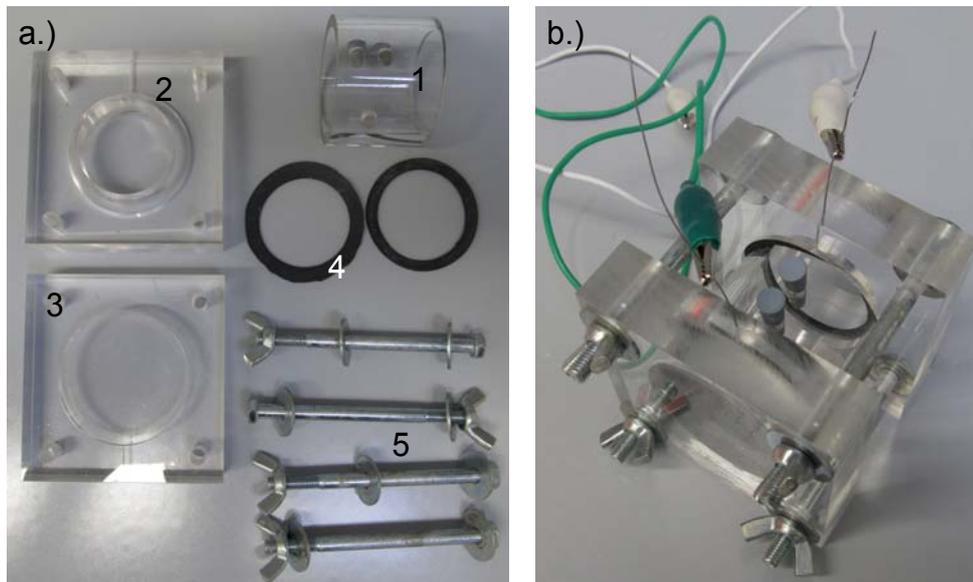


Abbildung 14: a) Einzelteile der Miniatur-Einkammer-MBZ. b) Ansicht der zusammengesetzten Einkammer-MBZ (50 ml).

### Einkammer-Glas-MBZ

Mit der vierten Einkammer-MBZ Variante wurde der Einfluss des Biofilmwachstums auf der Kathodenoberfläche untersucht. Die Einkammer-Glas-MBZ bestand aus einer 500-ml-Laborflasche (Fa. DURAN Group GmbH, Mainz, Deutschland) (1), die in der Glasbläserei der Ruhr-Universität Bochum modifiziert wurde. An die Laborflasche wurde ein Rohr mit einer Schliffkupplung angebracht (2) (Abbildung 15). Um die Kathode zu fixieren, war ein separates Ansatzstück mit einer identischen Schliffkupplung (3) erforderlich. Die Kathode wurde mithilfe einer Edelstahl-Schliffsicherungsklammer (4) und einem Dichtungsring (5) zwischen den beiden Schliffkupplungen ausgerichtet. Beim eingesetzten Kathodenmaterial handelte es sich in der Versuchsreihe um Kohlenstoffgewebe mit einer Fläche von  $4,91 \text{ cm}^2$ . Die Stromabnahme an den Elektroden erfolgte jeweils über einen  $0,5 \text{ mm}$  dicken Tantaldraht (Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland). Als Anodenmaterial wurden Graphitgranulate (6) verwendet.

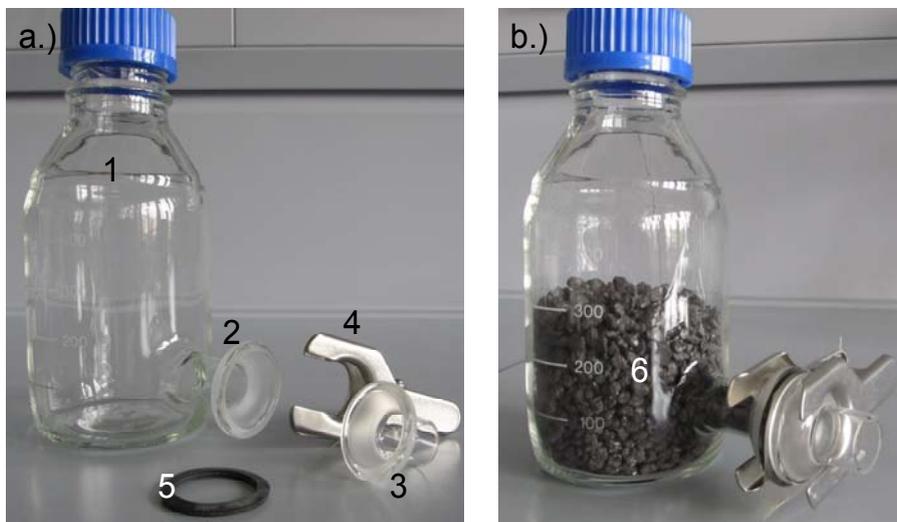


Abbildung 15: a) Bestandteile der Einkammer-MBZ. b) Seitenansicht der zusammengesetzten 500 ml Einkammer-Glas-MBZ.

### 3.4.2 Aufbau Zweikammer-MBZ

Für die Zweikammer-MBZ wurden, wie bereits bei der Einkammer-Glas-MBZ beschrieben, zwei Laborflaschen (Fa. DURAN Group GmbH, Mainz, Deutschland) in der Glasbläse der Ruhr-Universität Bochum modifiziert. Die Laborflaschen hatten jeweils ein Volumen von 250 ml. An beiden Laborflaschen (1) wurde ein Rohr mit einer Schliffkupplung angebracht. Über eine Edelstahl-Schliffsicherungsklammer (2) wurden die Laborflaschen miteinander verbunden. Zwischen beiden Schliffkupplungen wurde eine 4,91 cm<sup>2</sup> große Nafion-N117-Protonenaustauschmembran (Fa. DuPont, Neu-Isenburg, Deutschland) (3) ausgerichtet. Um einen Wasseraustritt bzw. einen Sauerstoffeintrag an der Verbindungsstelle zu verhindern, wurde die PEM zwischen zwei Dichtungsringe platziert. Um den Reaktor zu befüllen und um Proben zu entnehmen, wurde in den Deckel der Anodenkammer eine Öffnung gebohrt. Während der Betriebsphase wurde die Öffnung mit einem Gummistopfen (4) verschlossen. Der Kathodendeckel wies zwei Öffnungen auf (5). Über eine Öffnung wurde die Kathodenkammer mittels Belüfterstein (6) mit Druckluft versorgt. Die andere Öffnung diente als Druckausgleichsöffnung. Die Elektroden wurden über einen Edelstahldraht am Deckel fixiert. Die Stromabnahme an den beiden Elektroden erfolgte über einen 0,5 mm dicken Tantaldraht (Alfa Aesar). In Abbildung 16 sind die einzelnen Komponenten und eine zusammengesetzte Zweikammer-MBZ dargestellt.

In einer weiterführenden Versuchsanordnung (Temperaturuntersuchungen) wurde ebenfalls eine Zweikammer-MBZ verwendet. Das Volumen der beiden Laborflaschen in der Versuchsanordnung lag jedoch bei 500 ml. Der Aufbau und die Anschlüsse entsprachen der oben beschriebenen Zweikammer-MBZ mit 250 ml.

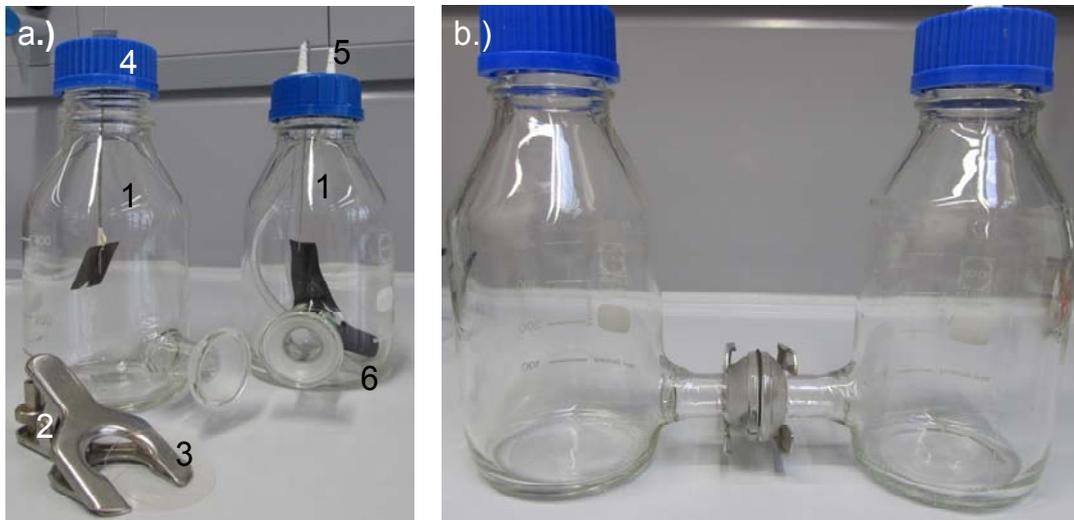


Abbildung 16: a) Bestandteile einer Zweikammer-MBZ. b) Seitenansicht der zusammengesetzten 250 ml Zweikammer-MBZ.

### 3.4.3 Aufbau Röhren-MBZ

Die Röhren-MBZ bestand aus einer Plexiglas konstruktion mit einem Bruttovolumen von 830 ml. Für die Herstellung wurde ein halber Rohrquerschnitt (1) mit einem Durchmesser von 11,2 cm und einer Höhe von 16,5 cm verwendet. An der flachen Seite des halben Rohrquerschnittes wurde mittels Klebstoff eine rechteckige Plexiglasplatte (2) mit mehreren Öffnungen ( $\varnothing$  1,5 cm) fixiert. Vor die Platte wurde eine Trägerplatte (3) geschraubt, auf der die Kathode und ggf. eine Nafion-N117-Protonenaustauschmembran fixiert wurden (4). Um einen Wasseraustritt aus der Anodenkammer zu verhindern, wurden zusätzlich noch Dichtungsringe (O-Ringe) (5) an den einzelnen Plexiglasplatten angebracht. An der Unterseite der Konfiguration befanden sich zwei Öffnungen. Über eine Öffnung wurde die Anodenkammer mit Substrat beschickt („up-flow“), über die zweite Öffnung wurde das Anodenkammervolumen mit einer Schlauchpumpe (Watson-Marlow) intern rezirkuliert. Das Abwasser stieg im Rohr nach oben und floss an der Außenseite über die Kathode herunter in eine Auffangschale (6). Aus der Auffangschale wurde das Abwasser erneut intern rezirkuliert. Die Füllung und Entnahme erfolgte über eine weitere Schlauchpumpe (Nanotec). Der Befüllungs- und Entleerungsprozess wurde über das MSR-Konzept gesteuert. Um eine gute Durchmischung der Anodenkammer zu gewährleisten, wurde der Einlauf so ausgebildet, dass das Abwasser-Puffergemisch in unterschiedlichen Höhen in der Anodenkammer austreten konnte. Die einzelnen Komponenten der Röhren-MBZ sind in Abbildung 17 dargestellt.

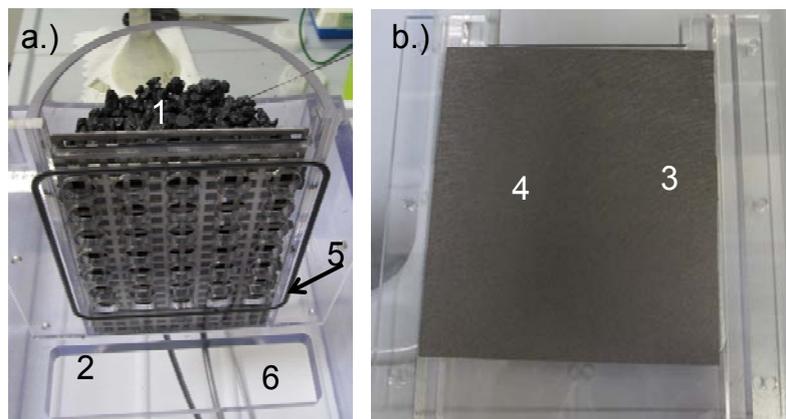


Abbildung 17: a) Ansicht der Röhren-MBZ mit einer Graphitgranulatschüttung (Anode). b) Kathodenträgerplatte mit Kohlenstoffpapierkathode.

### 3.4.4 Eingesetzte Materialien

In allen Versuchsreihen, in denen eine Membran erforderlich war, wurden Nafion<sup>®</sup> N117-Protonenaustauschmembranen (DuPont<sup>®</sup>) verwendet. Diese wurden auch zu Beginn einer jeden Versuchsreihe erneuert.

Um die Leistungen der Elektrodenmaterialien in den unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen zu vergleichen, wurden für die Ein-, Zwei- und Röhren-MBZ ähnliche Elektrodenmaterialien verwendet. Die Auswahl der Elektrodenmaterialien erfolgte anhand der in Kapitel 2.3.1 benannten Anforderungen. Um die maximalen Leistungen der einzelnen Anodenmaterialien bestimmen zu können, wurde in den ersten Versuchsreihen nur das Anodenmaterial variiert. Für die drei MBZ-Konfigurationen wurden folgende Anodenmaterialien untersucht:

- Kohlenstoffpapier (Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland)
- Graphitfilz (Fa. Alfa Aesar GmbH & Co KG, Karlsruhe, Deutschland)
- Graphitgranulat: Ø 3-8 mm (Fa. Thielmann Graphite GmbH & Co. KG, Grolsheim, Deutschland)
- Graphitplatten (Fa. M&R Graphite GmbH, Troisdorf, Deutschland)
- Graphitstäbe: Ø 6,7 mm (Fa. Thielmann Graphite GmbH & Co. KG, Grolsheim, Deutschland)

Um eventuelle Nebeneffekte von bereits verwendeten Kathoden ausschließen zu können, wurde in jeder Versuchsreihe eine neue Kathode eingesetzt. Die Kathode bestand aus Kohlenstoffpapier (Alfa Aesar) bzw. Kohlenstoffgewebe (Fa. QuinTech, Göppingen, Deutschland). Die Kathoden der Einkammer- und der Röhren-MBZ bestanden aus Kohlenstoffpapier welches mit einer PTFE-Lösung (QuinTech) vorbehandelt wurde. Die PTFE-Lösung auf dem Kohlenstoffpapier sollte den Wasseraustritt aus der MBZ verhindern. In den ersten Versuchsreihen mit den Zweikammer-MBZ wurden ebenfalls Kathoden aus Kohlenstoffpapier verwendet. Infolge der großen Turbulenzen, die durch den Sauerstoffeintrag in der Kathodenkammer hervorgerufen wurden, konnten bereits nach einigen Tagen Ablösungserscheinungen der Kathode beobachtet werden. Der Prozess wurde bei mehreren Zweikammer-MBZ beobachtet. Aus diesem Grund wurde für die weiteren Untersuchungen das Kohlenstoffpapier durch ein Kohlenstoffgewebe (QuinTech) ersetzt. Die Elektrodengröße richtete sich nach der untersuchten MBZ-Konfiguration. Um den Stromfluss gewährleisten zu können, wurde an beiden Elektroden ein 0,5 mm dicker Tantaldraht von 10 cm Länge fixiert. Der Stromkreislauf zwischen Anode und Kathode wurde über PVC-Messleitungen mit einem Durchmesser von 4,0 mm (Hirschmann) und einer Widerstandsdekade (Votcraft) geschlossen.

Um die Leistung der MBZ zu steigern, wurde in weiterführenden Versuchsreihen der Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche untersucht. Die Kathoden für die Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ wurden nach Anleitung von Cheng und Liu (2008) hergestellt. Das Trägermaterial der Kathode bestand aus einem Kohlenstoffgewebe (QuinTech). Auf einer Gewebeseite wurde eine Emulsion aus Kohlenstoffpulver (carbon black) und PTFE-Lösung (QuinTech) aufgetragen. Bei den Kathoden, die für den Einsatz in den Einkammer- und Röhren-MBZ vorgesehen waren, wurde auf der getrockneten Emulsion eine vierlagige Diffusionsschicht aus einer PTFE-Lösung aufgetragen. In den

Zweikammer-MBZ konnte auf die Diffusionsschichten verzichtet werden, da sich die Kathoden im Wasser befanden („Wasserkathode“).

Auf die noch unbehandelte zweite Seite des Kohlenstoffgewebes wurde eine weitere Emulsion aus den folgenden Bestandteilen aufgetragen:

- Platin-Katalysator, 10 Gew.-% auf Vulcan XC-72R (QuinTech)
- Perfluorosulfonic acid-PTFE 5% w/w solution (Alfa Aesar)
- Isopropanol (Alfa Aesar)
- Deionisiertes Wasser

Bevor die Kathode in der MBZ platziert werden konnte, musste die aufgetragene Emulsion auf der Kathodenoberfläche für 24 Stunden trocknen.

### 3.5 Versuchsprogramm

Das komplette Versuchsprogramm lässt sich in drei Abschnitte unterteilen.

- Abschnitt 1: Variation des Anodenmaterials in drei MBZ-Konfigurationen
- Abschnitt 2: Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche in drei MBZ-Konfigurationen
- Abschnitt 3: Weitere Untersuchungen (MSR-Konzept, Biofilmbildung auf der PEM und Kathodenoberfläche, variables Anodenkammervolumen und unterschiedliche Temperaturen)

Im ersten Abschnitt wurden vier Anodenmaterialien in den unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen hinsichtlich der Effektivität miteinander verglichen. Um die Investitionskosten der Elektrodenmaterialien gering zu halten, wurde im ersten Abschnitt auf den Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche verzichtet. Um repräsentative Ergebnisse zu erhalten, wurden nach jedem Anodenwechsel auch die Kathoden, und soweit vorhanden, auch die PEM erneuert. Somit konnte gewährleistet werden, dass für alle Versuchsreihen gleichwertige äußere Randbedingungen vorherrschten. Der Primärschlamm für die Inokulation der Anodenkammern wurde für jede Versuchsreihe erneuert. Anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 1 wurde das effektivste Anodenmaterial für die weiteren Versuchsreihen bestimmt.

In Abschnitt 2 wurde in einer Vorstudie das effektivste Anodenmaterial aus Abschnitt 1 in die Miniatur Einkammer-MBZ eingesetzt. Auf die Kathodenoberfläche wurde ein Platinkatalysator aufgetragen. Anschließend wurden die Ein-, Zweikammer und Röhren-MBZ aus Abschnitt 1 ebenfalls mit dem effektivsten Anodenmaterial ausgestattet. Als Kathode wurde in den Versuchsreihen ein Kohlenstoffgewebe mit Platinkatalysator verwendet.

In dem dritten Abschnitt wurden mit den MBZ-Konfigurationen Faktoren untersucht, die Einfluss auf die Leistung von MBZ haben können. Zusätzlich wurde die bedarfsorientierte Substratversorgung der Ein- und Zweikammer-MBZ mithilfe von MSR-Konzepten erprobt.

Mit den ausgewählten Ein-, Zweikammer und Röhren-MBZ und den eingesetzten Elektrodenmaterialien ergaben sich insgesamt 21 MBZ-Konfigurationen und Versuchsanordnungen, die im Labormaßstab betrieben wurden. In Tabelle 8 sind die unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen mit den entsprechenden Materialkombinationen aufgelistet.

Tabelle 8: Versuchsprogramm mit den MBZ-Konfigurationen und den eingesetzten Elektrodenmaterialien.

<b>Abschnitt 1: Variationen der Anodenmaterialien</b>			
<b>MBZ-Konfiguration</b>	<b>Anode</b>	<b>Kathode</b>	<b>Membran</b>
Einkammer (Würfel)	Graphitgranulat	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Einkammer (Würfel)	Graphitfilz	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Einkammer (Würfel)	Graphitplatte	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Einkammer (Würfel)	K.-Papier	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Zweikammer	Graphitgranulat	K.-Gewebe	Nafion
Zweikammer	Graphitfilz	K.-Gewebe	Nafion
Zweikammer	Graphitstäbe	K.-Gewebe	Nafion
Zweikammer	K.-Papier	K.-Gewebe	Nafion
Röhre	Graphitgranulat	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Röhre	Graphitfilz	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Röhre	Graphitplatte	K.-Papier (PTFE)	Nafion
Röhre	K.-Papier	K.-Papier (PTFE)	Nafion
<b>Abschnitt 2: Einsatz eines Platinkatalysators auf den Kathodenoberflächen</b>			
Einkammer (Miniatur)	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	-
Einkammer (Würfel)	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	-
Zweikammer	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	Nafion
Röhre	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	-
<b>Abschnitt 3: Weitere Untersuchungen</b>			
Einkammer-Glas (Biofilmbildung auf Kathode)	Graphitfilz	K.-Gewebe	-
Zweikammer (Temperatureinfluss)	Graphitfilz/-granulat	K.-Gewebe + Pt	Nafion
Einkammer (variables Anodenkammervolumen)	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	-
Einkammer (MSR-Konzept)	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	-
Zweikammer (MSR-Konzept)	Graphitfilz	K.-Gewebe + Pt	Nafion

## 4 Ergebnisse der labortechnischen Versuche

Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen werden anhand der Leistungsdichte, der hydraulischen Aufenthaltszeit und der CSB-Eliminationsrate miteinander verglichen. Da in den eigenen Versuchsreihen auch Graphitgranulat eingesetzt wurde, für das die Anodenoberfläche nicht exakt bestimmt werden konnte, erfolgt der Leistungsvergleich zwischen den unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen über die entsprechenden Anodenkammervolumina ( $\text{mW}/\text{m}^3$ ).

In allen MBZ-Konfigurationen wurden vor und nach jedem Befüllungszyklus die pH-Werte und die Temperatur in der Anodenkammer kontrolliert. Durch die pH-Pufferlösung, die zu Beginn eines jeden Zyklus in die Anodenkammer gegeben wurde, konnten die pH-Werte zwischen 6,8 und 7,0 (Zweikammer-) und zwischen 7,0 und 7,5 (Einkammer- und Röhren-MBZ) stabilisiert werden. In den Zweikammer-MBZ wurden zusätzlich die pH-Werte in den Kathodenkammern kontrolliert und ggf. durch Pufferzugabe an den neutralen Bereich angepasst. Während der einzelnen Versuchsreihen lagen diese zwischen 7,0 und 7,2.

Neben der CSB-Konzentration, die mehrfach während einer Versuchsreihe gemessen wurde, wurde stichprobenartig die Ammoniumkonzentration in der Anodenkammer ermittelt. Anhand der Analyseergebnisse konnte festgestellt werden, dass während eines Versuchszyklus in keiner der betriebenen MBZ-Konfigurationen eine nennenswerte Ammoniumstickstoffelimination stattgefunden hat.

### 4.1 Biofilmwachstum auf den Anodenmaterialien

#### 4.1.1 Ein- und Zweikammer-MBZ

Für die Ein- und Zweikammer-MBZ konnten während der Biofilmbildungsphase ähnliche Leistungsanstiege verzeichnet werden. Die Oberflächenbeschaffenheit der eingesetzten Anodenmaterialien hatte Einfluss auf die Biofilmbildungsdauer. Da die Materialuntersuchungen mit den unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen zeitversetzt durchgeführt wurden, mussten die MBZ in jeder Versuchsreihe mit „frischem“ Primärschlamm inokuliert werden. Je nach Zusammensetzung des Primärschlammes und Anzahl der vorhandenen Mikroorganismen konnte die Biofilmbildungsdauer unabhängig von den Materialeigenschaften zusätzlich variieren.

Um die Biofilmbildungsdauer nur von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig zu machen, wurden in zwei Zweikammer-MBZ-Konfigurationen unterschiedliche Anodenmaterialien platziert und mit einem identischen Inokulum aus Primärschlamm, Abwasser, Glucose, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen befüllt. Durch diese Versuchsanordnung konnte die Dauer der Biofilmbildung auf die Oberflächenbeschaffenheit der eingesetzten Anodenmaterialien zurückgeführt werden.

Eine der beiden Anodenkammern wurde mit einer Graphitfilzanode, die andere mit einer Kohlenstoffpapieranode ausgestattet. Für beide Kathodenkammern wurde eine Kohlenstoffgewebekathode ausgewählt. In Abbildung 18 sind die Leistungsdichten, die von den beiden Zweikammer-MBZ erzeugt wurden, über einen Zeitraum von zehn bzw. elf Tagen

aufgetragen. Die Peaks in beiden Datenreihen resultieren daraus, dass die Anodenkammern der beiden Zweikammer-MBZ täglich geöffnet wurden, um die pH-Werte und die Temperaturen zu kontrollieren. Im Anschluss an die Messungen wurden die Anodenkammern mit gasförmigem Stickstoff ( $N_2$ ) befüllt. So konnte gewährleistet werden, dass der bei der Messung eingetragene Luftsauerstoff ausgetrieben wurde. Diese Maßnahme wurde gewählt, um in der Anodenkammer wieder anaerobe Milieubedingungen herzustellen. Die komplette Inokulation fand bei konstanten Temperaturen von  $21 \pm 1^\circ C$  statt. Der pH-Wert in der Anodenkammer lag während der zehn- bzw. elftägigen Versuchsreihen zwischen 6,8 und 7,0. In den Kathodenkammern wurden pH-Werte zwischen 7,0 und 7,2 gemessen.

Die Leistungsdichte der Zweikammer-MBZ mit der Graphitfilzanode (Abbildung 18 blaue Linie) lag während der gesamten Biofilmbildungsdauer 5 bis 10  $mW/m^3$  höher als die der Zweikammer-MBZ mit der Kohlenstoffpapieranode (Abbildung 18 rote Linie). Bei beiden MBZ-Konfigurationen konnte innerhalb von zehn bzw. elf Tagen ein Anstieg der Leistungsdichte von 3  $mW/m^3$  auf 45  $mW/m^3$  verzeichnet werden. Die Zweikammer-MBZ mit der Graphitfilzanode wurde am 10ten Tag geöffnet und das komplette Inokulum gegen ein Gemisch aus Abwasser, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen ausgetauscht. In der Zweikammer-MBZ mit der Kohlenstoffpapieranode wurde die Neubefüllung am 11ten Tag vorgenommen.

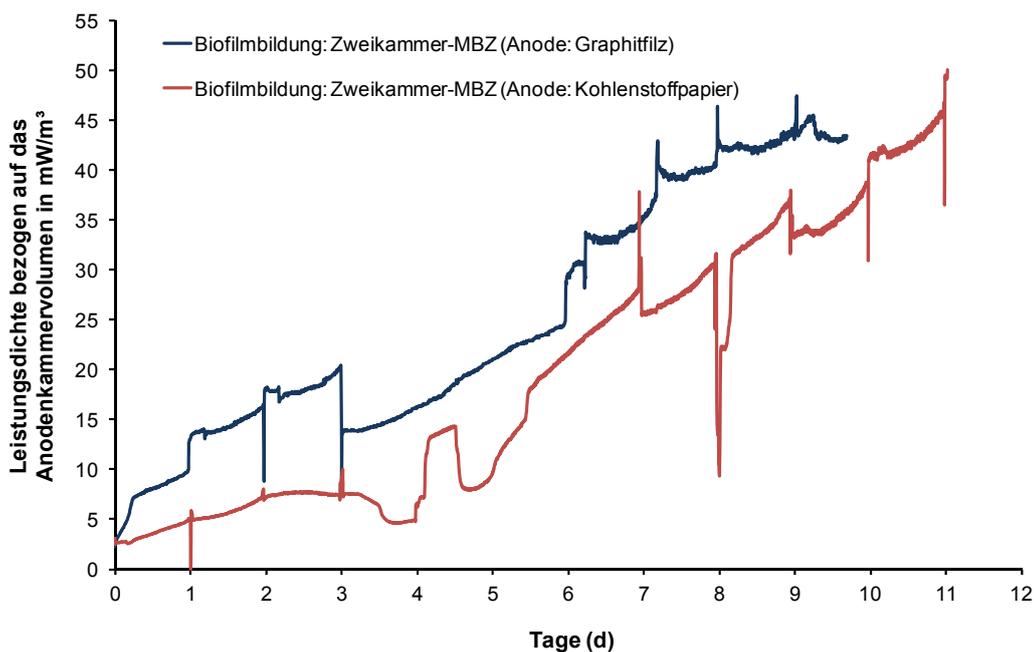


Abbildung 18: Anstieg der Leistungsdichten für zwei Zweikammer-MBZ mit identischer Inokulation und unterschiedlichen Anodenmaterialien.

Anhand der parallelen Versuchsanordnung der beiden MBZ-Konfigurationen konnte beobachtet werden, dass die Biofilmbildung und der damit verbundene Leistungsanstieg von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig waren. In Anhang A2 sind Rasterelektronenaufnahmen von den untersuchten Anodenmaterialien mit und ohne Biofilm dargestellt.

Da während der weiteren Materialuntersuchungen in den Ein- und Zweikammer-MBZ verschiedene Primärschlämme für die Inokulation verwendet wurden, konnte die Biofilmbil-

dungsdauer trotz gleicher Anodenmaterialien variieren. Die Biofilmbildung bei Anodenmaterialien mit glatten Oberflächen (Graphitstäbe, -platten oder -granulaten) dauerte je nach Material zwischen fünf und zehn Tage länger als bei Anodenmaterialien mit rauen Oberflächen (Graphitfilz oder Kohlenstoffpapier). In Tabelle 9 ist die Biofilmbildungsdauer der Anodenmaterialien in den entsprechenden MBZ-Konfigurationen dargestellt. Abhängig vom eingesetzten Anodenmaterial verlief die Biofilmbildung in den Zweikammer-MBZ etwas schneller als in den Einkammer-MBZ.

Tabelle 9: Biofilmbildungsdauer für die eingesetzten Anodenmaterialien in den untersuchten Ein- und Zweikammer-MBZ.

		<b>Anodenmaterial</b>	<b>Dauer (d)</b>
Einkammer- MBZ		Graphitgranulat	20
		Graphitfilz	12
		Graphitplatte	24
		Kohlenstoffpapier	15
Zweikammer- MBZ		Graphitgranulat	15
		Graphitfilz	10
		Graphitstäbe	20
		Kohlenstoffpapier	11

#### 4.1.2 Röhren-MBZ

In Abbildung 19 ist die Leistungsdichte einer Röhren-MBZ mit Graphitgranulatanode während der Biofilmbildungsphase dargestellt. An den ersten beiden Tagen, in denen das Anodenkammervolumen ausschließlich intern rezirkuliert wurde, erzeugte die MBZ kaum Leistung. Durch die Inbetriebnahme der Beschickungspumpe am dritten Tag stieg die Leistung der Röhren-MBZ rapide an. Anhand des zickzackförmigen Leistungsverlaufes sind die Befüllungs- und Entnahmeintervalle deutlich zu erkennen. Bei der Entnahme wurde jeweils ein geringer Leistungsabfall beobachtet. Durch die darauffolgende Substratzugabe stieg die Leistung der MBZ jedoch wieder an. Da der Leistungsabfall geringer war als der Leistungsanstieg infolge Substratzugabe, erhöhte sich die Leistungsdichte innerhalb eines Tages kontinuierlich auf  $17,5 \text{ mW/m}^3$ . Die maximale Leistungsdichte während der Biofilmbildung lag bei  $21 \text{ mW/m}^3$ . In den folgenden zwei Tagen konnte kein signifikanter Leistungsanstieg mehr ermittelt werden. Am sechsten Tag wurde die Anodenkammer entleert und für die weitere Biofilmbildung über einen Zeitraum von fünf Tagen mit einem Gemisch aus Abwasser, Glucose, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen beschickt.

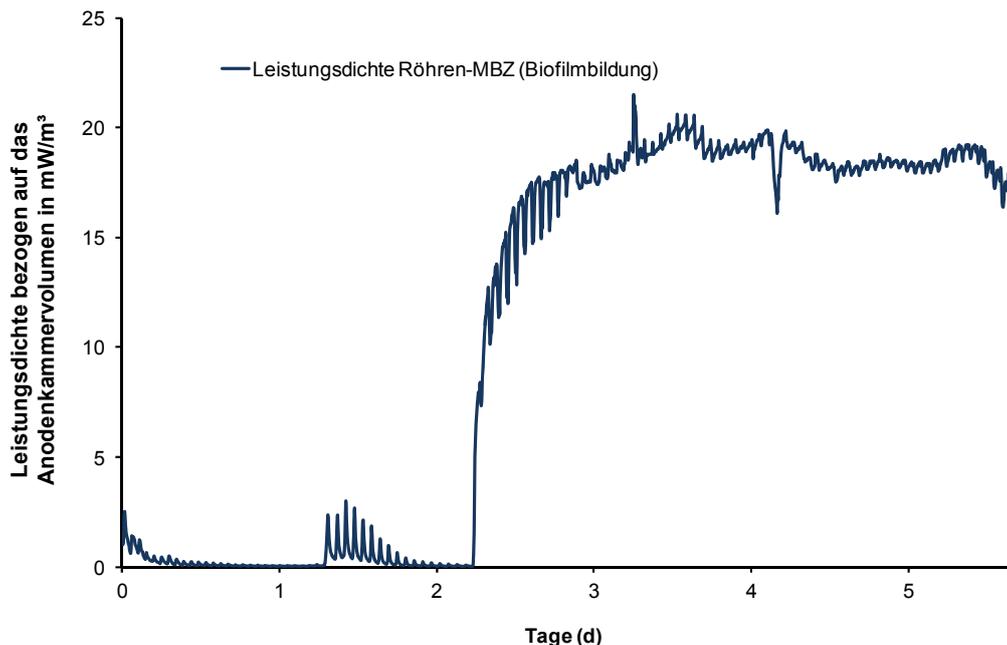


Abbildung 19: Anstieg der Leistungsdichte während der Inokulation einer Röhren-MBZ mit einer Graphitgranulatanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.

Die Inokulation und die damit verbundene Biofilmbildung konnten in den Röhren-MBZ nur bei Graphitgranulat- und Graphitfilzanoden erfolgreich nachgewiesen werden. Bei Graphitplatten und Kohlenstoffpapier traten während der Inokulation Probleme auf (vgl. Kapitel 4.6.3 und 4.6.4).

## 4.2 Zusammenhang zwischen Substratabbau und Stromproduktion

Für die meisten batchbetriebenen Ein- und Zweikammer-MBZ kann ein ähnlicher Zusammenhang zwischen Substratzugabe und erzeugter Leistungsdichte angegeben werden. Abbildung 20 zeigt exemplarisch den aus Substratabbau resultierenden Leistungsverlauf in einer batchbetriebenen MBZ-Konfiguration. Mithilfe der Darstellung sollen exemplarisch die einzelnen Zyklen, die während einer kompletten Versuchsreihe durchlaufen wurden, grafisch illustriert werden. Nach Abschluss der Inokulation wurde die batchbetriebene MBZ mit Substrat und pH-Pufferlösung befüllt. Innerhalb von wenigen Stunden stieg die Leistungsdichte auf den maximalen Wert an. Je nach Substrattyp konnte die MBZ über den kompletten Zyklus eine annähernd konstante Leistung erzeugen. Zu einem Leistungsabfall kam es erst, als das Substrat verstoffwechselt war. Am Ende jedes Zyklus wurden zwischen 40 und 50 Prozent des Anodenkammervolumens entnommen und durch ein Gemisch aus Substrat und Pufferlösung ersetzt.

Abbildung 20 umfasst insgesamt drei Befüllungszyklen. In den ersten beiden Zyklen wurde ein ähnlicher Substrattyp eingesetzt. Der Unterschied lag ausschließlich in der Kohlenstoffbelastung (CSB). Im ersten Zyklus wurde Substrat mit einer geringeren CSB-Konzentration verwendet. Im zweiten Zyklus war die CSB-Konzentration erhöht. Anhand der idealisierten Leistungsdichte ist zu erkennen, dass bei ähnlichen Substraten mit unterschiedlichen Kohlenstoffbelastungen die maximale Leistungsdichte der MBZ nicht gravierend verändert werden kann. Vielmehr wird die Dauer, in der die MBZ Energie er-

zeugt, variiert. Bei der dritten Befüllung wurde ein anderer Substrattyp eingesetzt. Mit diesem Substrattyp konnte auch die maximale Leistungsdichte gesteigert werden.

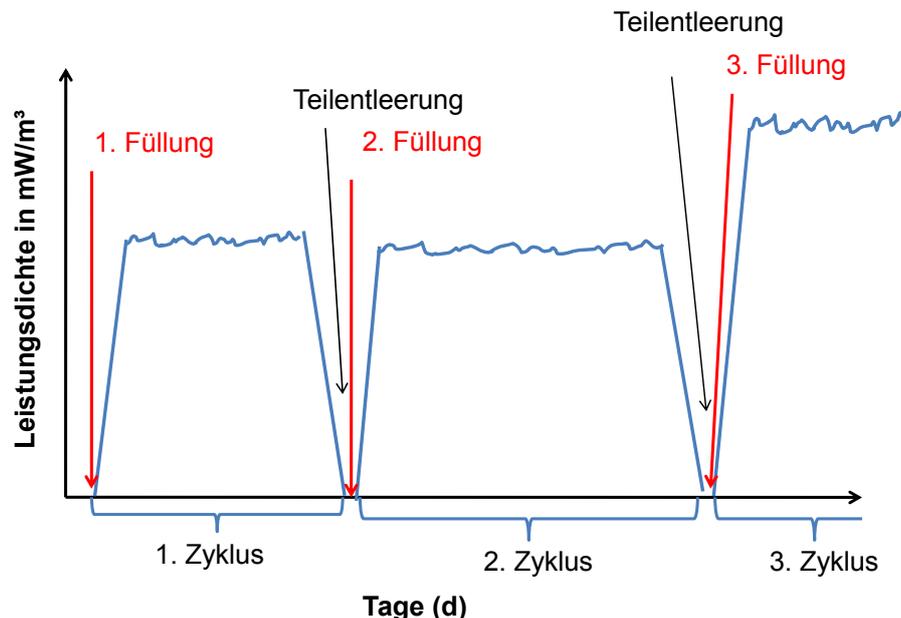


Abbildung 20: Schematischer Zusammenhang zwischen Leistungsdichte und Substratabbau anhand von drei durchlaufenen Befüllungszyklen.

#### 4.3 Versuchsreihen mit Einkammer-MBZ

Die Untersuchungen mit den verschiedenen Anodenmaterialien wurden in den würfelförmigen Einkammer-MBZ (vgl. Kapitel 3.4.1) durchgeführt. Im Anschluss an die Biofilmbildung wurde die zu untersuchende MBZ-Konfiguration mit unterschiedlichen Substraten über einen Versuchszeitraum von mehreren Tagen betrieben. Mit Ausnahme des ersten Zyklus, in dem die Anodenkammer komplett mit Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt wurde (700 ml), wurden in den weiteren Zyklen nur noch 50 Prozent des Anodenkammervolumens ausgetauscht (Fed-Batch). Soweit nicht anders angegeben, wurden 350 ml Anodenkammervolumen entnommen und durch ein Gemisch aus Substrat (300 ml) und pH-Pufferlösung (50 ml) ersetzt. In den vier nachfolgenden Versuchsreihen wurden jeweils eine  $9,5 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm}$  große Kohlenstoffpapierkathode und eine  $9,5 \text{ cm} \times 9,5 \text{ cm}$  große N117 Nafion<sup>®</sup> PEM verwendet.

Die Temperatur und der pH-Wert wurden mehrfach während eines Zyklus kontrolliert. Die pH-Werte lagen zwischen 7,0 und 7,5. Die Betriebstemperaturen der MBZ lagen annähernd konstant zwischen 21 und 22°C.

### 4.3.1 Einkammer-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In dieser Versuchsreihe wurde die Anodenkammer mit 350 ml Graphitgranulat (Anode) befüllt. Durch die Variation des externen Widerstandes wurde für diese MBZ-Konfiguration ein optimaler Widerstand von 1.000  $\Omega$  ermittelt.

In Abbildung 21 ist die Leistungsdichte der Einkammer-MBZ-Konfiguration über einen Versuchszeitraum von zwölf Tagen dargestellt. Zu Beginn des ersten Zyklus wurde die Anodenkammer mit Abwasser und pH-Pufferlösung gefüllt. Die CSB-Konzentration lag bei 300 mg/l. Die Leistungsdichte stieg innerhalb von zwei Stunden auf den maximalen Wert von 6,3 mW/m<sup>3</sup> an. Über einen Zeitraum von zwei Tagen fiel die Leistung der MBZ kontinuierlich ab. Die CSB-Eliminationsrate am Ende des Zyklus lag bei 81 Prozent. Am dritten Tag erfolgte eine weitere Neubefüllung der Anodenkammer. Zu Beginn des Zyklus lag die CSB-Konzentration bei 300 mg/l. Nach der Substratzugabe stieg die Leistungsdichte umgehend auf 6,8 mW/m<sup>3</sup> an. Anschließend konnte über vier Tage ein kontinuierlicher Leistungsabfall beobachtet werden. Die CSB-Eliminationsrate am Ende des Zyklus lag bei 81 Prozent.

Für den dritten und vierten Zyklus wurde ein Abwasser-Puffergemisch mit einer geringeren Kohlenstoffbelastung ausgewählt. Die CSB-Ausgangskonzentration des Zyklus lag bei 200 mg/l. Mit dieser Abwasserzusammensetzung konnte die MBZ in beiden Zyklen eine maximale Leistungsdichte von 4,8 bzw. 4,3 mW/m<sup>3</sup> erzeugen. Wie bereits in den beiden vorangegangenen Zyklen zu beobachten war, konnte die maximale Leistungsdichte nur über einen kurzen Zeitraum erzeugt werden. Nachdem die maximale Leistungsdichte erreicht wurde, fiel diese über einen Zeitraum von zwei Tagen kontinuierlich ab. Am Ende der jeweiligen Zyklen wurde eine CSB-Eliminationsrate von 81 Prozent ermittelt. Nach zwölf Tagen und insgesamt vier Befüllungszyklen wurde die Versuchsreihe beendet.

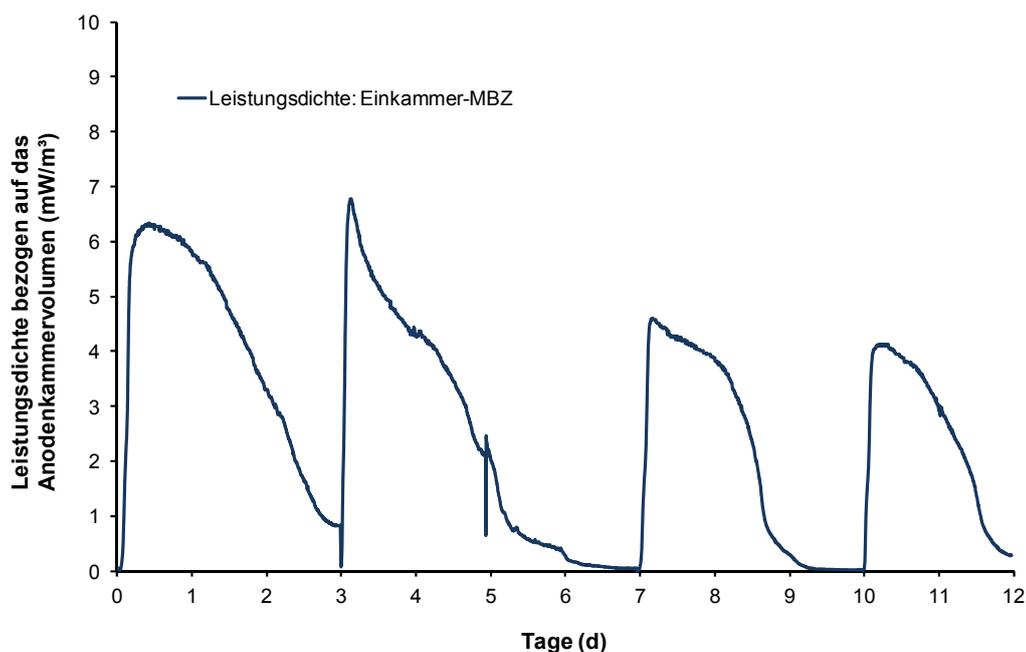


Abbildung 21: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitgranulatanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.

### 4.3.2 Einkammer-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In der Anodenkammer der Einkammer-MBZ wurde eine 8,0 cm x 8,0 cm große Graphitfilzanode platziert. In Abbildung 22 ist die Leistungsdichte der MBZ über einen Versuchszeitraum von zwölf Tagen dargestellt. Während des Versuchszeitraums wurden in fünf Zyklen zwei unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen untersucht. Der optimale externe Widerstand für diese MBZ-Konfiguration lag bei 3.000  $\Omega$ .

Zu Beginn des ersten Zyklus wurde die Anodenkammer mit Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt (CSB-Konzentration: 200 mg/l). Innerhalb von zwei Stunden nach Neubefüllung stieg die Leistungsdichte auf 16,0  $\text{mW/m}^3$  an. Nach einem Tag konnte ein rapider Leistungsabfall verzeichnet werden. Die CSB-Eliminationsrate am Ende des Zyklus lag bei 67 Prozent. Die zweite Befüllung erfolgte ebenfalls mit Abwasser und pH-Pufferlösung. Hier lag die CSB-Konzentration auch bei 200 mg/l. Direkt nach der Neubefüllung stieg die Leistungsdichte umgehend wieder an. Infolge des Substratabbaus erzeugte die MBZ für einen Tag eine durchschnittliche Leistungsdichte von 13,0  $\text{mW/m}^3$ . Am Ende des Zyklus lag die CSB-Eliminationsrate bei 76 Prozent.

Am fünften Tag der Versuchsreihe wurde der dritte Zyklus gestartet. Die MBZ wurde mit Abwasser und pH-Pufferlösung (CSB-Konzentration: 330 mg/l) befüllt. Durch den Substratabbau konnte die MBZ über einen Zeitraum von 1,7 Tagen eine annähernd konstante Leistungsdichte von 12,5  $\text{mW/m}^3$  erzeugen. Die CSB-Eliminationsrate lag bei 76 Prozent. Für den vierten und fünften Zyklus wurde ebenfalls ein Abwasser-Puffergemisch mit einer CSB-Konzentration von 200 mg/l eingesetzt. Wie schon in den vorangegangenen Zyklen zu beobachten war, stieg die Leistungsdichte direkt nach Neubefüllung sehr schnell an. Für die beiden Zyklen lag die durchschnittliche Leistungsdichte bei 13,5  $\text{mW/m}^3$ . Aus dem Substrat konnte die Einkammer-MBZ 1,2 Tage Leistung erzeugen. Die CSB-Eliminationsrate betrug 74 Prozent.

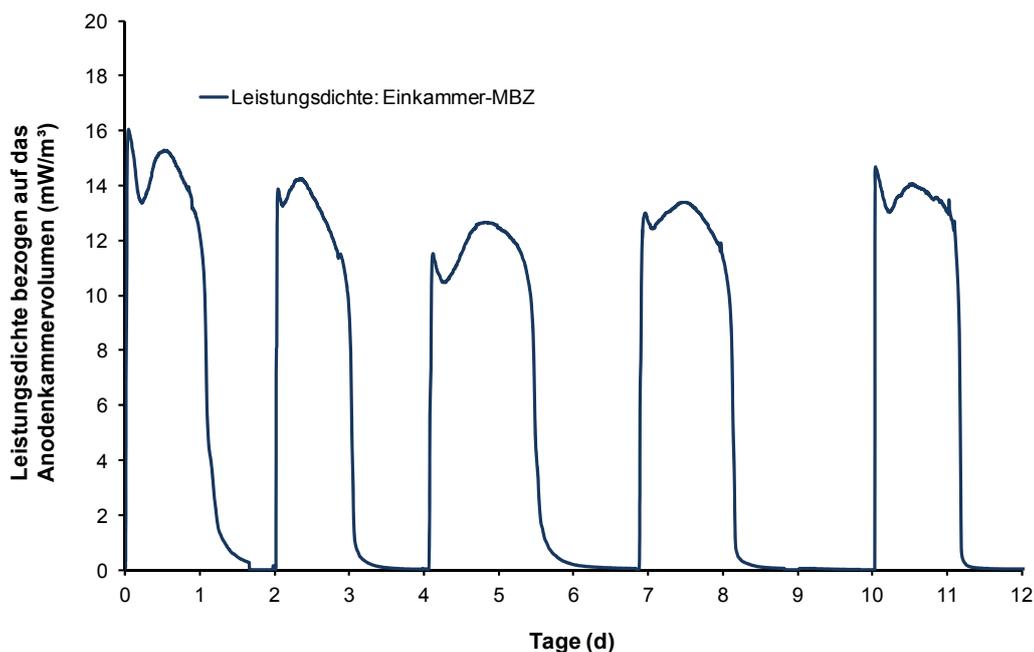


Abbildung 22: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.

### 4.3.3 Einkammer-MBZ mit Graphitplatte (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In dieser Versuchsreihe wurde die Einkammer-MBZ mit einer Graphitplattenanode (8,0 cm x 8,0 cm) ausgestattet. In Abbildung 23 ist die Leistungsdichte der MBZ während einer 12-tägigen Versuchsreihe dargestellt. Der externe Widerstand dieser MBZ-Konfiguration lag bei 2.000  $\Omega$ .

In der Versuchsreihe wurden in vier Zyklen ebenfalls zwei unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen untersucht. Nach Zugabe des Abwasser-Puffergemisches (CSB-Konzentration: 200 mg/l) stieg die Leistungsdichte auf 17,0 mW/m<sup>3</sup> an. Durch den Substratabbau konnte mit der MBZ über einen Zeitraum von zwei Tagen Leistung erzeugt werden. Am zweiten Tag konnte ein deutlicher Leistungsabfall beobachtet werden. Am Ende des Zyklus wurde eine CSB-Konzentration von 64 mg/l ermittelt (CSB-Eliminationsrate: 68 Prozent).

Die CSB-Konzentration des Abwasser-Puffergemisches im zweiten und dritten Zyklus lag bei 310 mg/l. Obwohl in beiden Zyklen eine identische CSB-Konzentration vorlag, konnte die MBZ im dritten Zyklus einen Tag länger Leistung erzeugen. Die maximalen Leistungsdichten, die mit diesem Substrattyp erzielt wurden, lagen auf einem ähnlichen Niveau (12,0 bis 15,0 mW/m<sup>3</sup>). Für den zweiten Zyklus konnte eine CSB-Eliminationsrate von 60 und für den dritten Zyklus eine von 71 Prozent ermittelt werden.

Im vierten Zyklus wurde wieder auf die Abwasserzusammensetzung zurückgegriffen, die bereits im ersten Zyklus eingesetzt wurde (CSB-Konzentration: 200 mg/l). Die maximale Leistungsdichte, die noch während des ersten Zyklus erzeugt wurde, konnte im vierten Zyklus nicht mehr erreicht werden. Die Leistungsdichte lag nur noch zwischen 12,0 und 15,0 mW/m<sup>3</sup>. Die CSB-Eliminationsrate betrug 73 Prozent. Nach zwölf Tagen wurde die Versuchsreihe beendet.

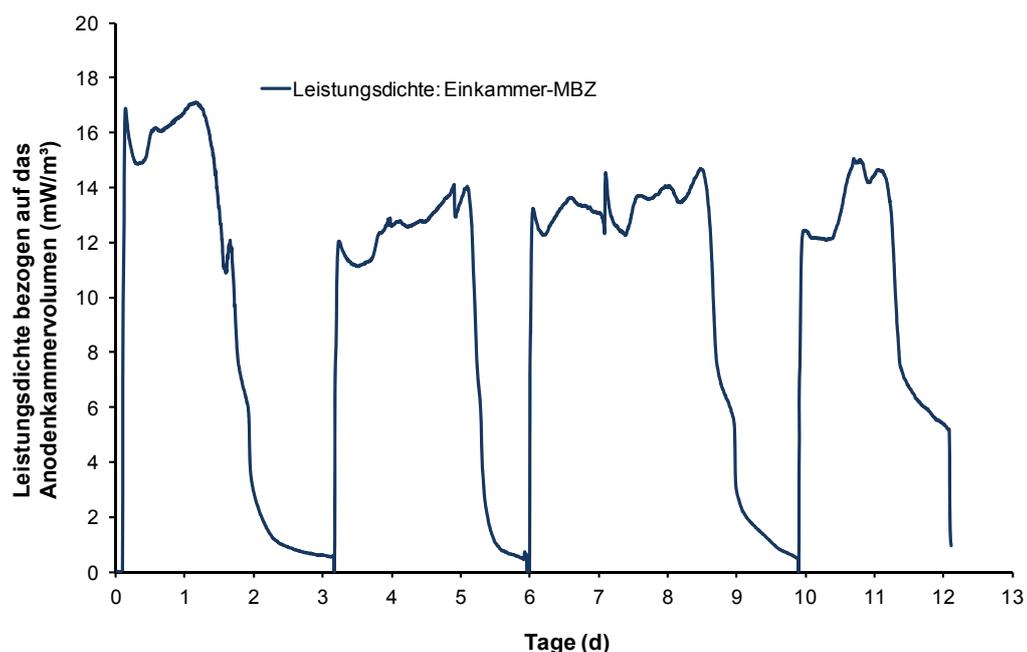


Abbildung 23: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitplattenanode und einer Kohlenstoffpapierkathode.

#### 4.3.4 Einkammer-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In einer weiteren Versuchsreihe wurde in der Anodenkammer eine 9,0 cm x 9,0 cm große Kohlenstoffpapieranode platziert. In Abbildung 24 ist für einen neuntägigen Versuchszeitraum die Leistungsdichte dieser MBZ-Konfiguration dargestellt. Für die Einkammer-MBZ wurde ein externer Widerstand von 2.000  $\Omega$  ausgewählt.

Zu Beginn des ersten Zyklus wurde die Anodenkammer mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung (CSB: 300 mg/l) befüllt. Über einen Zeitraum von drei Tagen stieg die Leistungsdichte kontinuierlich an. Am vierten und am fünften Tag konnten deutliche Leistungsschwankungen verzeichnet werden. An den beiden Tagen wurde die Anodenkammer geöffnet um den pH-Wert und die Temperatur in der Anodenkammer zu überprüfen. Nach Beendigung der Messung wurde die Anodenkammer mit gasförmigem Stickstoff befüllt und wieder mit einer Gummidichtung verschlossen. Im Anschluss an die Stickstoffbegasung konnte jeweils ein kurzzeitiger Leistungsanstieg beobachtet werden. Während des ersten Zyklus lag die maximale Leistungsdichte bei 13,5  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Infolge von Substratmangel fiel die Leistungsdichte der Einkammer-MBZ rapide ab. Die CSB-Eliminationsrate lag am Ende des Zyklus bei 80 Prozent.

Zu Beginn des zweiten Zyklus wurde die Anodenkammer mit Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt (CSB-Konzentration: 220 mg/l). Im Anschluss an die Substratzugabe stieg die Leistung der MBZ umgehend auf einen maximalen Wert von 11,0  $\text{mW}/\text{m}^3$  an. Mit dem Substrat erzeugte die MBZ 2,5 Tage eine annähernd konstante Leistung, bevor sie am dritten Tag des Zyklus abfiel. Die CSB-Eliminationsrate konnte mit 75 Prozent angegeben werden.

Nach neun Tagen mit insgesamt zwei Befüllungen wurde die Versuchsreihe beendet.

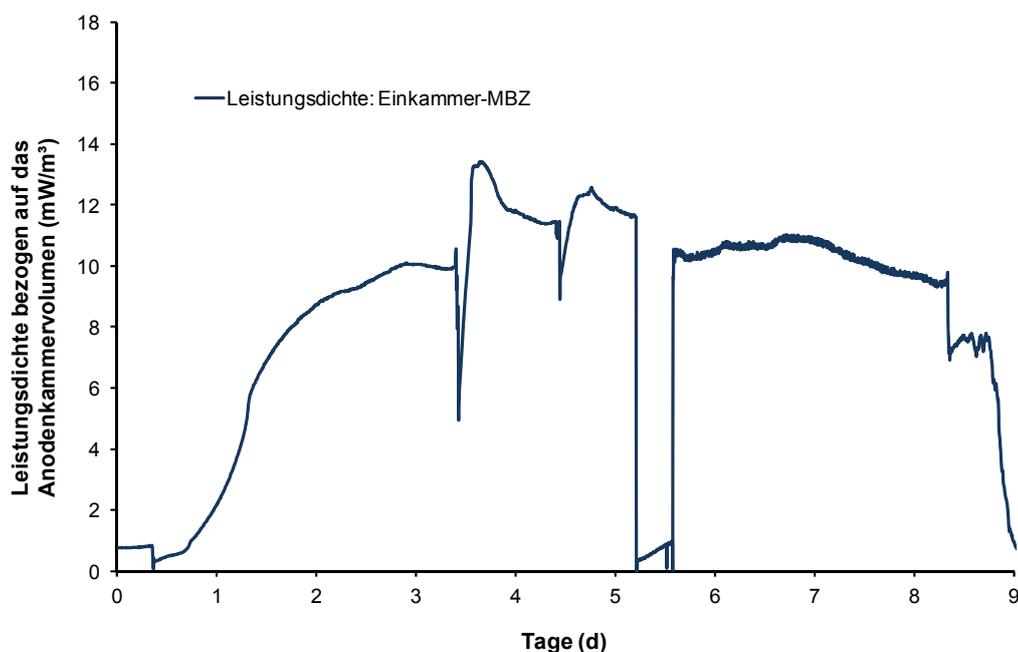


Abbildung 24: Leistungsdichte einer Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Kohlenstoffpapieranode und einer Kohlenstoffpapierkathode.

#### 4.3.5 Zusammenfassung der Ergebnisse mit den Einkammer-MBZ

Die Ergebnisse aus den Versuchsreihen mit den Einkammer-MBZ sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Für jede untersuchte Einkammer-MBZ-Konfiguration sind die eingesetzten Substrate, CSB-Konzentrationen, CSB-Eliminationsraten und hydraulischen Aufenthaltszeiten (HRT) angegeben. Alle vier MBZ-Konfigurationen wurden mit zwei unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen betrieben. Zu Beginn des jeweiligen Zyklus lag die CSB-Konzentration in den vier MBZ zwischen 200 und 330 mg/l. Je nach Konfiguration wurden CSB-Eliminationsraten zwischen 60 und 81 Prozent erzielt. Die Leistungsdichten, die mit den vier Einkammer-MBZ erzeugt wurden, lagen zwischen 5,0 und 17,0 mW/m<sup>3</sup>. Die höchste Leistung erzeugte die MBZ mit einer Graphitplattenanode. Die Leistungsdichten, die von den Einkammer-MBZ mit Graphitfilz- bzw. Kohlenstoffpapieranoden erzeugt wurden, lagen zwischen 12,0 und 16,0 mW/m<sup>3</sup>. Die geringsten Leistungsdichten erzeugten die MBZ mit einer Graphitgranulanode (4,8 bzw. 6,8 mW/m<sup>3</sup>).

Abhängig vom Anodenmaterial und der Abwasserzusammensetzung (CSB-Konzentration) lagen die hydraulischen Aufenthaltszeiten (HRT) in drei der vier MBZ-Konfigurationen zwischen 24 und 90 Stunden. Eine Ausnahme bildete die MBZ-Konfiguration mit der Kohlenstoffpapieranode. Dort konnte über einen längeren Zeitraum (HRT: 125 h) eine annähernd konstante Leistung erzeugt werden.

Tabelle 10: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in einer Einkammer-MBZ.

Materialkombination	Substrat	CSB-Konzentration in mg/l (Start)	CSB-Konzentration in mg/l (Ende)	CSB-Elimination in %	max. Leistungsdichte in mW/m <sup>3</sup>	HRT in h
A: G.-Granulat (350 ml)	Abwasser	200	38	81	4,8	46-50
K.: K.-Papier (90 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (90 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	300	57	81	6,8	72-90
A: G.-Filz (64 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	200	51-64	67-76	13-16	24-28
K.: K.-Papier (90 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (90 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	330	78	76	12,5	44
A: G.-Platte (64 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	200	54-64	68-73	15-17	48-70
K.: K.-Papier (90 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (90 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	310	90-122	60-71	12-15	60-90
A: K.-Papier (81 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	220	55	75	11	125
K.: K.-Papier (90 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (90 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	300	60	80	13,5	84

#### 4.4 Versuchsreihen mit Zweikammer-MBZ

In den folgenden vier Versuchsreihen wurden die in Kapitel 3.4.1 beschriebenen Zweikammer-MBZ mit einem Volumen von 250 ml eingesetzt. In den ersten Versuchsreihen nach der Inokulation und der Biofilmbildung wurde der externe Widerstand für die einzelnen Materialkonfigurationen durch Variation bestimmt (Polarisation). Wie bereits bei den Einkammer-MBZ wurden die Zweikammer-MBZ im Fed-Batch-Verfahren mit Substrat und pH-Pufferlösung befüllt. Bei jeder Neubefüllung wurden 150 ml aus der Anodenkammer entnommen und durch 130 ml Substrat und 20 ml pH-Pufferlösung ersetzt. Alle Versuchsreihen wurden im klimatisierten Labor bei einer Betriebstemperatur von 21 - 22°C durchgeführt. Durch die Zugabe der pH-Pufferlösung in die Anodenkammer konnte der pH-Wert zwischen 6,8 und 7,0 stabilisiert werden.

Alle Zweikammer-MBZ wurden mit einer Kohlenstoffgewebekathode (2,5 cm x 5,0 cm) ausgestattet. Die PEM zwischen der Anoden- und der Kathodenkammer hatte eine Fläche von 4,91 cm<sup>2</sup>.

##### 4.4.1 Zweikammer-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode)

Durch das Volumen der Graphitgranulatanode (150 ml) konnte die Anodenkammer während dieser Versuchsreihe nur mit 200 ml befüllt werden. Um das Verhältnis zwischen Reaktorinhalt und Substratzugabe mit den anderen Konfigurationen zu vergleichen, wurden zum Beginn eines jeden Zyklus 120 ml aus der Anodenkammer entnommen und durch 104 ml Substrat und 16 ml pH-Pufferlösung ersetzt. Für diese Konfiguration wurde ein externer Widerstand von 1.100  $\Omega$  ermittelt.

Die Leistungsdichte dieser MBZ-Konfiguration während des achttägigen Versuchszeitraumes ist in Abbildung 25 dargestellt. Zu Beginn des ersten Zyklus wurde die Anodenkammer mit einem Gemisch aus Glucose und pH-Pufferlösung (CSB-Konzentration: 400 mg/l) befüllt. Die Leistungsdichte stieg innerhalb von wenigen Stunden auf 335 mW/m<sup>3</sup> an. Nach einem Tag konnte ein Abfall auf 230 mW/m<sup>3</sup> beobachtet werden. In den darauf folgenden zwei Tagen schwankte die Leistungsdichte zwischen 260 und 300 mW/m<sup>3</sup>. Nach insgesamt drei Tagen fiel die Leistungsdichte rapide ab. Am Ende des Zyklus wurde eine CSB-Eliminationsrate von 85 Prozent ermittelt.

Im zweiten Zyklus wurde die Anodenkammer mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Zu Beginn des Zyklus lag die CSB-Konzentration bei 220 mg/l. Durch die Neubefüllung stieg die Leistungsdichte umgehend an. Die Zweikammer-MBZ konnte durch den Substratabbau über 1,5 Tage Leistung erzeugen. Die maximale Leistungsdichte lag bei 260 mW/m<sup>3</sup>. Am Ende des fünften Tages konnte wieder ein rapider Leistungsabfall beobachtet werden (CSB-Elimination: 70 Prozent).

Für die letzte Befüllung wurde wieder ein Abwasser-Puffergemisch verwendet. Durch die Teilbefüllung lag die CSB-Konzentration zu Beginn des Zyklus bei 300 mg/l. Direkt nach der Substratzugabe stieg die Leistung auf den maximalen Wert von 250 mW/m<sup>3</sup> an und konnte auch über 1,5 Tage konstant von der MBZ erzeugt werden. Anschließend fiel die Leistungsdichte innerhalb von kürzester Zeit um 100 mW/m<sup>3</sup> ab. Trotz des Leistungsab-

falls um ca. 40 Prozent erzeugte die Zweikammer-MBZ noch ca. einen Tag eine annähernd konstante Leistung von  $150 \text{ mW/m}^3$ . Die CSB-Eliminationsrate lag am Ende des Zyklus bei 75 Prozent. Nach acht Tagen wurde die Versuchsreihe mit dieser MBZ-Konfiguration beendet.

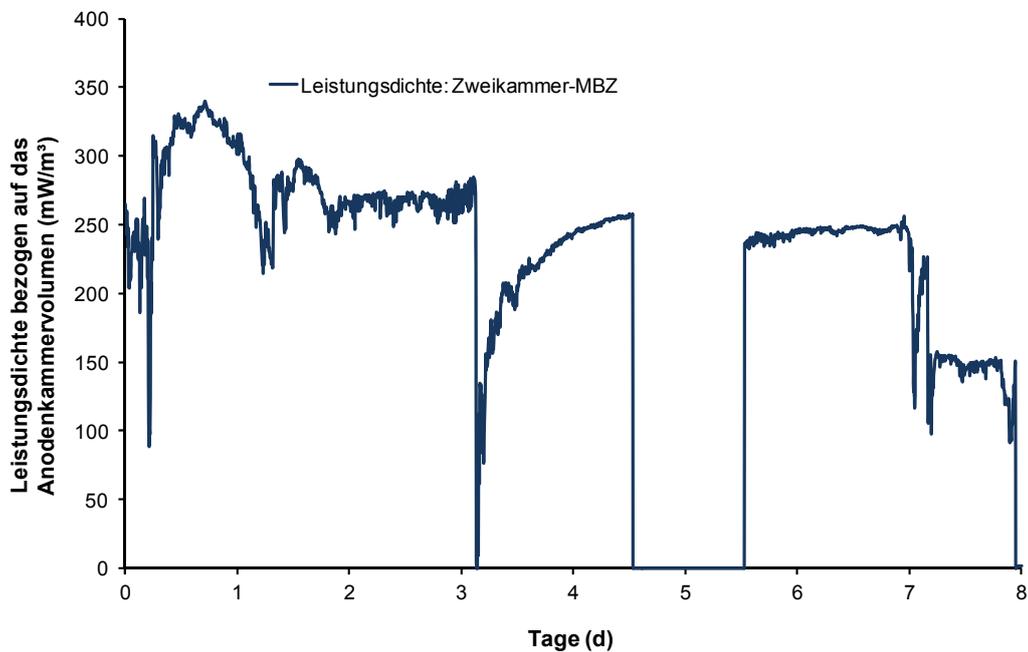


Abbildung 25: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit Graphitgranulatanode und Kohlenstoffgewebekathode.

#### 4.4.2 Zweikammer-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode)

In Abbildung 26 ist die Leistungsdichte, einer Zweikammer-MBZ mit Graphitfilzanode (2,5 cm x 5,0 cm) über einen Zeitraum von vier Tagen dargestellt. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde für diese MBZ-Konfiguration ein externer Widerstand von 1.000  $\Omega$  ermittelt.

Während der Versuchsreihe wurde die Anodenkammer zwei Mal mit unterschiedlichen Abwasser-Puffergemischen befüllt. Zu Beginn des ersten Zyklus lag die CSB-Konzentration bei 360 mg/l. Innerhalb von zwei Stunden konnte ein rapider Anstieg der Leistungsdichte beobachtet werden. Durch den Substratabbau erzeugte die MBZ über einen Zeitraum von zwei Tagen annähernd eine konstante Leistungsdichte von 250 mW/m<sup>3</sup>. Zwischenzeitlich konnte sogar eine maximale Leistungsdichte von 270 mW/m<sup>3</sup> erzielt werden. Nach zwei Tagen wurde ein deutlicher Leistungsabfall verzeichnet. Am Ende des ersten Zyklus lag die CSB-Eliminationsrate bei 84 Prozent.

Am dritten Tag wurde die Anodenkammer der Zweikammer-MBZ erneut mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Die CSB-Konzentration lag zu Beginn des zweiten Zyklus bei 220 mg/l. Die Leistungsdichte stieg ebenfalls innerhalb von zwei Stunden auf einen maximalen Wert von 270 mW/m<sup>3</sup> an. Mit der Substratmenge konnte die MBZ über einen Zeitraum von annähernd einem Tag eine konstante Leistung erzeugen. Gegen Ende des Zyklus konnte eine CSB-Eliminationsrate von 76 Prozent ermittelt werden.

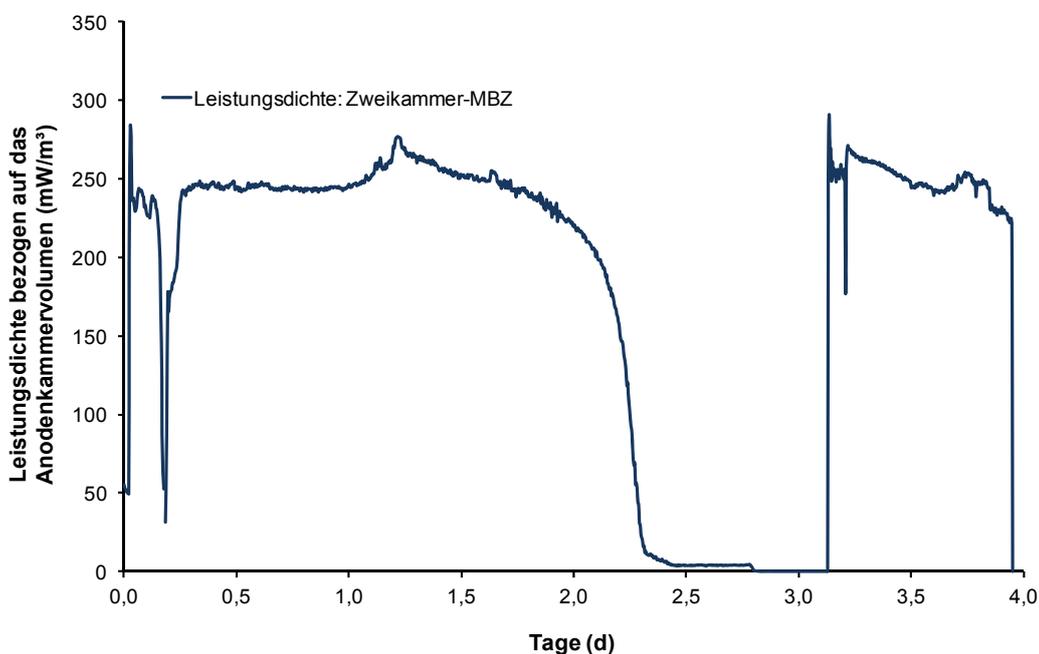


Abbildung 26: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode.

#### 4.4.3 Zweikammer MBZ mit Graphitstäben (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In Abbildung 27 ist der Verlauf der Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ in einer 13-tägigen Versuchsreihe dargestellt. Die Anode bestand aus vier einzelnen Graphitstäben (5,0 cm x Ø 0,67 cm), die mit einem PVC-Rahmen zu einem Verbund zusammengefasst wurden (Anhang A3). Die Stromabnahme erfolgte über integrierte Edelstahlplatten. Zu Beginn der Versuchsreihe wurde für die MBZ ein externer Widerstand von 750  $\Omega$  ermittelt.

Während der Versuchsreihe wurde die Anodenkammer in drei Zyklen mit unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen befüllt. Im ersten Zyklus kam ein Gemisch aus synthetischem Abwasser und pH-Pufferlösung zum Einsatz. Zu Beginn des Zyklus betrug die CSB-Konzentration 350 mg/l. Ab dem fünften Tag fiel die Leistungsdichte kontinuierlich von 118  $\text{mW}/\text{m}^3$  auf 20  $\text{mW}/\text{m}^3$  ab. In den darauf folgenden vier Tagen fiel sie weiter ab. Nach neun Tagen konnte eine CSB-Eliminationsrate von 88 Prozent ermittelt werden.

Am zehnten Tag wurde die Anodenkammer mit Abwasser-Puffergemisch neu befüllt. Die CSB-Konzentration lag zu Beginn des 2,5-tägigen Zyklus bei 220 mg/l. Innerhalb von zwei Stunden nach Neubefüllung stieg die Leistungsdichte rapide an. Die MBZ erzeugte über einen Zeitraum von zwei Tagen eine annähernd konstante Leistung von 160  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Anschließend fiel die Leistung innerhalb von 12 Stunden sehr schnell ab. Die CSB-Eliminationsrate betrug 80 Prozent.

Für die dritte Neubefüllung wurde ein Gemisch aus Glucose und pH-Pufferlösung ausgewählt. Die CSB-Konzentration lag zu Beginn des Zyklus bei 220 mg/l. Wie bereits im vorangegangenen Zyklus zu beobachten war, stieg die Leistung innerhalb von zwei Stunden umgehend an. Mit Glucose erzeugte die Zweikammer-MBZ eine maximale Leistungsdichte von 170  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Innerhalb von zwölf Stunden wurden 82 Prozent des CSB eliminiert.

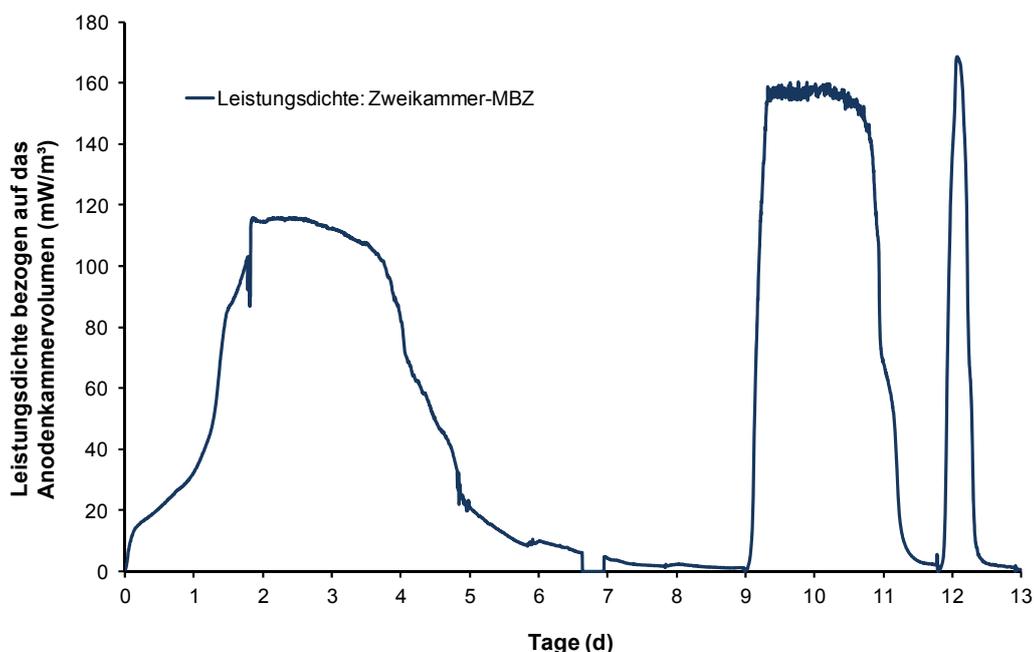


Abbildung 27: Leistungsdichte einer Zweikammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit Graphitstabanoden und Kohlenstoffgewebekathode.

#### 4.4.4 Zweikammer-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffgewebe (Kathode)

In Abbildung 28 ist die Leistungsdichte der MBZ für einen Versuchszeitraum von 17 Tagen dargestellt. Die Anode bestand aus einem 2,5 cm x 5,0 cm großen Kohlenstoffpapier. Während der Versuchsreihe wurde die Anodenkammer in fünf Zyklen mit unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen befüllt. Der optimale Widerstand für diese MBZ-Konfiguration lag bei 1.000  $\Omega$ .

In den ersten drei Zyklen wurde die Anodenkammer mit synthetischem Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Zu Beginn des jeweiligen Zyklus wurde eine CSB-Konzentration von 355 mg/l ermittelt. Die CSB-Eliminationsrate der ersten drei Zyklen lag durchschnittlich bei 82 Prozent. Obwohl in den drei Zyklen das gleiche Substrat mit einer gleichen CSB-Belastung eingesetzt wurde, erzeugte die MBZ unterschiedlich hohe Leistungsdichten. Die Leistungsdichte der ersten beiden Zyklen lag noch auf einem ähnlichen Niveau von ca. 120 mW/m<sup>3</sup>. Die maximale Leistungsdichte im dritten Zyklus lag nur noch bei 100 mW/m<sup>3</sup>. Durch den Substratabbau erzeugte die MBZ über einen Zeitraum von 2,5 bzw. 3 Tagen annähernd konstante Leistungen. Die CSB-Eliminationsrate lag zwischen 82 und 85 Prozent.

Am zehnten Tag der Versuchsreihe wurde die Anodenkammer erneut mit Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Die CSB-Konzentration lag zu Beginn des Zyklus bei 355 mg/l. Innerhalb von einer Stunde konnte ein rapider Leistungsanstieg auf 142 mW/m<sup>3</sup> beobachtet werden. Über einen Zeitraum von drei Tagen erzeugte die MBZ annähernd eine konstante Leistung. Die CSB-Eliminationsrate lag am Ende des vierten Zyklus bei 81 Prozent.

Für die letzte Befüllung wurde ebenfalls ein Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung verwendet (CSB-Konzentration: 355 mg/l). Wie bereits in den vorangegangenen Zyklen zu beobachten war, stieg die Leistung rapide an. Die maximale Leistung lag durchschnittlich bei 150 mW/m<sup>3</sup>. Die MBZ erzeugte drei Tage eine annähernd konstante Leistungsdichte. Die CSB-Eliminationsrate in diesem Zyklus betrug 80 Prozent. Am 17. Tag wurde die Versuchsreihe mit dieser MBZ-Konfiguration beendet.

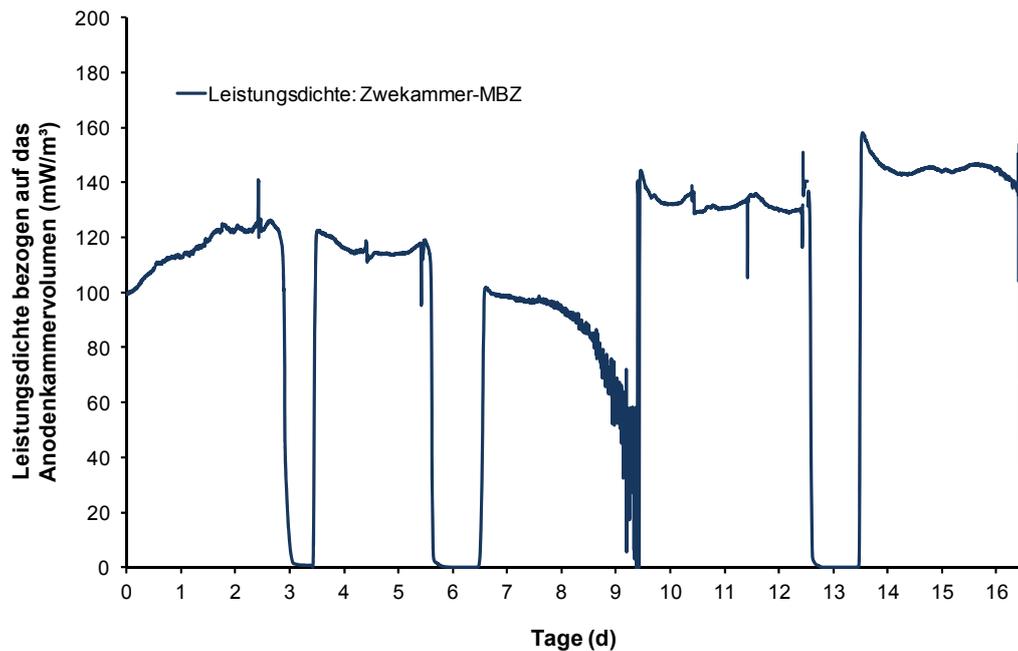


Abbildung 28: Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit Kohlenstoffpapieranode und Kohlenstoffgewebekathode in einer Zweikammer-MBZ.

#### 4.4.5 Zusammenfassung der Untersuchungen mit den Zweikammer-MBZ

Anhand der Ergebnisse aus den vier Versuchsreihen mit den Zweikammer-MBZ konnte aufgezeigt werden, dass die maximalen Leistungsdichten stark von den eingesetzten Anodenmaterialien abhängig sind. Mit Abwasser lieferte die Zweikammer-MBZ mit einer Graphitfilzanode eine maximale Leistungsdichte von  $270 \text{ mW/m}^3$ . Die Leistungsdichten, die mit einer Graphitgranulatanode erzielt wurden, waren nur unwesentlich geringer ( $260 \text{ mW/m}^3$ ). Die geringsten Leistungsdichten wurden von MBZ mit Anoden aus Graphitstäben bzw. Kohlenstoffpapier erzeugt ( $160 \text{ mW/m}^3$ ).

Im Gegensatz zu den Untersuchungen mit den Einkammer-MBZ wurden in den vier Versuchsreihen der Zweikammer-MBZ neben kommunalem Abwasser zwei weitere Substrate untersucht. Eine MBZ wurde in einem Zyklus mit Glucose und pH-Pufferlösung befüllt. Aus dem Monosubstrat konnte die MBZ sehr schnell maximale Leistungen erzeugen. Das Substrat wurde schnell verstoffwechselt und in elektrische Energie umgewandelt (HRT: 12 h). Zusätzlich konnten mit der Glucose die höchsten Leistungsdichten erzeugt werden ( $170$  bzw.  $335 \text{ mW/m}^3$ ). Neben Glucose wurde auch in mehreren Zyklen synthetisches Abwasser nach DIN EN ISO 11733 (Deutsches Institut für Normung e. V., 2004) untersucht. Bei einer gleicher CSB-Belastung erzeugten die MBZ mit synthetischem Abwasser ähnliche Leistungsdichten wie mit kommunalem Abwasser.

Die CSB-Eliminationsraten für Abwasser lagen bei allen vier Konfigurationen zwischen 70 und 84 Prozent. Für Glucose und synthetisches Abwasser konnten CSB-Eliminationsraten von 83 bis 88 Prozent bestimmt werden. Die hydraulische Aufenthaltszeit variierte je nach Substratart zwischen 12 und 170 Stunden. Für Abwasser lag die durchschnittliche HRT bei 60 Stunden.

In Tabelle 11 sind Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen mit den unterschiedlichen Zweikammer-MBZ dargestellt. In der Versuchsreihe mit der Kohlenstoffpapieranode fiel auf, dass trotz ähnlicher Substrate auch Schwankungen bei der maximalen Leistungsdichte aufgetreten sind (ca. 20 Prozent).

Tabelle 11: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in einer Zweikammer-MBZ.

Materialkombination	Substrat	CSB-Konzentration in mg/l (Start)	CSB-Konzentration in mg/l (Ende)	CSB-Elimination in %	max. Leistungsdichte in mW/m <sup>3</sup>	HRT in h
A: G.-Granulat (150 ml)	Abwasser	220	66	70	260	36
K.: K.-Gewebe (12,5 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	300	75	75	250	60
Membran: Nafion (4,91 cm <sup>2</sup> )	Glucose	400	60	85	335	72
A: G.-Filz (12,5 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	360	58	84	270	50
K.: K.-Gewebe (12,5 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	220	52	76	270	22
Membran: Nafion (4,91 cm <sup>2</sup> )						
A: G.-Stäbe (5,0 cm <sup>2</sup> )	synth. Abwasser	350	43	88	118	170
K.: K.-Gewebe (12,5 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	220	43	80	160	66
Membran: Nafion (4,91 cm <sup>2</sup> )	Glucose	220	40	82	170	12
A: K.-Papier (12,5 cm <sup>2</sup> )	synth. Abwasser	355	56-60	82-85	100-120	60-76
K.: K.-Gewebe (12,5 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	355	66-70	80-81	142-160	72
Membran: Nafion (4,91 cm <sup>2</sup> )						

#### 4.5 Versuchsreihen mit Röhren-MBZ

In allen Versuchsreihen wurde die in Kapitel 3.4.3 beschriebene Röhren-MBZ eingesetzt. Im Anschluss an die Biofilmbildung wurde die MBZ über mehrere Tage mit unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen betrieben. Wie bereits bei den vorangegangenen Versuchsreihen mit den Ein- und Zweikammer-MBZ wurden auch bei diesen Versuchsreihen unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen eingesetzt. Das Abwasser-Puffer-Gemisch wies CSB-Konzentrationen zwischen 220 und 380 mg/l auf.

Zu Beginn eines neuen Befüllungszyklus wurden 20 Prozent des Anodenkammervolumens entnommen und gegen ein Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung ausgetauscht. Bei den anschließenden bedarfsorientierten Entnahme- und Befüllungsprozessen wurden nur noch 10 Prozent des Anodenkammervolumens automatisch über einer Pumpe ersetzt.

In allen Röhren-MBZ wurden eine Kohlenstoffpapierkathode und eine N117 Nafion® PEM mit einer Größe von jeweils 11,5 cm x 13,5 cm eingesetzt.

#### 4.6 Etablierung des MSR-Konzeptes für die Röhren-MBZ

Im Gegensatz zu den Batch betriebenen Ein- und Zweikammer-MBZ erfolgte die Substratzugabe in den Röhren-MBZ automatisch. Um das MSR-Konzept für die Röhren-MBZ zu erproben, wurde in dieser Versuchsanordnung die Anodenkammer mit einem Gemisch aus Abwasser, Glucose und pH-Pufferlösung beschickt. Das Gemisch hatte eine CSB-Konzentration von 380 mg/l. In dieser Versuchsanordnung bestand die Anode aus einer Graphitgranulatschüttung. Nach Abzug des verdrängten Volumens durch die Granulat-anode hatte die Anodenkammer noch ein Nettovolumen von 470 ml.

In Abbildung 29 ist die Leistungsdichte während einer Versuchsreihe von 3,5 Tagen erfasst. Das MSR-Konzept wurde erst nach 12 Stunden in Betrieb genommen. Zu diesem Zeitpunkt war das Substrat aus der vorangegangenen Versuchsreihe komplett verstoffwechselt und die MBZ erzeugte keine Leistung mehr. Somit konnte gewährleistet werden, dass das MSR-Konzept nicht von anderen Faktoren beeinflusst wurde.

Die optimalen Entnahme- und Befüllungsintervalle wurden anhand von mehreren MSR-Einstellungen ermittelt. Im Einzelnen wurden folgende Einstellungen untersucht:

1. 0,5 – 1,6 Tage: Leistungsverlust min. 5,0 mW/m<sup>3</sup>
2. 1,6 – 3,2 Tage: Leistungsverlust min. 15,0 mW/m<sup>3</sup>
3. 3,2 – 3,5 Tage: Leistungsverlust min. 5,0 mW/m<sup>3</sup>

Um die Leistung der Röhren-MBZ zu Beginn des Zyklus zu steigern, wurden bei dem ersten Befüllungsprozess 94 ml aus der Anodenkammer entnommen und durch ein Gemisch aus Abwasser, Glucose und pH-Pufferlösung ersetzt.

Nach der ersten Substratzugabe stieg die Leistungsdichte innerhalb von drei Stunden sehr schnell an. Die maximale Leistung mit dieser MSR-Einstellung lag bei 55 mW/m<sup>3</sup>. Nach vier Stunden konnte ein Leistungsabfall beobachtet werden. Dadurch, dass der Leistungsabfall >5,0 mW/m<sup>3</sup> war, wurde der automatische Befüllungsprozess gestartet. Durch den Austausch von 47 ml des Anodenkammervolumens stieg die Leistung umge-

hend wieder an. Mit dieser MSR-Einstellung wurde die Anodenkammer in sechs Teilbefüllungen neu mit Substrat befüllt. Die maximale Leistungsdichte mit dieser MSR-Einstellung lag bei  $65 \text{ mW/m}^3$ .

Nach 1,6 Tagen wurde das MSR-Konzept so verändert, dass die Entnahme bzw. Befüllung erst bei einem Leistungsabfall von mindestens  $15 \text{ mW/m}^3$  erfolgte. Die maximalen Leistungen aus der ersten MSR-Einstellung konnten nicht mehr erzielt werden. Die Leistungsdichte fiel durchschnittlich  $10 \text{ mW/m}^3$  geringer aus als mit der ersten MSR-Einstellung. Der Leistungsverlauf wies zudem deutlich größere Schwankungen auf. Während dieser MSR-Einstellung wurde die Anodenkammer über einen Zeitraum von 1,6 Tagen 12 Mal mit Substrat teilbefüllt. Diese Steuerungseinstellung wurde bis zum 3. Tag beibehalten, anschließend wurde das MSR-Konzept wieder auf einen Leistungsverlust von mindestens  $5,0 \text{ mW/m}^3$  verändert. Die Änderung hatte zur Folge, dass die Leistungsdichte anstieg und wieder ein deutlich konstanterer Leistungsverlauf erfasst werden konnte. Nach insgesamt 3,5 Tagen wurde die Versuchsreihe beendet.

Die unterschiedlichen Einstellungen des MSR-Konzeptes hatten entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Leistungsdichte. Die maximale Leistung der Röhren-MBZ wurde durch die Steuerungsänderungen nur geringfügig verändert. Anhand der CSB-Analysen aus dem MBZ-Ablauf (Mischprobe) wurde für die drei MSR-Einstellungen eine durchschnittliche CSB-Eliminationsrate von 40 Prozent ermittelt.

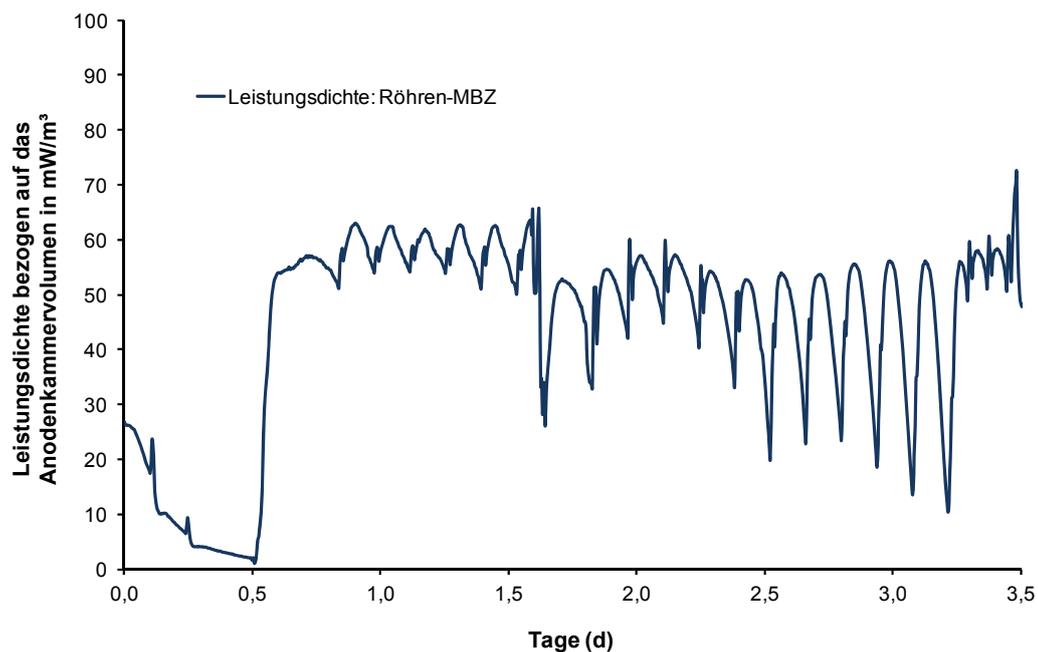


Abbildung 29: Leistungsdichte einer Röhren-MBZ während einer Versuchsreihe zur Erprobung des MSR-Konzeptes.

#### 4.6.1 Röhren-MBZ mit Graphitgranulat (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

Die Anodenkammer der Röhren-MBZ wurde mit Graphitgranulat aufgefüllt, somit lag das Nettovolumen der Anodenkammer nur noch bei 470 ml. Um die Membran vor mechanischer Beanspruchung durch die zum Teil spitzen und scharfkantigen Granulate zu schützen, wurde vor die Membran zusätzlich ein 10 cm x 16,5 cm großes Edelstahllochblech platziert. Für diese MBZ-Konfiguration wurde ein Widerstand von 1.100  $\Omega$  gewählt.

In Abbildung 30 ist die erzeugte Leistungsdichte der MBZ über einen Versuchszeitraum von neun Tagen dargestellt. Während des ersten Zyklus wurde die Anodenkammer bedarfsorientiert mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung beschickt (CSB-Konzentration: 380 mg/l). Bei der ersten Neubefüllung wurden 20 Prozent des Anodenkammervolumens (94 ml) entnommen und durch neues Substrat ersetzt. Die MBZ erzeugte aus dem Substrat eine maximale Leistungsdichte von 118  $\text{mW}/\text{m}^3$ .

Eine automatische Substratzugabe erfolgte bei einem Leistungsabfall von mindestens 10  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Während der weiteren Entnahme- bzw. Befüllungsprozesse wurden 10 Prozent des Anodenkammervolumens ausgetauscht (47 ml). In den folgenden zwölf Befüllungen konnte jeweils eine Leistungsdichte von ca. 100  $\text{mW}/\text{m}^3$  erzeugt werden. Um den Einfluss von sinkenden Substratbelastungen zu untersuchen, wurde die zugeführte Substratmenge nach zwei Tagen von 47 auf 23 ml reduziert. Durch die geringere Substratzufuhr sank die Leistungsdichte über einen Tag kontinuierlich ab. Dadurch, dass die Substratversorgung am vierten Tag komplett eingestellt wurde, konnte die MBZ keine Leistung mehr erzeugen. Die CSB-Elimination in der Mischprobe lag bei 90 Prozent. Die rechnerisch ermittelte HTR lag bei 38 Stunden.

Am sechsten Tag wurde die MBZ erneut mit Abwasser und pH-Pufferlösung (CSB: 200 mg/l) beschickt. Während der ersten Neubefüllung wurden ebenfalls wieder 20 Prozent des Anodenkammervolumens ausgetauscht. Durch die Substratzugabe erzeugte die MBZ wieder eine maximale Leistungsdichte von 120  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Nach der zweiten und dritten Befüllung konnten maximale Leistungsdichten von 100  $\text{mW}/\text{m}^3$  ermittelt werden. Für die nachfolgenden Befüllungen wurden keine Veränderungen des MSR-Konzeptes vorgenommen, dennoch konnte ein kontinuierlicher Leistungsabfall der MBZ erfasst werden. Nachdem die Leistung immer weiter abfiel, wurde am neunten Tag die Versuchsreihe beendet. Durch die stark schwankende Leistungsdichte und die unterschiedlichen Befüllungsintervalle lag die HRT durchschnittlich bei 23 Stunden. Am Ende des Zyklus konnte in der Ablauf-Mischprobe eine CSB-Eliminationsrate von 85 Prozent ermittelt werden.

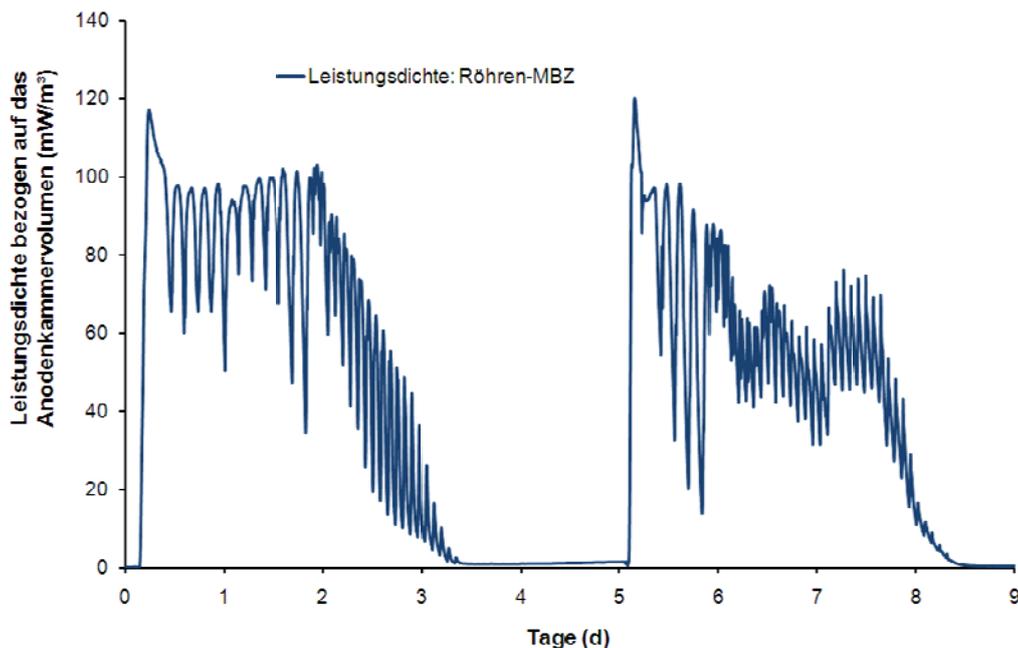


Abbildung 30: Leistungsdichte einer Röhren-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitgranulanode und Kohlenstoffpapierkathode.

#### 4.6.2 Röhren-MBZ mit Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

Die Anode in dieser Versuchsanordnung bestand aus Graphitfilz (8,0 cm x 15,0 cm). Der Widerstand für diese MBZ-Konfiguration lag bei 900  $\Omega$ . Durch die Verdrängung des Anodenmaterials lag das Nettovolumen bei 600 ml.

In Abbildung 31 ist eine Versuchsreihe mit insgesamt zwei Zyklen dargestellt. Bei der ersten Befüllung wurden 20 Prozent (120 ml) des Anodenkammervolumens durch ein Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung (CSB-Konzentration: 220 mg/l) ersetzt. Der erste Zyklus dauerte insgesamt vier Tage, wobei nach ca. 41 Stunden die automatische Befüllung der Anodenkammer ausgesetzt wurde. Durch den Substratmangel fiel die Leistung der Röhren-MBZ umgehend ab. Während des ersten Zyklus wurde die MBZ insgesamt 15 Mal mit Substrat befüllt. Bei jedem Entnahme- und Befüllungszyklus wurden 10 Prozent des Anodenkammervolumens ausgetauscht (60 ml). Somit ergab sich eine durchschnittliche HRT von 27 Stunden. Die maximale Leistungsdichte während des ersten Zyklus lag bei 270  $\text{mW/m}^3$ . Durch die bedarfsorientierte Substratzugabe konnte diese annähernd konstant gehalten werden. Anhand der Mischprobe aus dem Ablauf der Anodenkammer konnte für diesen Zyklus eine durchschnittliche CSB-Eliminationsrate von 85 Prozent bestimmt werden.

Am fünften Tag wurde die Abwasserzusammensetzung im Zulauf der MBZ verändert (CSB-Konzentration: 380 mg/l) und das MSR-Konzept wieder in Betrieb genommen. Während der ersten Substratzugabe wurden ebenfalls 20 Prozent des Anodenkammervolumens ausgetauscht. Durch die Substratzugabe stieg die Leistungsdichte umgehend wieder an. Zu Beginn des Zyklus lag die maximale Leistungsdichte bei 200  $\text{mW/m}^3$ . Durch die weiteren Befüllungen konnte eine kontinuierliche Leistungssteigerung auf 295  $\text{mW/m}^3$  ermittelt werden. Am achten Tag wurde der automatische Entnahme- und Befüllungspro-

zess ausgesetzt. Erwartungsgemäß fiel die Leistungsdichte kontinuierlich ab. Während des Zyklus wurde die MBZ insgesamt 25 Mal mit einer gleichbleibenden Abwasser-Pufferlösung befüllt. Somit ergab sich eine rechnerische HRT von 28 Stunden. Die CSB-Eliminationsrate in der Mischprobe betrug am Ende des zweiten Zyklus 83 Prozent.

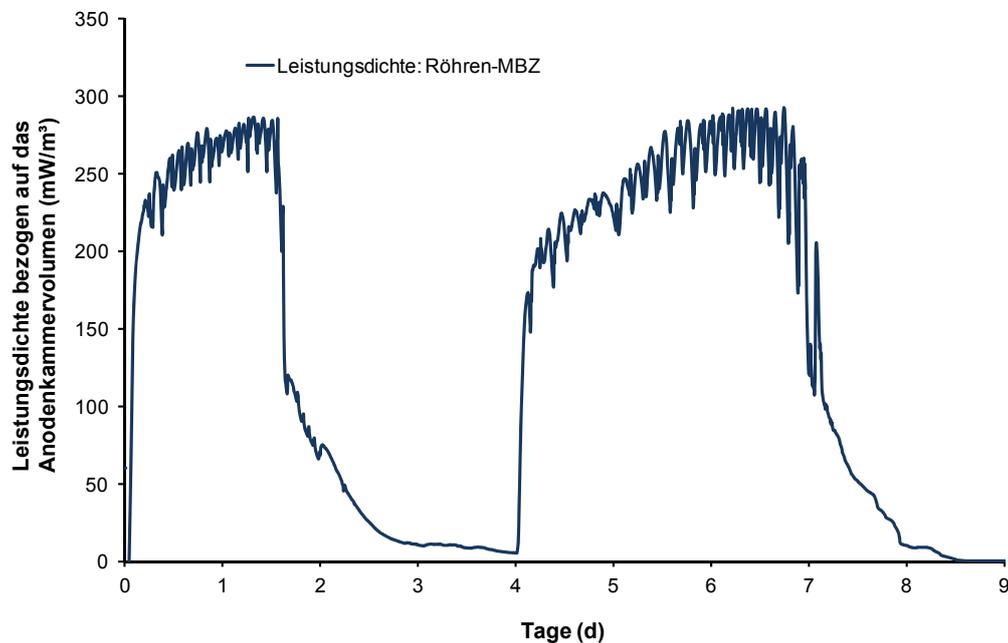


Abbildung 31: Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffpapierkathode in einer Röhren-MBZ.

#### 4.6.3 Röhren-MBZ mit Graphitplatte (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In dieser Versuchsreihe wurde eine Graphitplattenanode (8,0 cm x 8,0 cm) in der Anodenkammer platziert. Während der ersten Inokulation erzeugte die MBZ nach zehn Tagen immer noch keine messbaren Leistungen. Durch eine optische Überprüfung konnte auf der Graphitplattenanode kein sichtbarer Biofilm identifiziert werden. Aus diesem Grund wurde der erste Inokulationsversuch der MBZ beendet und eine erneute Inokulation mit „frischem“ Primärschlamm gestartet.

Da in den vorangegangenen Untersuchungen in einer Einkammer-MBZ mit einer Graphitplattenanode elektrische Leistung erzeugt wurde, konnte ausgeschlossen werden, dass sich die Graphitplatte nicht als Anodenmaterial eignete. Die ausbleibende Biofilmbildung konnte nur auf die vorhandene kontinuierliche Durchmischung (Turbulenz) in der Anodenkammer der Röhren-MBZ zurückgeführt werden. Daraufhin wurde während des zweiten Inokulationsversuchs der Volumenstrom der internen Rezirkulationspumpe von 660 ml/h auf 330 ml/h reduziert und die automatische Substratzugabe abgeschaltet. Durch diese beiden Maßnahmen wurden die Durchmischung und die interne Rezirkulationsrate der Anodenkammer deutlich reduziert.

Da die Röhren-MBZ innerhalb der folgenden sieben Tage weiterhin keine Leistung erzeugte, wurde zusätzlich die interne Rezirkulationspumpe außer Betrieb genommen.

Durch dieses Vorgehen wurde die Röhren-MBZ während der Inokulationsphase als reiner Batchprozess ohne eine Durchmischung betrieben.

Durch die Umstellung der Betriebsweise konnte nach einer Woche eine geringe Leistungsdichte ( $<5,0 \text{ mW/m}^3$ ) ermittelt werden. Durch die erneute Inbetriebnahme der Rezirkulationspumpe fiel die Leistungsdichte sofort wieder auf  $0,5 \text{ mW/m}^3$  ab. Während der nächsten Tage erzeugte die MBZ auch keine elektrische Leistung.

Die Inokulation in dieser MBZ-Konfiguration wurde nach insgesamt fünf Wochen ohne nennenswerte Leistung abgebrochen. Am Ende der zweiten Inokulation konnte auf der Anodenoberfläche immer noch kein sichtbarer Biofilm nachgewiesen werden. In Abbildung 32 sind Aufnahmen von der unbenutzten (a) und der eingesetzten (b) Graphitplattenanode dargestellt. Auf der Oberfläche ist kein Biofilm zu erkennen. Die hellen Stellen in Abbildung 32b) sind mineralische Ablagerungen (Sand), die mit dem Primärschlamm bzw. dem Inokulum in die Anodenkammer eingetragen wurden.

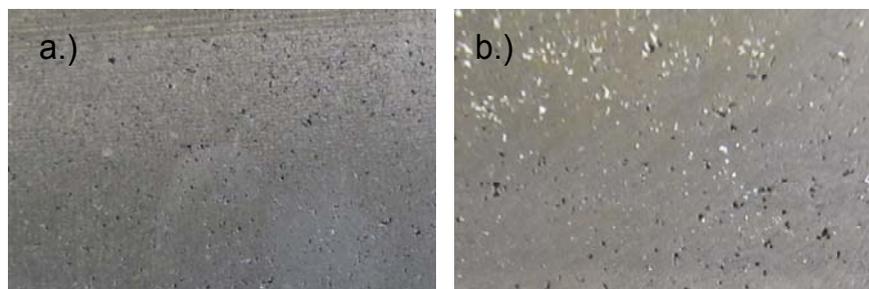


Abbildung 32: Neue Graphitplattenanode (a) und Graphitplatte nach fünf Wochen in der Anodenkammer einer Röhren-MBZ (b).

#### 4.6.4 Röhren-MBZ mit Kohlenstoffpapier (Anode) und Kohlenstoffpapier (Kathode)

In der vierten MBZ-Konfiguration wurde eine Kohlenstoffpapieranode (8,0 cm x 15,0 cm) in der Anodenkammer platziert. Wie bereits in der vorangegangenen Versuchsreihe mit der Röhren-MBZ (Graphitplattenanode) zu beobachten war, traten mit dieser Konfiguration ebenfalls Probleme während der Inokulation auf.

Zu Beginn der Inokulation konnte noch ein kontinuierlicher Leistungsanstieg verzeichnet werden. Die maximale Leistungsdichte lag bei  $6,0 \text{ mW/m}^3$ . Während der weiteren Inokulation konnte jedoch beobachtet werden, dass sich kleine Partikel von der Anode ablösten. Die abgetragenen Anodenpartikel gelangten vor bzw. in den Schlauch der internen Rezirkulationspumpe und führten zu Ausfällen und Betriebsstörungen des Prozessablaufs.

Durch die Auflösungserscheinungen wurde zum einen ein geregelter Betriebsablauf permanent beeinträchtigt, zum anderen wurde die Anodenoberfläche kontinuierlich verkleinert. Diese hatte zur Folge, dass kaum stabile Spannungen bzw. Leistungen gemessen werden konnten. Ein geregelter Versuchsablauf konnte nicht gewährleistet werden. Aus den oben genannten Gründen wurde die Versuchsreihe mit Kohlenstoffpapier in der Anodenkammer nach vier Wochen ohne verwertbare Ergebnisse abgebrochen.

#### 4.6.5 Zusammenfassung der Untersuchungen mit den Röhren-MBZ

Im Gegensatz zu den ungestörten Versuchsreihen der Ein- und Zweikammer-MBZ traten bei den Röhren-MBZ mit zwei Anodenmaterialien Probleme auf. Verwertbare Ergebnisse aus den Versuchsreihen wurden nur mit Graphitgranulat- bzw. Graphitfilzanoden erzielt. Die beiden anderen Versuchsreihen, in denen Kohlenstoffpapier- und Graphitplattenanoden eingesetzt wurden, mussten ohne nennenswerte Ergebnisse vorzeitig abgebrochen werden. Auf der Graphitplattenoberfläche bildete sich kein Biofilm aus und von der Kohlenstoffpapieranode lösten sich mehrere Partikel ab. In beiden Versuchsreihen konnte kein geregelter Prozessablauf gewährleistet werden.

Anhand der unterschiedlichen MSR-Einstellungen konnte gezeigt werden, dass umso geringer der zulässige Leistungsabfall ist, desto konstanter ist der Leistungsverlauf der MBZ. In weiteren Untersuchungen (vgl. Kapitel 4.8.3) wurde das bedarfsorientierte MSR-Konzept weiter optimiert und für die automatische Substratversorgung der Ein- und Zweikammer-MBZ eingesetzt.

In Tabelle 12 sind die Randbedingungen und Ergebnisse der vier untersuchten Röhren-MBZ-Konfigurationen aufgelistet. Die höchsten Leistungen wurden mit einer Graphitfilzanode erzielt. Die maximale Leistungsdichte dieser MBZ-Konfiguration lag bei  $295 \text{ mW/m}^3$ . Mit einer Graphitgranulatanode lag die maximale Leistungsdichte nur bei  $120 \text{ mW/m}^3$ . Durch die Verwendung der zwei untersuchten Abwasserzusammensetzungen konnten keine großen Leistungsunterschiede (Abweichungen  $<5,0 \%$ ) beobachtet werden. Abhängig von der verwendeten Abwasserzusammensetzung lag die HRT in den beiden MBZ-Konfigurationen zwischen 23 und 38 Stunden. Die CSB-Eliminationsraten lagen zwischen 83 und 90 Prozent.

Tabelle 12: Zusammenfassung der Versuchsergebnisse für vier Materialkombinationen in der Röhren-MBZ.

Materialkombination	Substrat	CSB-Konzentration in mg/l (Start)	CSB-Konzentration in mg/l (Ende)	CSB-Elimination in %	max. Leistungs- dichte in mW/m <sup>3</sup>	HRT in h
A: G.-Granulat (300 ml)	Abwasser	200	33	85	120	23
K.: K.-Papier (150 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (150 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	380	38	90	118	38
A: G.-Filz (120 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	220	33	85	270	27
K.: K.-Papier (150 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (150 cm <sup>2</sup> )	Abwasser	380	64	83	295	28
A: G.-Platte (64 cm <sup>2</sup> )	1. Inokulation	-	-	-	< 1,0	10 Tage
K.: K.-Papier (150 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (150 cm <sup>2</sup> )	2. Inokulation	-	-	-	5,0	4 Wochen
<i>Die Versuchsreihen wurden abgebrochen, da sich kein Biofilm auf der Graphitplattenanode ausgebildet hatte.</i>						
A: K.-Papier (120 cm <sup>2</sup> )	Inokulation	-	-	-	6	4 Wochen
K.: K.-Gewebe (150 cm <sup>2</sup> ) Membran: Nafion (150 cm <sup>2</sup> )	<i>Die Versuchsreihen mit diesem Anodenmaterial wurden abgebrochen, da sich Teile von der Kohlenstoffpapieranode ablösten und den Prozessablauf störten.</i>					

#### 4.7 Einfluss von Katalysatoren auf der Kathodenoberfläche

Durch die Untersuchungen ohne Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche wurde das effektivste Anodenmaterial für die drei MBZ-Konfigurationen bestimmt. Für Abwasser wurden in den Zweikammer und Röhren-MBZ die höchsten Leistungsdichten mit Graphitfilzanoden erzielt. Verglichen mit den maximalen Leistungsdichten, der Zweikammer- und Röhren-MBZ ( $\approx 280 \text{ mW/m}^3$ ), waren die maximalen Leistungsdichten aller vier untersuchten Einkammer-MBZ deutlich geringer. Die Einkammer-MBZ mit einer Graphitplattenanode erzeugte mit  $17 \text{ mW/m}^3$  noch die höchste Leistungsdichte. Die maximale Leistung mit diesem Material lag jedoch nur geringfügig über dem der Graphitfilzanode ( $14 \text{ mW/m}^3$ ). Da sich jedoch die Graphitplatte in der Röhren-MBZ als ungeeignet erwiesen hatte (keine Biofilmbildung) und mit Graphitstäben in der Zweikammer-MBZ auch nur mittelmäßige Leistungsdichten ( $170 \text{ mW/m}^3$ ) erzeugt wurden, wurden für die weiteren Versuchsreihen in den MBZ-Konfigurationen Graphitfilzanoden eingesetzt.

##### 4.7.1 Vorstudie mit Miniatur-MBZ (Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche)

Um zu überprüfen, ob durch den Einsatz eines Platinkatalysators die Leistungsdichte der Ein-, Zweikammer und Röhren-MBZ gesteigert werden konnte, wurde in einer Vorstudie eine Einkammer-Miniatur-MBZ mit einer platinbeladenen Kathode (10 Gew.-%) betrieben. Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, welche Leistungssteigerungen durch den Einsatz eines Katalysators möglich sind. Die platinbeladenen Kathoden wurden wie in Kapitel 3.4.4 beschrieben nach Cheng und Liu (2008) angefertigt. Die Inokulation und die Biofilmbildung in der Anodenkammer erfolgten mit Primärschlamm, Abwasser, pH-Pufferlösung, Mineralien und Vitaminen. In Tabelle 13 sind die Randbedingungen und die Versuchsergebnisse aus der Vorstudie dargestellt. Der externe Widerstand lag bei  $200 \Omega$ .

Tabelle 13: Randbedingungen während der Vorstudie mit einer Miniatur-Einkammer-MBZ (Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode mit Platinkatalysator und Diffusionsschichten).

Material-kombination	Substrat	CSB-Konzentration in mg/l (Start) / (Ende)	CSB-Elimination in %	max. Leistungsdichte in $\text{mW/m}^3$	HRT in h
Anode: Graphitfilz (12,6 $\text{cm}^2$ ) Kathode: K.-Gewebe + Pt (12,6 $\text{cm}^2$ ) keine Membran	Abwasser	600 / 60	90	1.430	70

Im Anschluss an die Inokulation wurde die MBZ mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Die CSB-Konzentration zu Beginn der Versuchsreihe lag bei ca.  $600 \text{ mg/l}$ . In Abbildung 33 ist die erzeugte Leistungsdichte der Miniatur-MBZ über einen

Zeitraum von ca. drei Tagen dargestellt. Innerhalb von drei Stunden nach Befüllung konnte ein rapider Leistungsanstieg verzeichnet werden. Die maximale Leistungsdichte lag bei  $1.430 \text{ mW/m}^3$ . Anschließend fiel sie während eines Tages um 25 Prozent auf  $1.090 \text{ mW/m}^3$  ab. Bis zum dritten Tag erzeugte die MBZ annähernd diese konstante Leistung. Am Ende des Zyklus fiel sie innerhalb von vier Stunden auf null  $\text{mW/m}^3$  ab. Der Kohlenstoff (CSB) wurde innerhalb von 70 Stunden (HRT) zu 90 Prozent eliminiert.

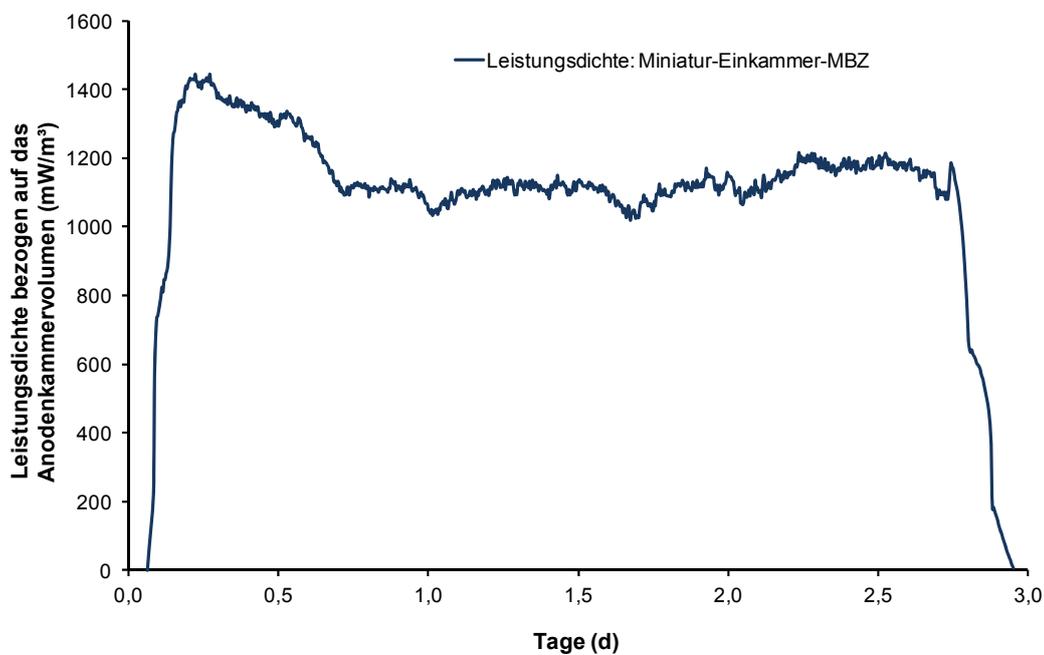


Abbildung 33: Leistungsdichte einer Miniatur-Einkammer-MBZ während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebe+Pt-Kathode.

### Fazit:

Verglichen mit den maximalen Leistungsdichten der bereits untersuchten MBZ-Konfigurationen ohne Katalysator auf den Kathodenoberflächen, konnte die MBZ durch den Einsatz eines Platinkatalysators eine deutlich höhere Leistung erzeugen. Die maximale Leistungsdichte mit einer Einkammer-MBZ ohne Katalysator lag bei  $17 \text{ mW/m}^3$ , mit einem Katalysator konnte in einer Miniatur-Einkammer-MBZ die Leistung auf  $1.430 \text{ mW/m}^3$  gesteigert werden. Anhand der Ergebnisse aus der Vorstudie (Miniatur-Einkammer-MBZ) wurden die bereits untersuchten Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ mit Graphitfilzanoden und Kohlenstoffgewebekathoden mit Platinbeladung (10 Gew.-%) ausgestattet.

#### 4.7.2 Versuchsreihen mit einem Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche

Bei den Einkammer- und Röhren-MBZ wurde auf den Einsatz einer Membran verzichtet, stattdessen wurden auf die Kathodenoberfläche (Kohlenstoffgewebe) mehrere Diffusionsschichten aus PTFE-Lösung aufgetragen. Konstruktionsbedingt musste in der Zweikammer-MBZ eine Membran zwischen den beiden Kammern platziert werden.

Zu Beginn der Versuchsreihen wurden die drei MBZ-Konfigurationen mit einem identischen Inokulum befüllt. Die Biofilmbildung auf den Anoden dauerte in den drei MBZ-Konfigurationen zwischen sieben und 13 Tagen. Im Anschluss daran wurden die drei MBZ-Konfigurationen mit unterschiedlichen Abwasserzusammensetzungen betrieben. Es wurden die bereits in den vorangegangenen Versuchsreihen eingesetzten Abwasserzusammensetzungen (Kapitel 3.3) verwendet. In Tabelle 14 sind die Abmessungen der Elektrodenmaterialien und die Widerstände der drei MBZ-Konfigurationen aufgelistet.

Tabelle 14: MBZ-Konfigurationen und Randbedingungen während der Versuchsreihen mit Platinkatalysator auf den Kathodenoberflächen.

MBZ-Konfiguration	Substrat	Graphitfilzanode	Kohlenstoffgewebekathode mit Pt	Widerstand in $\Omega$
Einkammer	Abwasser	8,0 cm x 8,0 cm	8,0 cm x 8,0 cm	200
Zweikammer	Abwasser	2,5 cm x 5,0 cm	2,5 cm x 5,0 cm	900
Röhre	Abwasser	8,0 cm x 15,0 cm	10,0 cm x 16,0 cm	500

In Abbildung 34 sind die maximalen Leistungsdichten aus den Versuchsreihen sowohl mit als auch ohne katalysatorbeladene Kathode gegenübergestellt. Durch den Einsatz von Platinkatalysatoren konnten die maximalen Leistungsdichten in allen drei MBZ-Konfigurationen zum Teil deutlich gesteigert werden. Für die Einkammer-MBZ konnte der größte Leistungsanstieg ermittelt werden. Mit Abwasser (CSB-Konzentration: 330 mg/l) lag die maximale Leistungsdichte ohne Katalysator bei 14 mW/m<sup>3</sup>. Bei annähernd gleicher CSB-Belastung konnte die Leistung der MBZ mit Katalysator auf 720 mW/m<sup>3</sup> gesteigert werden. Die Leistung der Zweikammer-MBZ konnte von 270 auf 415 mW/m<sup>3</sup> erhöht werden. Für die Röhren-MBZ konnte fast eine Verdopplung von 295 auf 550 mW/m<sup>3</sup> festgestellt werden. Im Anhang A4 sind die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen mit den platinbeladenen Kathoden aufgeführt.

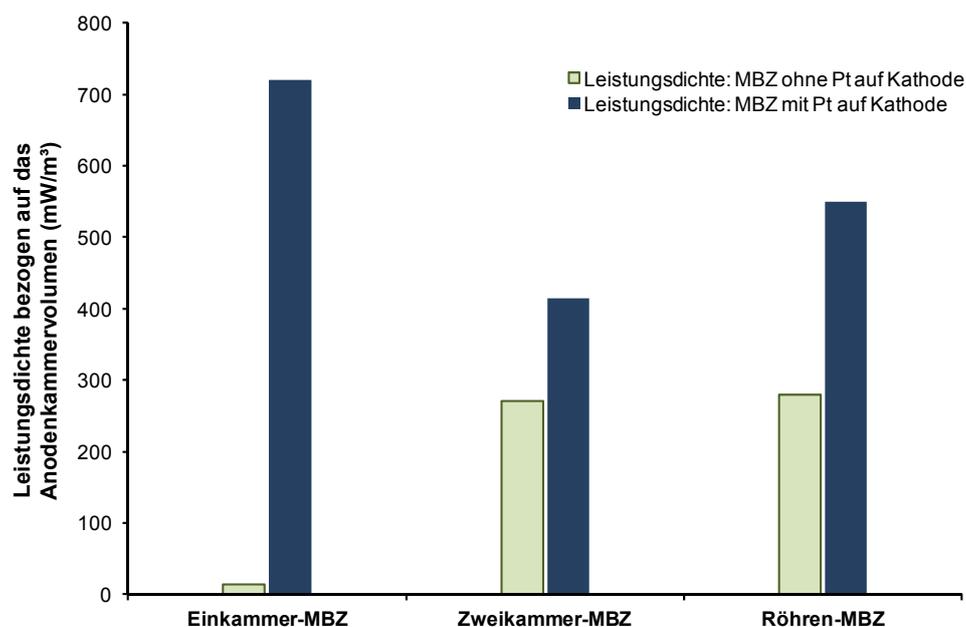


Abbildung 34: Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen mit und ohne Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche.

**Fazit:**

Anhand der drei Versuchsreihen konnte gezeigt werden, dass der Einsatz eines Katalysators auf der Kathodenoberfläche in Einkammer-MBZ deutliche Leistungssteigerungen hervorrufen kann. Die Leistungsdichte konnte von 14 auf 720 mW/m<sup>3</sup> gesteigert werden. Bei den beiden anderen MBZ-Konfigurationen konnte ebenfalls eine Leistungssteigerung erfasst werden. Die Steigerungsraten lagen hier zwischen 53 und 96 Prozent.

Der sehr große Leistungsanstieg der Einkammer-MBZ ist zum größten Teil auf den Einsatz des Katalysators zurückzuführen. Zusätzlich hatte das Entfernen der Membran einen positiven Effekt auf die maximale Leistungsdichte. Ein ähnlicher Effekt konnte auch bei der Röhren-MBZ beobachtet werden, hier wurde ebenfalls auf eine Membran verzichtet.

**4.8 Weiterführende Untersuchungen**

Neben den bisher untersuchten MBZ-Konfigurationen und Elektrodenmaterialkombinationen wurden weitere Faktoren untersucht, die Einfluss auf die Leistung einer MBZ haben.

**4.8.1 Einfluss von Temperaturschwankungen**

Um den Einfluss von Temperaturschwankungen zu untersuchen, wurde eine Zweikammer-MBZ mit einem Volumen von jeweils 500 ml bei unterschiedlichen Temperaturen betrieben. Für die Untersuchungen wurden neben einer abwassertypischen Temperatur von ca. 14°C zwei weitere extreme Temperaturbereiche (4 und 28°C) untersucht. Für die komplette Versuchsreihe wurde ein Gemisch aus Natriumacetat und 200 mM pH-Pufferlösung verwendet. In die Anodenkammer wurde ein 120 cm<sup>2</sup> großes Graphitfilz eingebaut. Um das Graphitfilz wurde eine Graphitgranulatschüttung (200 ml) gelegt. Nach dem Einbau der beiden Elektrodenmaterialien konnte die MBZ nur noch mit einem Nettovolumen von 320 ml befüllt werden. In die Kathodenkammer wurde ein 25 cm<sup>2</sup> großes Kohlenstoffgewebe mit einem Platinkatalysator (10 Gew.-%) platziert.

Für die Versuche bei hohen Temperaturen wurde die MBZ in einen temperierbaren Trockenschrank (Fa. Memmert GmbH, Schwabach, Deutschland) gestellt. Um den Temperatureinfluss bei niedrigen Temperaturen zu betrachten, wurde die MBZ mit einer elektrischen Kühlbox (MobiCool) gekühlt. Zu Beginn der einzelnen Befüllungszyklen wurden 120 ml aus der Anodenkammer entnommen und durch Natriumacetat und Pufferlösung ersetzt. Die CSB-Konzentration nach Neubefüllung lag zwischen 360 und 370 mg/l.

In Abbildung 35 ist die Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit fünf verschiedenen Befüllungszyklen dargestellt. Die Temperatur und der pH-Wert in der Anodenkammer wurden täglich mit einer SenTix® 980 Sonde (WTW) überprüft. Vor den Versuchsreihen wurde die MBZ bei 21°C inokuliert. Im Anschluss an die Inokulation wurde für den ersten Befüllungszyklus die Temperatur von 21°C auf 28°C erhöht. Infolge des Substratabbaus stieg die Leistung der MBZ umgehend an. Dabei wurde innerhalb von wenigen Stunden eine maximale Leistungsdichte von 300 mW/m<sup>3</sup> erzeugt. Anschließend konnte ein stetiger Abfall der Leistungsdichte beobachtet werden. Die CSB-Eliminationsrate lag am Ende des ersten Zyklus bei 83 Prozent.

Im Anschluss an den ersten Zyklus wurde die Temperatur für die nachfolgenden drei Zyklen von 28°C über 20°C auf 14°C herunter gekühlt. Obwohl die MBZ in allen drei Zyklen mit einem identischen Natriumacetat-Puffergemisch befüllt wurde und die CSB-Ausgangskonzentrationen ebenfalls zwischen 360 und 370 mg/l lagen, stellte sich für die drei Zyklen ein gänzlich anderer Leistungsverlauf ein. Die maximale Leistung während des zweiten Zyklus lag bei 135 mW/m<sup>3</sup>. Während der nachfolgenden Zyklen konnte die maximale Leistungsdichte der MBZ auf 200 mW/m<sup>3</sup> gesteigert werden. Die HRT der drei Zyklen bei einer Temperatur von 14°C lag zwischen vier und sechs Tagen. Die CSB-Eliminationsraten in den drei Zyklen betragen 82 bzw. 87 Prozent.

Nach Beendigung der drei Versuchsreihen (14°C) wurde die MBZ noch weiter heruntergekühlt. Während des letzten Zyklus wurde die Effektivität der MBZ bei einer Betriebstemperatur von 4 ±1°C in der Anodenkammer untersucht. Für die Befüllung wurde ebenfalls das gleiche Natriumacetat-Puffergemisch gewählt, das bereits in den vier vorangegangenen Zyklen untersucht wurde. Die CSB-Konzentration lag zu Beginn des Zyklus bei 360 mg/l. Der Vergleich mit den anderen Zyklen zeigt, dass der Substratabbau deutlich länger dauerte und die MBZ über einen längeren Zeitraum Leistung erzeugen konnte. Die maximale Leistungsdichte während des zehntägigen Substratabbaus (HRT) lag bei 130 mW/m<sup>3</sup>. Am Ende des letzten Zyklus konnte eine CSB-Eliminationsrate von 85 Prozent ermittelt werden.

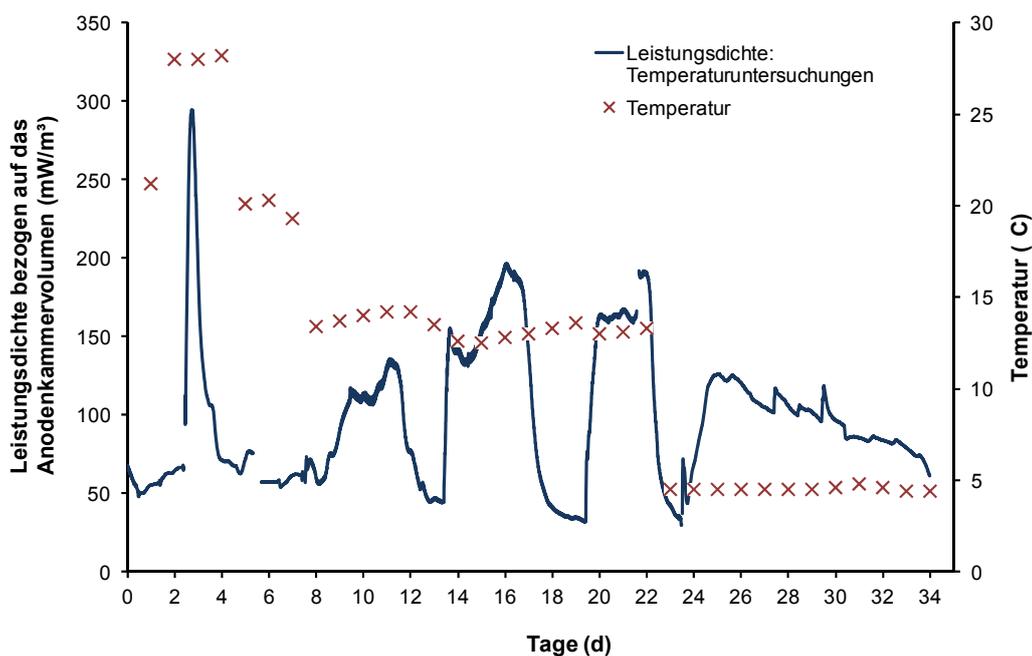


Abbildung 35: Einfluss von Temperaturschwankungen in einer Zweikammer-MBZ mit Graphitgranulat+Graphitfilz (Anode) und Kohlenstoffgewebe + Pt (Kathode).

**Fazit:**

Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine MBZ auch bei niedrigen Temperaturen (14°C) Leistung erzeugen kann. Erwartungsgemäß erfolgte der Substratabbau bei hohen Temperaturen deutlich schneller als bei niedrigen Temperaturen. Durch den schnellen Substratabbau (28°C) konnte über einen kurzen Zeitraum die höchste Leistung der kompletten Versuchsreihe (300 mW/m<sup>3</sup>) erzielt werden. Das Absenken der Betriebstemperatur auf 14°C hatte zur Folge, dass sich die Mikroorganismen während des ersten Zyklus an die veränderten äußeren Randbedingungen adaptieren mussten. Während die maximale Leistungsdichte des zweiten Zyklus noch bei 140 mW/m<sup>3</sup> lag, konnte sie während des dritten und vierten Zyklus um 30 Prozent auf 190 mW/m<sup>3</sup> gesteigert werden. Somit konnte bewiesen werden, dass der Betrieb einer MBZ bei abwassertypischen Temperaturen von 12-14 °C möglich ist.

Mit der dritten Temperatureinstellung wurde überprüft, ob mit einer MBZ auch bei extrem niedrigen Temperaturen Leistung erzeugt werden kann. Mit der MBZ konnte nachgewiesen werden, dass auch bei abwasseruntypischen Temperaturen von 4 ±1°C die Mikroorganismen in der Lage sind, aus dem eingesetzten Substrat noch Energie zu produzieren. Mit zehn Tagen dauerte der Substratabbau jedoch länger als bei den beiden anderen Temperatureinstellungen (1-5 Tage), und die maximale Leistungsdichte war auch deutlich geringer. Ob ein dauerhafter Betrieb der MBZ bei einer Temperatur von 4°C möglich ist, wurde mit der MBZ nicht weiter überprüft. Da dieser Temperaturbereich auch untypisch für kommunales Abwasser ist.

Diese Versuchsreihen sollten nur den Zusammenhang zwischen Substratabbau, Leistung und Temperatur verdeutlichen und belegen, dass die MBZ auch bei Temperaturen außerhalb der konstanten Laborbedingungen (20 bis 21°C) Leistung erzeugen. Weitere erweiterte Temperaturuntersuchungen sind in der zweiten Projektphase vorgesehen.

**4.8.2 Einfluss von pH-Werten**

Da in allen Versuchsreihen pH-Pufferlösungen zum Einsatz kamen, konnte der pH-Wert in den Anodenkammern im neutralen Bereich stabilisiert werden. In keiner Versuchsreihe konnte ein signifikanter pH-Wert Abfall beobachtet werden. Vor der MBZ-Demontage am Ende der Versuchsreihen wurden einige MBZ ausschließlich mit Abwasser befüllt. Hier konnte ebenfalls kein signifikantes Absinken des pH-Wertes erfasst werden. Die Tatsache ist zum einen auf die Grundpufferwirkung von Abwasser zurückzuführen, zum anderen lag es daran, dass die HRT in den MBZ sehr kurz war, um die pH-Werte zu verändern. Diese Tatsachen lassen den Rückschluss zu, dass es auch bei dem Betrieb der MBZ auf einer Kläranlage nicht zu signifikanten pH-Wert Absenkungen kommen wird.

### 4.8.3 Bedarfsorientiertes MSR-Konzept auf Basis einer kontinuierlichen Online-TOC-Messung

In den vorangegangenen Batch-Versuchsreihen wurden die Ein- und Zweikammer-MBZ bei einem Leistungsabfall auf annähernd null  $\text{mW/m}^3$  mit neuem Substrat befüllt. Im Hinblick auf eine Integration der MBZ-Technologie in den Abwasserreinigungsprozess ist ein reiner Batchbetrieb mit vollständiger Kohlenstoffelimination aus zwei Gründen ungeeignet. Zum einen wird der für die Denitrifikation erforderliche Kohlenstoff aus dem Abwasser entfernt, zum anderen treten Phasen auf, in denen die MBZ keine bzw. wenig Leistung erzeugt. Aus diesem Grund wurde ein MSR-Konzept erprobt (vgl. Kap.3.2.2), mit dem die Substratversorgung automatisiert werden konnte. Die Substratversorgung erfolgte anhand der eliminierten Kohlenstoffmenge, somit bestand die Möglichkeit, das MSR-Konzept sehr variabel zu gestalten. Da für den Labormaßstab keine CSB-Onlineanalytik angeboten wird, wurde die Kohlenstoffkonzentration über den Summenparameter TOC mit einem Online-TOC DIMATOC<sup>®</sup>200 (Dimatec Analystechnik GmbH) erfasst. Mit dem Messgerät wurden die aktuellen TOC-Konzentrationen gemessen und an das Prozessleitsystem übermittelt. Über das MSR-Konzept konnte ein optimales Verhältnis zwischen Kohlenstoffeliminationsrate und Leistungsdichte hergestellt werden.

#### Vorversuche zur Erprobung des MSR-Konzeptes für Ein- und Zweikammer-MBZ

Um Aussagen über die Art und Dauer der Kohlenstoffelimination treffen zu können, wurden in Vorversuchen die Kohlenstoffeliminationsraten für unterschiedliche Substrate in Ein- und Zweikammer-MBZ mit dem Online-TOC-Messgerät ermittelt. Im Einzelnen wurden in den beiden MBZ zwei verschiedene Abwasserzusammensetzungen sowie synth. Abwasser nach DIN EN ISO 11733 und Glucose untersucht.

Mithilfe des Online-TOC Messgerätes konnte der Abbauweg der untersuchten Substrate in den MBZ detailliert erfasst werden. In Abbildung 36 sind die Ergebnisse aus den Vorversuchen mit einer Zweikammer-MBZ dargestellt. Die Zweikammer-MBZ bestand aus einer Graphitfilzanode und einer Kohlenstoffgewebekathode mit Platinkatalysator. Die Anoden- und Kathodenkammer hatte jeweils ein Volumen von 250 ml. Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit der Einkammer-MBZ (700 ml) sind im Anhang A5 aufgeführt.

Anhand der Kohlenstoffelimination ist zu erkennen, dass für die zwei untersuchten Abwasserzusammensetzungen (rote und orangene Linie) und das synthetische Abwasser (grüne Linie) eine ähnliche Kohlenstoffelimination stattgefunden hat. Die drei Kurven verlaufen annähernd parallel und unterscheiden sich ausschließlich in der Abbaudauer. Die exponentiellen Regressionsgeraden belegen diese Einschätzung. Das Bestimmtheitsmaß  $R^2$  der drei Kurven liegt bei ca. 0,98.

Im Gegensatz zu den drei anderen Substraten stellte sich bei der Glucose (blaue Linie) ein anderer Abbauverlauf ein. Während für die drei Abwasserzusammensetzungen die TOC-Konzentration langsam exponentiell abnahm, wurde die Glucose sehr schnell abgebaut. Innerhalb von 22 Stunden wurde eine TOC-Fracht von 74 mg eliminiert. Während des gleichen Zeitraums wurden von den beiden Abwasserzusammensetzungen nur eine Fracht von 12 bzw. 25 mg eliminiert. Für Glucose konnte eine exponentielle Regressionsgerade mit einem Bestimmtheitsmaß  $R^2$  von 0,99 angegeben werden.

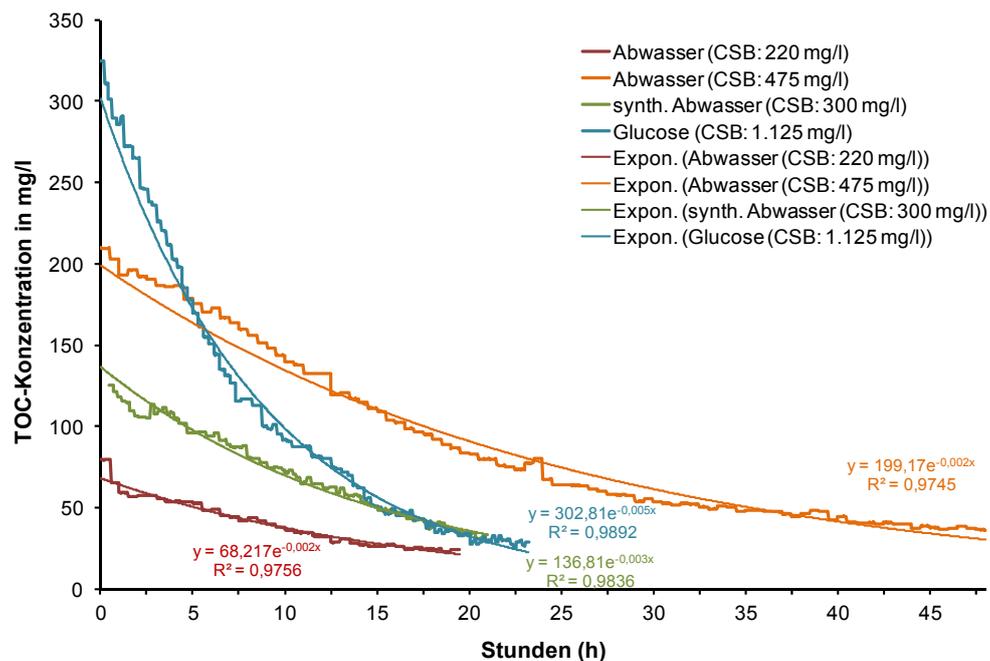


Abbildung 36: TOC-Elimination für verschiedene Substrate in einer Zweikammer-MBZ.

Um von den gemessenen TOC-Konzentrationen Rückschlüsse auf die CSB-Konzentrationen der Substrate zu schließen, wurde zu Beginn und am Ende eines jeden Zyklus die CSB-Konzentration im Labor bestimmt. Das ermittelte Verhältnis zwischen TOC und CSB ist in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: Verhältnis zwischen TOC- und CSB-Konzentrationen für verschiedene Substrate zu Beginn der Versuchsreihen (Zweikammer-MBZ).

Substrat	TOC-Konzentration in mg/l	CSB-Konzentration in mg/l	Verhältnis CSB/TOC
Abwasser	84	220	2,6
Abwasser	209	485	2,3
synth. Abwasser	125	300	2,4
Glucose	325	1125	3,4

Mithilfe der vorangegangenen Untersuchungen konnte eine erste Abschätzung erfolgen, wie bzw. über welchen Zeitraum die untersuchten Substrate in der MBZ abgebaut werden.

### Praktische Umsetzung des MSR-Konzeptes für Ein- und Zweikammer-MBZ

Da das MSR-Konzept für einen praxisnahen Einsatz konzipiert wurde, wurde in der nachfolgenden Versuchsreihe auf kommunales Abwasser zurückgegriffen. Um die Ergebnisse mit den übrigen Versuchsreihen vergleichen zu können, wurde auch hier dem Abwasser eine pH-Pufferlösung beigemischt. Somit hatte das eingesetzte Abwasser-Puffergemisch eine CSB-Konzentration von 220 mg/l.

Das MSR-Konzept wurde jeweils für eine Ein- und eine Zweikammer-MBZ bei unterschiedlichen Kohlenstoffeliminationsraten erprobt. Das eingesetzte Abwasser-Puffer-

Gemisch wurde bis zur Verwendung in einer Vorlage bei  $5 \pm 1^\circ\text{C}$  gekühlt. In den Versuchsreihen wurden insgesamt drei unterschiedliche Kohlenstoffeliminationsraten (10, 20 und 30 Prozent) untersucht. Die Ergebnisse aus den Versuchsreihen sind in Abbildung 37 dargestellt. Während der Versuchsreihen wurden beide MBZ-Konfigurationen bei jeder Neubefüllung komplett entleert und anschließend mit dem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung wieder befüllt. Die ersten beiden Befüllungen erfolgten bei einer vorgegebenen TOC-Eliminationsrate von 10 Prozent. Die Einkammer-MBZ konnte aus dem Substratangebot für ca. 12 Stunden eine annähernd konstante Leistungsdichte erzeugen. Die Leistungsdichte dieser Konfiguration lag zwischen und 480 und 530  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Die Zweikammer-MBZ konnte bei einer 10-prozentigen TOC-Eliminationsrate vier Stunden Leistung erzeugen. Die maximale Leistungsdichte lag in dieser MBZ bei 290  $\text{mW}/\text{m}^3$ .

Nach zwei Befüllungen mit TOC-Eliminationsraten von 10 Prozent wurde das MSR-Konzept verändert. Die Substratzugabe erfolgte hier erst bei einer TOC-Eliminationsrate von 20 Prozent. Erwartungsgemäß verlängerte sich die Dauer, in der die MBZ Leistung erzeugen konnte. Die Einkammer-MBZ erzeugte jeweils 18 Stunden eine Leistungsdichte zwischen 460 und 540  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Mit der Zweikammer-MBZ konnte sechs Stunden eine Leistungsdichte zwischen 270 und 300  $\text{mW}/\text{m}^3$  erzeugt werden.

Anschließend wurde noch eine dritte Einstellung des MSR-Konzeptes untersucht. Die automatische Substratversorgung erfolgte hier bei einer TOC-Eliminationsrate von 30 Prozent. Die Phasen, in denen mit den beiden MBZ Leistung erzeugt werden konnte, wurden verlängert. Die Einkammer-MBZ konnte für einen Tag eine annähernd konstante Leistung erzeugen. Bei der Zweikammer-MBZ verlängerte sich die HRT, in der die MBZ eine Leistung erzeugte, auf elf Stunden. Die maximalen Leistungen beider MBZ lagen auf einem ähnlichen Niveau wie bei den beiden vorangegangenen MSR-Einstellungen.

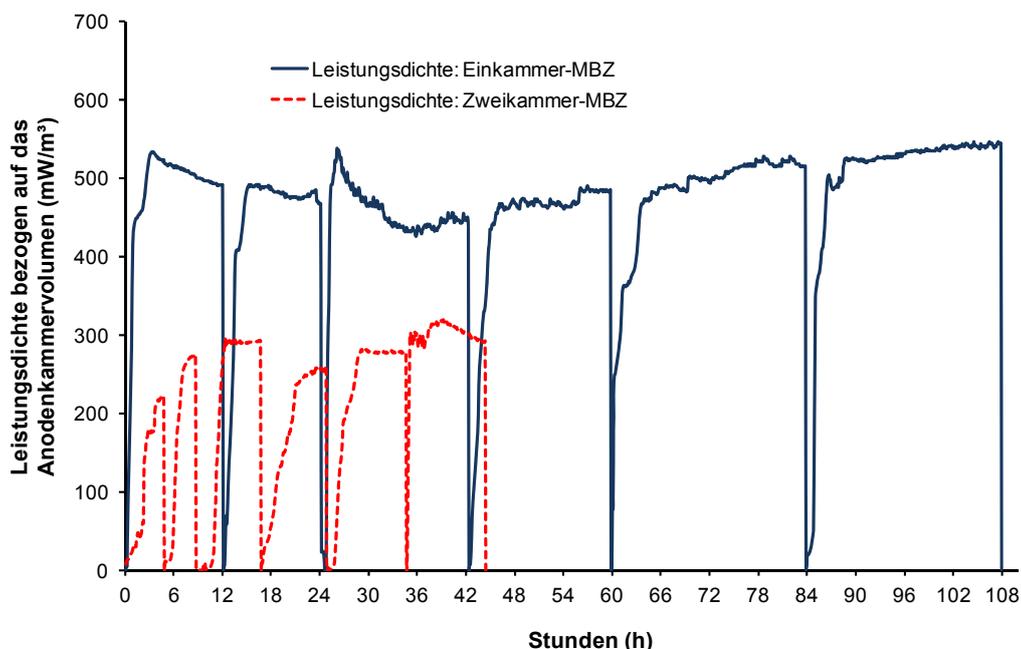


Abbildung 37: Leistungsdichten infolge einer automatischen Substratversorgung in einer Ein- und einer Zweikammer-MBZ.

**Fazit:**

Das untersuchte MSR-Konzept eignete sich sehr gut, um die Ein- und Zweikammer-MBZ automatisch mit Substrat zu versorgen. Mit Ausnahme der Zeiten, in denen die MBZ entleert und befüllt wurden, konnten die MBZ bei gleichbleibender Substratbelastung konstante Leistungen erzeugen. Bei einem Volumen von 250 ml in der Zweikammer-MBZ dauerten die Entnahme- und Befüllungsprozesse ca. 5 Minuten. Bei der Einkammer-MBZ (700 ml) dauerten beide Prozesse zusammen 30 Minuten. Eine schnellere Entnahme bzw. Befüllung war mit den eingesetzten Pumpen nicht möglich.

In einem weiteren Schritt (Phase 2) sollte die Entnahme- und Befüllungsdauer noch angepasst bzw. optimiert werden. Zusätzlich kann auch eine Teilbefüllung über das MSR-Konzept untersucht werden. Diese Form des MSR-Konzeptes würde sich gut für den Einsatz einer MBZ auf der Kläranlage eignen, da im Gegensatz zu den Batch- bzw. Fed-Batch-Befüllungen kaum Leerlaufzeiten auftreten, in denen die MBZ keine Leistung erzeugt.

#### 4.8.4 Variationen des Anodenkammervolumens bei gleichbleibender Anodenoberfläche

Mit dieser Versuchseinstellung wurde überprüft, inwieweit das Anodenkammervolumen Einfluss auf die maximalen Leistungsdichten der MBZ hat. Für die Versuchsreihe wurde eine Einkammer-MBZ mit einer 8,0 cm x 8,0 cm großen Graphitfilzanode und einer 9,5 cm x 9,5 cm großen Kohlenstoffgewebekathode mit Platinbeladung (10 Gew.%) ausgewählt. Das Volumen der MBZ wurde mit jeder Neubefüllung um 100 ml verkleinert. Die Temperatur im Versuchszeitraum lag bei  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Die MBZ wurde während der Versuchsreihe insgesamt sechs Mal mit einem Gemisch aus Abwasser und pH-Pufferlösung befüllt. Um die CSB-Konzentration auch bei verringertem Volumen konstant zu halten, wurden die Abwasser und pH-Puffermengen im selben Verhältnis verringert. Durch die Verkleinerung des Anodenkammervolumens bei gleichbleibender CSB-Konzentration verringerte sich mit jedem Zyklus die CSB-Fracht. In Tabelle 16 sind die Anodenkammervolumina sowie die CSB-Konzentrationen (Start, Ende) angegeben. Zusätzlich sind in der Tabelle die Flächen- und die Raumbelastungen für die unterschiedlichen Anodenkammervolumina aufgelistet.

Tabelle 16: Ergebnisse aus der Versuchsreihe einer Einkammer-MBZ mit veränderten Anodenkammervolumen.

Anodenkammervolumen in ml	CSB-Konzentration Start	CSB-Konzentration Ende	HRT in Stunden	Flächen- Belastung in $\text{g}_{\text{CSB}}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$	Raum- Belastung in $\text{g}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$
800	285	50	83	8,5	67,7
700	285	47	78	8,5	69,0
600	285	60	72	6,5	79,1
500	285	54	60	7,2	92,1
400	285	49	56	6,1	97,3
300	285	39	43	6,4	136,9

In Abbildung 38 sind die Leistungsdichten aus der Versuchsreihe dargestellt. Insgesamt wurde die Anodenkammer der Einkammer-MBZ sechs Mal mit einem Abwasser-Puffergemisch (CSB-Konzentration: 285 mg/l) befüllt. Anhand der sechs Leistungsdichten fällt auf, umso kleiner das Volumen bei gleichbleibender Anodenfläche war, desto mehr Leistung konnte die MBZ erzeugen.

Während bei den ersten beiden Befüllungen (800 und 700 ml) noch ein ähnlicher Leistungsverlauf zu beobachten war, änderten sich die aus Substratabbau resultierenden Leistungsdichten in den nachfolgenden vier Zyklen gänzlich. Das Substrat in den ersten beiden Zyklen wurde über einen ähnlichen Zeitraum in elektrische Leistung umgewandelt. Die MBZ erzeugte über einen Zeitraum von 78 bzw. 83 Stunden eine annähernd konstante Leistung. Anschließend nahm die Leistungsdichte ab. Die maximalen Leistungsdichten lagen in der 800 ml-MBZ zwischen 350 und 620  $\text{mW}/\text{m}^3$ . Die 700 ml-MBZ konnte Leistungen zwischen 450 und 600  $\text{mW}/\text{m}^3$  erzeugen.

Während des dritten Zyklus (600 ml) konnte ein deutlicher Leistungsanstieg in der MBZ beobachtet werden. Verglichen mit den maximalen Leistungsdichten der vorangegangenen zwei Zyklen konnte diese auf max.  $1.000 \text{ mW/m}^3$  gesteigert werden. Die Zeit, in der die MBZ Leistung erzeugen konnte, verkürzte sich auf 72 Stunden.

Durch die Verringerung des Anodenkammervolumens auf 500 bzw. 400 ml konnte die maximale Leistungsdichte nochmals gesteigert werden. Die Leistungsdichten und die Eliminationsdauern, die aus dem Substratabbau der beiden Zyklen hervorgingen, ähneln sehr. Die durchschnittlichen Leistungen der MBZ mit 400 ml Anodenkammervolumen lagen in einigen Phasen zwischen  $100$  bis  $150 \text{ mW/m}^3$  höher als die der MBZ mit 500 ml Anodenkammervolumen. In beiden MBZ wurde das Substrat über einen Zeitraum von 56 bzw. 60 Stunden abgebaut.

Für den letzten Zyklus wurde das Anodenkammervolumen auf 300 ml verkleinert. Durch die Verringerung des Volumens konnte die Leistung der MBZ weiter gesteigert werden. Im Anschluss an die Neubefüllung stieg die Leistung der MBZ kontinuierlich an und nach 20 Stunden stellte sich ein konstanter Leistungsverlauf ( $1.250 \text{ mW/m}^3$ ) ein. Nach 30 Stunden stieg die Leistung der MBZ noch einmal deutlich an. Das Maximum in diesem Zyklus lag bei  $1.720 \text{ mW/m}^3$ . Nach insgesamt 43 Stunden fiel die Leistungsdichte rapide ab.

Die CSB-Eliminationsraten in allen sechs Zyklen lagen zwischen 80 und 87 Prozent.

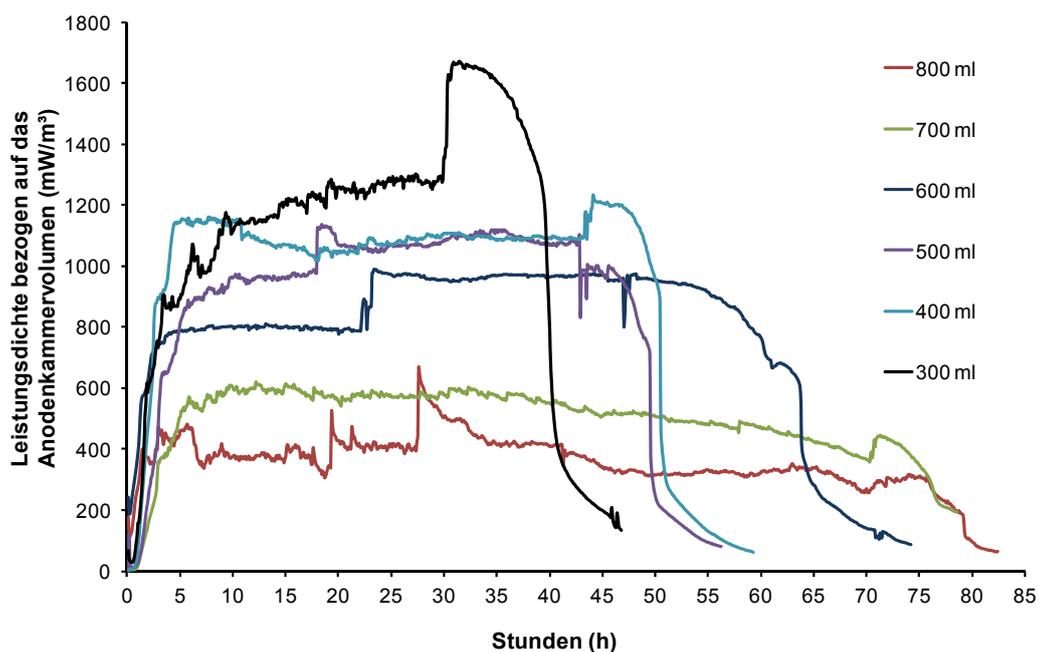


Abbildung 38: Leistungsdichten für unterschiedliche Anodenkammervolumina bei gleichbleibender Anodenoberfläche.

**Fazit:**

Anhand der Versuchsreihe konnte gezeigt werden, dass sich die Leistung einer MBZ durch eine Variation des Anodenkammervolumens bei gleichbleibender Anodenoberfläche deutlich steigern lässt. Bei einer gleichbleibenden CSB-Konzentration des Abwasser-Puffergemisches konnte die Leistungsdichte einer MBZ mit einer 800 ml großen Anodenkammer von durchschnittlich  $450 \text{ mW/m}^3$  auf maximal  $1.720 \text{ mW/m}^3$  (300 ml) gesteigert werden. Die HRT verkürzte sich ebenfalls von 83 auf 43 Stunden.

Diese Versuchsreihen dienten dazu, den Einfluss zwischen Anodenoberfläche und Anodenkammervolumen zu ermitteln. Weitere Untersuchungen zu dieser Thematik sind in den Optimierungsversuchsreihen in Phase 2 vorgesehen.

**4.8.5 Biofilmbildung auf der Kathode in einer Einkammer-Glas-MBZ**

Um die Effektivität der eingesetzten Materialien in einer MBZ über einen längeren Versuchszeitraum zu beurteilen, wurde mit einer Einkammer-Glas-MBZ eine Langzeitstudie durchgeführt. Die Einkammer-MBZ wurde mit einer Graphitgranulatanode und einer Kohlenstoffgewebekathode ausgestattet. Auf den Einsatz einer Membran wurde verzichtet. Anhand des Versuchsaufbaus sollte beobachtet werden, ob sich auch auf der Kathodenoberfläche ein Biofilm ausbildet und inwieweit dieser die Leistung der MBZ beeinflusst.

In Abbildung 39 ist die Leistungsdichte, die mit der Einkammer-MBZ erzeugt wurde, über einen Zeitraum von 55 Tagen dargestellt. Der gesamte Versuchszeitraum setzt sich aus insgesamt elf einzelnen Befüllungszyklen zusammen. Die Einkammer-MBZ wurde zu Beginn der Versuchsreihe mit Abwasser und pH-Pufferlösung aufgefüllt. Die CSB-Konzentration lag bei  $500 \text{ mg/l}$ . Unabhängig davon, ob ein Leistungsabfall zu beobachten war, wurden jeweils nach fünf Tagen 100 ml des Anodenkammervolumens entnommen und durch die gleiche Menge Abwasser-Pufferlösung ersetzt.

Obwohl in der Anodenkammer immer eine ausreichende Menge Kohlenstoff zur Verfügung stand ( $\text{CSB} > 250 \text{ mg/l}$ ) konnte ein kontinuierlicher Abfall der Leistungsdichte beobachtet werden. Zu Beginn der Versuchsreihe lag die Leistungsdichte bei  $89 \text{ mW/m}^3$ . Bis zum 55. Tag nahm diese kontinuierlich ab. Am Ende der Versuchsreihe lag die Leistungsdichte nur noch bei  $15 \text{ mW/m}^3$ . Zusätzlich nahm auch die CSB-Eliminationsrate kontinuierlich von 50 auf 10 Prozent ab. Daraufhin wurde die Versuchsreihe beendet und die einzelnen Komponenten der Einkammer-MBZ zur Untersuchung demontiert. Durch ausreichende pH-Pufferlösung wurde der pH-Wert in der Anodenkammer bei ca. 7 stabilisiert, daher gab es keine signifikanten Änderungen des pH-Wertes in der Anodenkammer.

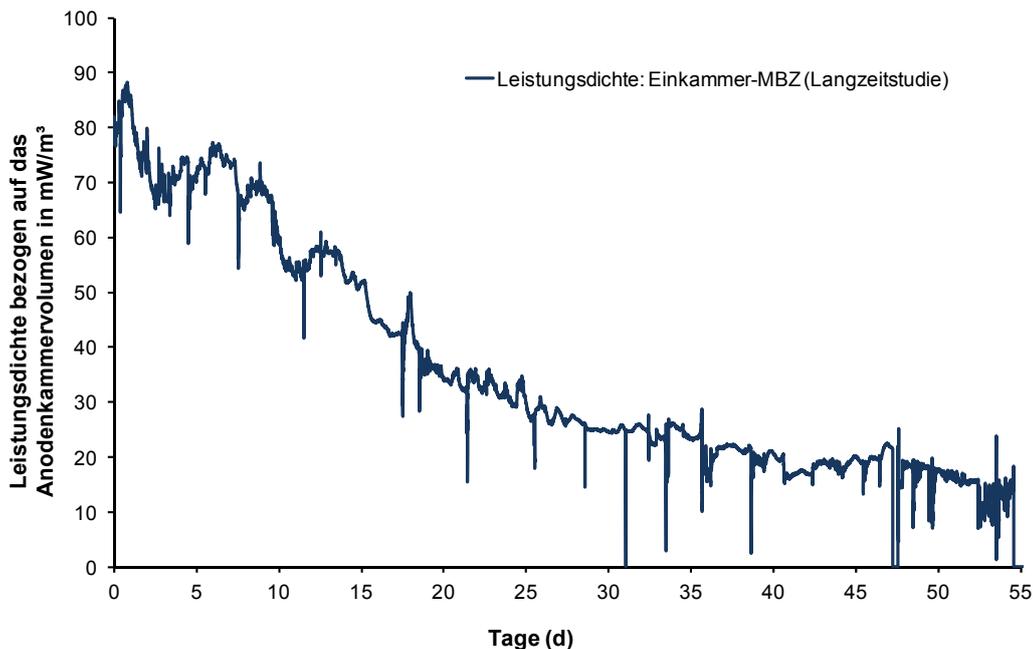


Abbildung 39: Leistungsdichte während einer Langzeitstudie mit einer Einkammer-Glas-MBZ mit Graphitgranulatanode und Kohlenstoffgewebekathode.

Nach Demontage der Einkammer-MBZ konnte auf der eingesetzten Kohlenstoffgewebekathode ein deutlicher Biofilm nachgewiesen werden. In Abbildung 40 ist auf zwei Bildern der Biofilm deutlich zu erkennen. Während der 55 Tage hatte sich ein etwa 2 mm dicker Biofilm ausgebildet. Da keine weiteren Untersuchungen mit dieser Konfiguration geplant waren, wurde die Kathode getrocknet und anschließend unter einem Rasterelektrodenmikroskop betrachtet. In der Aufnahme sind die Schnittkante und die gewebte Struktur der Kathode deutlich zu erkennen. Im unteren Bildabschnitt ist der eingetrocknete Biofilm sichtbar.



Abbildung 40: Ansichten des Biofilms auf der Kathodenoberfläche der Einkammer-Glas-MBZ.

Durch den dicken Biofilm auf der Kathodenoberfläche wurde der Protonentransport zur Kathode limitiert und letztendlich die chemische Dreiphasenreaktion an der Kathode ( $O_2 + H^+ + e^-$ ) behindert bzw. eingeschränkt.

#### Fazit:

Bei längeren Betriebsdauern sollte die Kathodenoberfläche regelmäßig kontrolliert werden und bei Bedarf einer Reinigung mit (destilliertem) Wasser unterzogen werden. Wie oft die Kathode gereinigt werden kann, ohne dass sich einzelne Partikel von der Kathode ablösen,

sen und somit die elektrische Leistung der MBZ negativ beeinflussen, wurde nicht weiter untersucht. Diese Art der Untersuchungen ist erst für die Langzeitstudie auf der Kläranlage in Phase 2 vorgesehen.

#### 4.8.6 Biofilmbildung auf der Membran

In einigen MBZ-Konfigurationen wurde eine PEM eingesetzt, um die Anode und die Kathode voneinander zu trennen. Im Anschluss an die einzelnen Versuchsreihen wurden die verwendeten Membranen gegen neue ausgetauscht. Abbildung 41 zeigt drei Bilder von eingesetzten Membranen. Es sind deutliche Verfärbungen der Membranoberfläche zu erkennen. Die Membranen waren über einen Zeitraum von vier Wochen in einer Einkammer- und einer Zweikammer-MBZ eingebaut. Am Ende der Versuchsreihen hatten sich auf den Membranoberflächen dünne Biofilme ausgebildet, diese verursachten hellbraune Verfärbungen (Abbildung 41 a). Die Biofilme konnten durch eine Reinigung mit destilliertem Wasser größtenteils entfernt werden (Abbildung 41 b), die Verfärbung der Membran konnte mit diesem Vorgang jedoch nicht komplett rückgängig gemacht werden. Während der relativ kurzen Versuchsreihen konnten keine Beeinträchtigungen durch den Biofilm ermittelt werden. Die MBZ erzeugten am Ende der Versuchsreihen ähnliche Leistungsdichten wie zu Beginn.

In Abbildung 41 c ist eine Membran aus einer Zweikammer-MBZ (Versuchszeitraum fünf Wochen) dargestellt. Auf der Membranoberfläche sind ähnliche Verfärbungen zu erkennen. In der MBZ konnten während der Versuchsreihe keine Leistungsverluste beobachtet werden. Die Verfärbung bzw. die Biofilmbildung auf der Membranoberfläche wird als Biofouling bezeichnet.

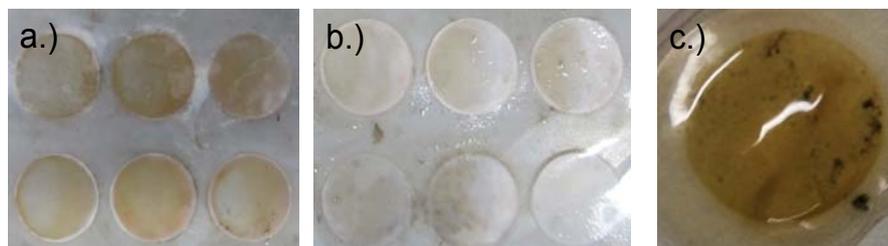


Abbildung 41: a) Biofilmbildung auf einer Membran (Einkammer-MBZ). b) Membran nach Reinigung (Einkammer-MBZ). c) Biofilmbildung auf einer Membran (Zweikammer-MBZ).

#### Fazit:

Wie bereits im vorangegangenen Kapitel angeregt, sollte auch die Protonenaustauschmembran in regelmäßigen Abständen kontrolliert und bei Bedarf einer Reinigung mit Wasser unterzogen werden. Bei zu starker Verschmutzung und Leistungsverlusten sollte die Membran erneuert werden.

#### 4.8.7 Mikrobiologische Zusammensetzung der Biofilme

Nach Beendigung der Versuchsreihen wurden von einigen Anodenmaterialien Biofilmanalysen bei der Vermicon AG (München, Deutschland) durchgeführt. Mithilfe der Analysen konnte nachgewiesen werden, welche Mikroorganismen in der Anodenkammer für die Stromproduktion verantwortlich waren. Da es sich bei den Analysen um ein speziell angepasstes Nachweisverfahren handelte, lagen die Analysekosten der einzelnen Proben sehr hoch. Aus diesem Grund wurde nicht in jeder Versuchsreihe eine Biofilmanalyse durchgeführt. Insgesamt wurde von allen untersuchten Anodenmaterialien jeweils eine Probe entnommen und die Zusammensetzung der Biofilme bestimmt. Ein Nachweis der einzelnen Gattung *Geobacter* konnte nicht erfolgen, da für diese Gattung keine VIT<sup>®</sup>-Gensonde vorlag. Es konnten lediglich die metallreduzierenden *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* Klassen nachgewiesen werden. Zusätzlich sollte, falls in den Biofilmprouben vorhanden, die Gattung *Shewanella* mit einer spezifischen Gensonde erfasst werden. Der spezifische Anteil, der Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* sowie der Gattung *Shewanella* an der lebenden Gesamtbakterienpopulation konnte durch den Einsatz einer Gensonde für alle Mikroorganismen bestimmt werden.

Das Prinzip der VIT<sup>®</sup>-Gensondentechnologie basiert darauf, dass fluoreszenzmarkierte Gensonden in die morphologisch intakten Zellen eindringen und diese anschließend fest an ihre spezifischen Zielstellen innerhalb der Zellen binden. Eine Identifizierung und Quantifizierung findet nach Anregung des an die Gensonden gekoppelten Fluoreszenzfarbstoffes unter dem Fluoreszenzmikroskop statt. Diese molekularbiologische Analyse-methode ermöglicht es, Mikroorganismen spezifisch, individuell und kultivierungsunabhängig in der Biofilmproube zu visualisieren, zu identifizieren und zu quantifizieren. Der große Vorteil der Methode liegt dabei darin, dass die Identifizierung auf dem Nachweis der Erbsubstanz beruht und damit nicht von phänotypischen Merkmalen abhängt, die gerade bei vielen Bakterien sehr variabel sein können. Es lassen sich damit mikrobielle Charakteristika von Biofilmen sowie Populationsveränderungen sehr exakt analysieren.

In Tabelle 17 sind für die untersuchten Anodenmaterialien die Anteile der Mikroorganismenpopulation an der vitalen Gesamtpopulation in Prozent dargestellt.

Tabelle 17: Anteile der *Gamma*-, *Deltaproteobacteria* und *Shewanella* Mikroorganismen bezogen auf die lebende Gesamtpopulation unterschiedlicher Biofilmprouben.

Probe	MBZ-Konfiguration	Anteile der Mikroorganismenpopulation an der vitalen Gesamtpopulation in Prozent		
		<i>Gamma</i> - <i>proteobacteria</i>	<i>Delta</i> - <i>proteobacteria</i>	Gattung <i>Shewanella</i>
1	Zweikammer (A: G.-Stäbe)	12	40	wurden in keiner Biofilmproube nachgewiesen
2	Zweikammer (A: G.-Filz)	15	45	
3	Einkammer (A: K.-Papier)	18	52	
4	Röhren-MBZ (A: G.-Filz)	5	20	
5	Zweikammer (A: G.-Granulat)	80	1	

Die Zusammensetzungen der fünf Biofilmproben wiesen zum Teil große Unterschiede auf. Bezogen auf die lebende Gesamtpopulation der Biofilme lag der Anteil der *Gamma*- und *Deltaproteobacteria*, bis auf eine Ausnahme, zwischen 52 und 81 Prozent. In der 4. Probe konnten kaum Mikroorganismen der beiden Klassen nachgewiesen werden (25 Prozent). Die Biofilmprobe stammte von einer Graphitfilzanode aus einer Röhren-MBZ. Die doch sehr unterschiedliche Zusammensetzung des Biofilms ist möglicherweise auf die MBZ-Konfiguration zurückzuführen. Im Gegensatz zu den anderen MBZ-Konfigurationen lagen bei den Röhren keine strikten anaeroben Verhältnisse vor. Konstruktionsbedingt lief das Abwasser immer an der Außenseite der Kathode hinunter, so dass es mit Luftsauerstoff in Kontakt geriet. Dadurch, dass das Abwasser nicht nur einmal die Anodenkammer der MBZ passierte, sondern über die interne Rezirkulation mehrfach, konnte auch Luftsauerstoff in die Anodenkammer eingetragen werden. Somit konnten sich auch weitere fakultativ anaerobe Mikroorganismen auf der Anode vermehren. Die maximalen Leistungen der Röhren-MBZ lagen vor der Probenentnahme auf einem sehr niedrigen Niveau (40 mW/m<sup>3</sup>).

Die übrigen vier Proben stammten aus Ein- bzw. Zweikammer-MBZ, bei denen in den Anodenkammern kontinuierlich anaerobe Milieubedingungen vorherrschten. Mit Ausnahme der Probe 5 wurden in den übrigen Proben deutlich mehr *Delta*- als *Gamma*-*proteobacteria* nachgewiesen. Während in den Biofilmproben 1, 2 und 3 das Verhältnis zwischen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* bei ca. 1:3 lag, konnte in Probe 5 ein Verhältnis von 80:1 nachgewiesen werden.

In keiner der fünf untersuchten Proben konnten Mikroorganismen der Gattung *Shewanella* nachgewiesen werden, wohl aber Mikroorganismen der Klasse *Gammaproteobacteria*. Offensichtlich sind in diesen Proben andere Mikroorganismen aus der gleichen Klasse wie der *Shewanella* in Kombination mit den *Deltaproteobacteria* für die biochemischen Prozesse verantwortlich.

Mithilfe des Farbstoffes konnten unter dem Fluoreszenzmikroskop die einzelnen Mikroorganismen dargestellt werden. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen Biofilmzusammensetzungen von Probe 1 (Abbildung 42) und 5 (Abbildung 43). Die Aufnahmen zeigen jeweils identische Bildausschnitte unter dem Fluoreszenzmikroskop. In Bild A ist eine Phasenkontrastaufnahme, in Bild B alle lebenden Mikroorganismen und in Bild C die *Deltaproteobacteria* bei 1.000-facher Vergrößerung dargestellt.

Bei der Betrachtung der Bilder fällt auf, dass sich die Biofilme der beiden Proben deutlich unterschieden. Die lebende Biomasse des Biofilms setzte sich in Probe 1 zu 40 Prozent aus der Klasse *Deltaproteobacteria* zusammen. In Probe 5 konnte nur ein Prozent der Klasse nachgewiesen werden. Während in Probe 1 (Abbildung 42 B) mehr kleine Mikroorganismen identifiziert werden konnten, wurden in Probe 5 (Abbildung 43 B) deutlich mehrere größere fadenförmige Mikroorganismen nachgewiesen.

Die Aufnahmen von weiteren Biofilmzusammensetzungen sind im Anhang A6 dargestellt.

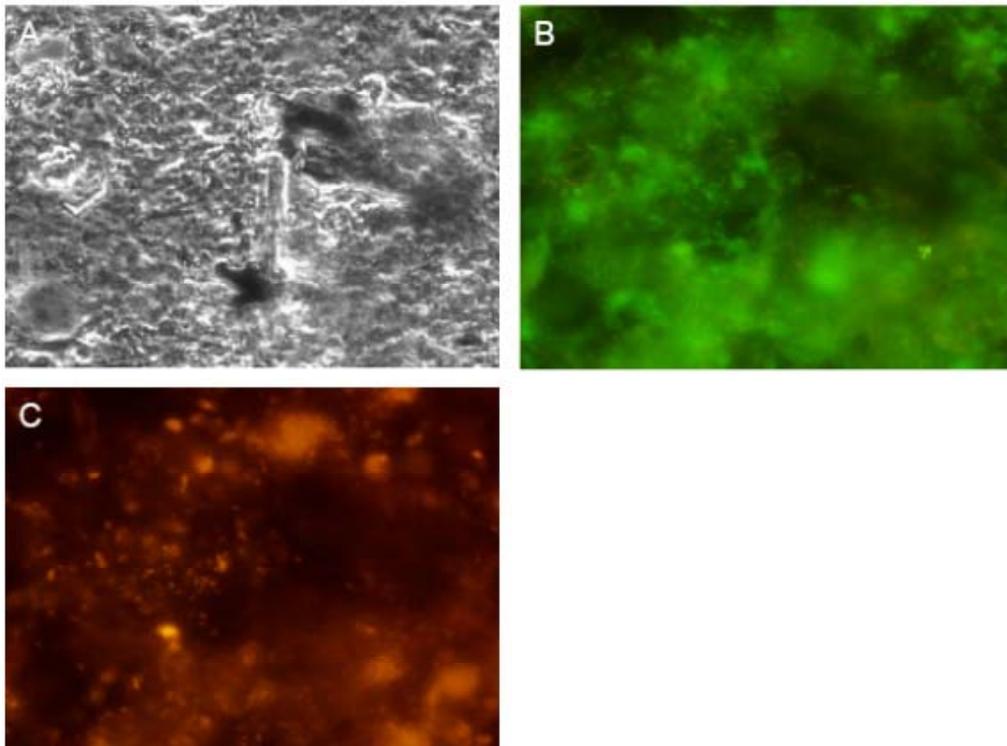


Abbildung 42: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitstabanode analysiert mittels VIT<sup>®</sup>-Gensondentechnologie (Probe 1).

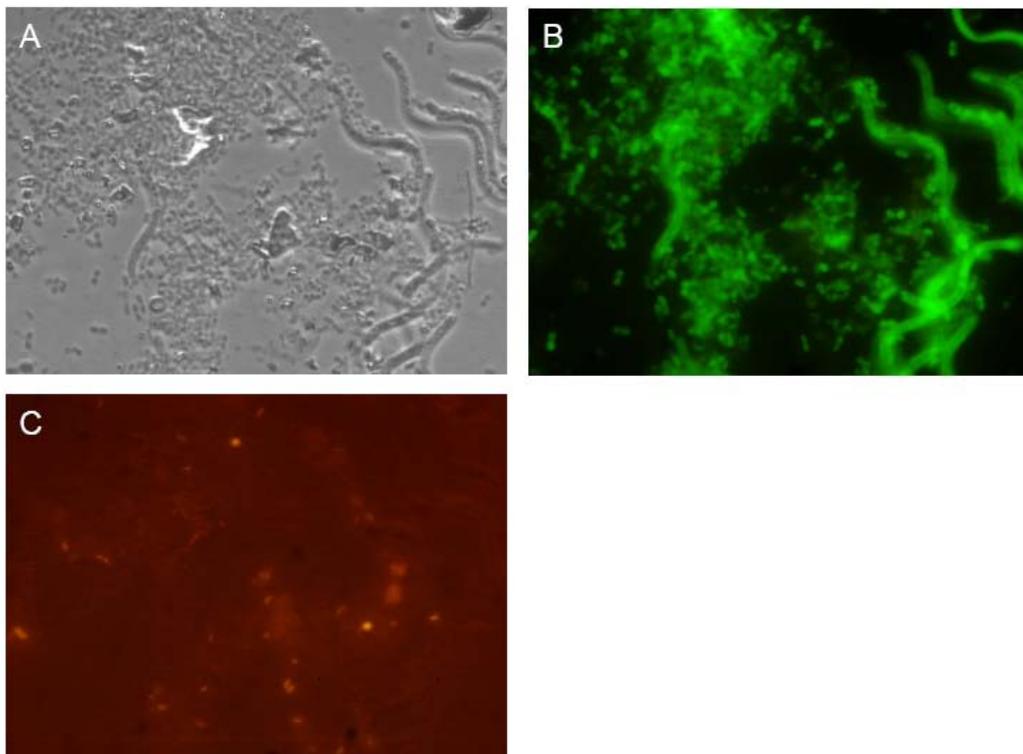


Abbildung 43: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitgranulatanode analysiert mittels VIT<sup>®</sup>-Gensondentechnologie (Probe 5).

**Fazit:**

Bei den Biofilmanalysen handelt es sich jeweils um Stichproben. In den untersuchten Proben wurden die Mikroorganismen nachgewiesen, die für die biochemischen Prozesse in den MBZ verantwortlich sind. Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass ein großer Teil der lebenden Biomasse auf den Anodenoberflächen zu den Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* zählen. Je nach Einsatzort konnte der Biofilm auch eine große Anzahl von weiteren Mikroorganismen aufweisen (Röhren-MBZ). Die Oberflächenbeschaffenheit der Anodenmaterialien hatte keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Biofilms. Dieses ist darauf zurückzuführen, dass die Biofilmprouben am Ende der jeweiligen Versuchsreihen genommen wurden und sich während der Versuchsreihen ausreichend Mikroorganismen sowohl auf glatten als auch auf rauen Anodenmaterialien ansiedeln konnten.

Da die Biofilmbildung ein stetiger Prozess ist, könnten in Phase 2 weitere Biofilmanalysen Aufschluss darüber geben, wie sich der Biofilm über einen längeren Versuchszeitraum von mehreren Monaten entwickelt.

**4.8.8 Widerstandsuntersuchungen (Polarisation)**

Um den optimalen externen Widerstand einer MBZ-Konfiguration zu ermitteln, wurde nach der Inokulation und der Biofilmbildung der Widerstand über eine Widerstandsdekade mehrfach variiert. Nachdem die MBZ-Konfiguration über mehrere Stunden eine konstante Leistung erzeugte, wurde der Widerstand verändert. Durch den Zusammenhang zwischen gemessener Stromstärke und gemessener Spannung konnte der optimale Widerstand und die damit verbundene maximale Leistungsdichte der MBZ ermittelt werden. In einigen Versuchsreihen wurden diese Untersuchungen mit einem Potentiostaten (SP-150, Fa. Bio-Logic, Frankreich) überwacht. Durch die Widerstandsänderung wurde das Verhältnis zwischen Spannung und Stromstärke verändert. Dieser Zusammenhang lässt sich über Polarisationskurven grafisch darstellen. Für jeden vorgegebenen Widerstand wird das Verhältnis zwischen Leistungsdichte und Stromstärke ermittelt. In Abbildung 44 ist exemplarisch eine Polarisationskurve für eine Einkammer-MBZ ohne Membran dargestellt. Die einzelnen Datenpunkte resultieren aus den vorab eingestellten Widerständen und beschreiben das Verhältnis zwischen Stromstärke und Leistungsdichte. In dieser Versuchsreihe wurden Widerstände zwischen 1.500 und 20  $\Omega$  untersucht. Die maximale Leistungsdichte der MBZ wurde mit einem Widerstand von 200  $\Omega$  erzielt (Maximum). Hohe Widerstände verursachten eine geringe Leistung und eine geringe Stromstärke. Durch eine Verringerung des Widerstandes um jeweils 100  $\Omega$  konnte die Leistungsdichte gesteigert werden. In dieser MBZ-Konfiguration lag der optimale Widerstand bei 200  $\Omega$ . Eine weitere Reduktion des Widerstandes hatte zur Folge, dass die Leistungsdichte wieder abnahm.

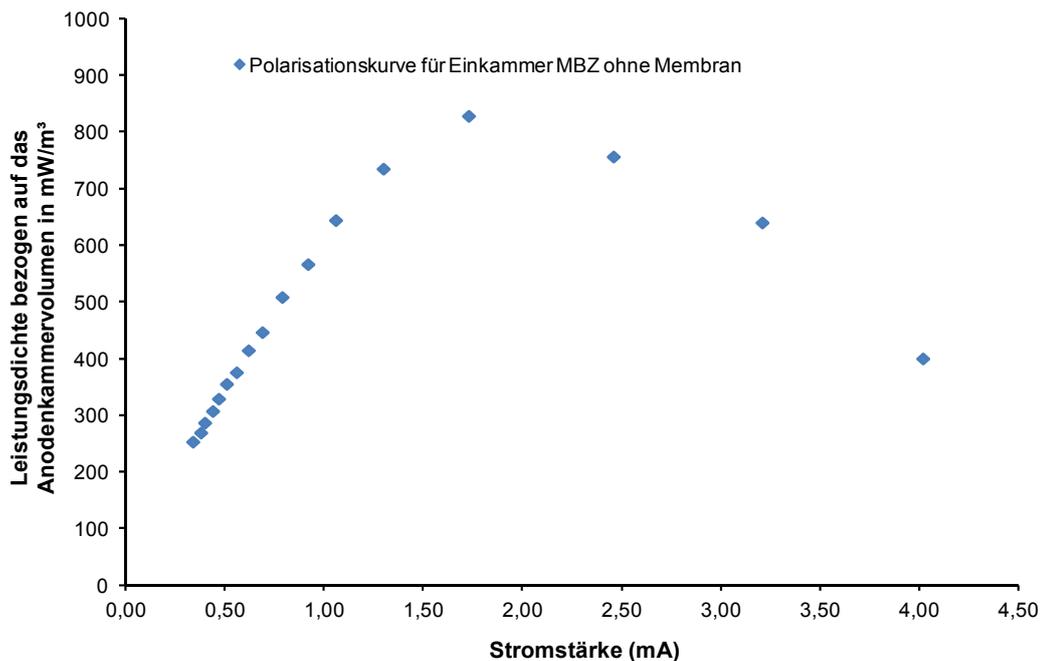


Abbildung 44: Polarisationskurve für eine Einkammer-MBZ mit Graphitfilzanode und eine Kohlenstoffgewebekathode ohne Membran.

In Tabelle 18 sind die externen Widerstände, die anhand von Polarisationsversuchen für die Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ ermittelt wurden, aufgelistet. Neben den verwendeten Elektrodenmaterialien wird der externe Widerstand maßgeblich davon beeinflusst, ob in der MBZ-Konfiguration eine Membran eingesetzt wurde oder nicht. Für MBZ-Konfigurationen ohne Membran ließen sich deutlich niedrigere Widerstände bestimmen. In den Zweikammer-MBZ konnte konfigurationsbedingt nicht auf eine Membran verzichtet werden.

Tabelle 18: Optimale externe Widerstände für die untersuchten MBZ-Konfigurationen mit und ohne Membran.

<b>MBZ-Konfiguration</b>	<b>Widerstand (ohne Membran)</b>	<b>Widerstand (mit Membran)</b>
Einkammer	100 - 300	1.000 - 3.000
Zweikammer	-	750 - 1.500
Röhre	500	900 - 1.600

#### 4.9 Eingliederung der MBZ-Technik in den Abwasserreinigungsprozess

Mit MBZ lassen sich bestehende Kläranlagen (Belebungsverfahren) erweitern. Die MBZ sind in der Lage, CSB-Frachten zu eliminieren und energetisch zu verwerten. Um die MBZ auch bei schwankenden Belastungen (Spitzenbelastungen bzw. Nachtzufluss) effektiv betreiben zu können, ist ein MSR-Konzept erforderlich. Nachfolgend werden mit mathematischen Modellrechnungen die Auswirkungen des Einsatzes einer MBZ auf den sonstigen kommunalen Abwasserreinigungsprozess eingeschätzt.

In Abbildung 45 ist ein Fließschema einer kommunalen Kläranlage (KA) mit integrierter MBZ und anaerober Schlammstabilisierung dargestellt. Die MBZ wurde in den Modellrechnungen für eine Teilstrombehandlung ausgelegt und zwischen dem Vorklärbecken und dem Belebungsbecken platziert. Die Auswirkungen auf den weiteren Abwasserreinigungsprozess und der Energiegewinn wurden für drei unterschiedliche Szenarien ermittelt. In den Szenarien wurde der Volumenstrom, mit dem die MBZ beschickt wurde, variiert. Die MBZ wurde jeweils mit 10, 20 und 30 Prozent des Ablaufvolumenstroms der Vorklärung beschickt. Die CSB-Elimination in der MBZ wurde zu 50 Prozent des zugeführten gelösten CSB angesetzt. In den Laborstudien erzeugten die meisten MBZ bei CSB-Eliminationsraten von 50 Prozent noch konstante Leistungen. Leistungsverluste traten erst bei Eliminationsraten von über 60 Prozent auf.

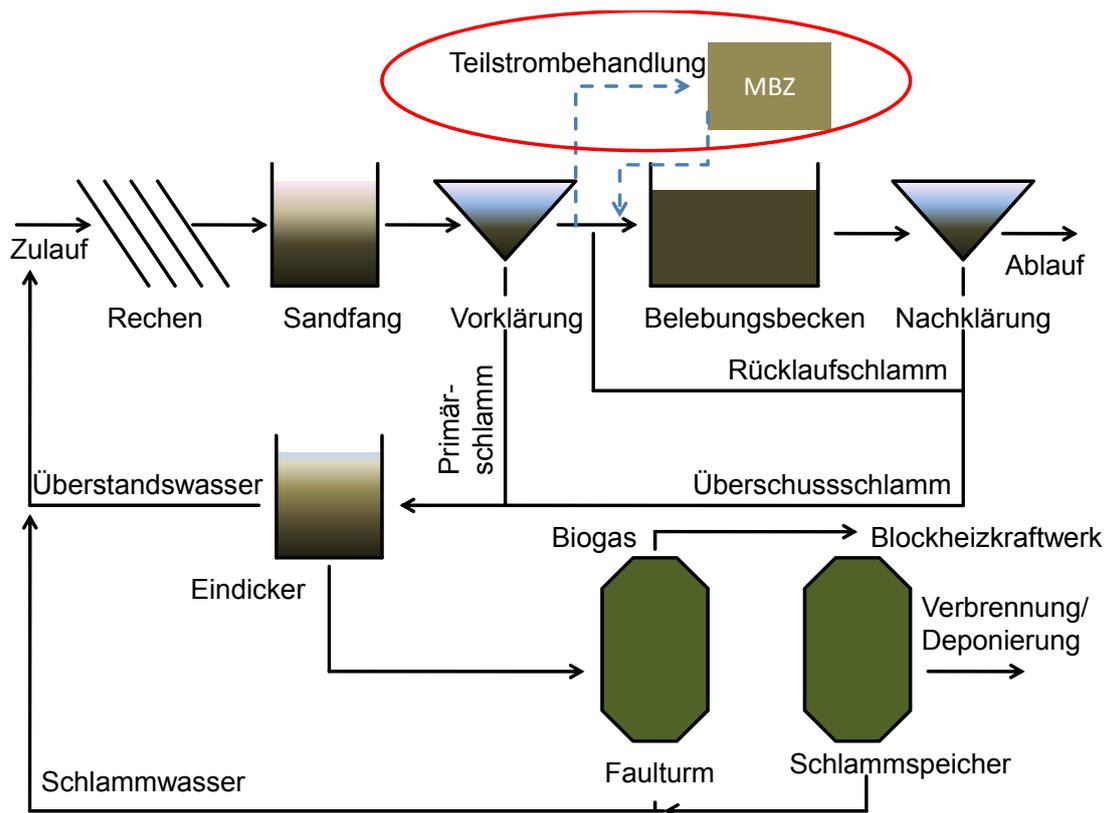


Abbildung 45: Fließschema einer kommunalen Kläranlage, mit einer MBZ zur Teilstrombehandlung im Ablauf der Vorklärung.

Bei der Modellkläranlage handelte es sich um eine kommunale KA mit einer Anschlussgröße von 50.000 Einwohnerwerten und einem Trockenwetterzufluss von 10.000 m<sup>3</sup>/d. Die weitere Bilanzierung erfolgte auf Grundlage der nachfolgenden Parameter:

CSB-Frachten:	CSB-Fracht im Zulauf der KA: 120 g <sub>CSB</sub> /(EW·d)
	CSB-Fracht Ablauf Vorklärung: 92,6 g <sub>CSB</sub> /(EW·d)
Aufenthaltsdauer Vorklärung:	0,6 Stunden
Schlammalter:	15 Tage
Temperatur im BB:	20°C
MBZ:	Teilstrom: 10, 20, 30 % (Ablauf Vorklärung)
	CSB-Eliminationsrate in der MBZ: 50 % des CSB <sub>fit</sub>

Um das energetische Einsparpotenzial durch die MBZ im Modell zu bestimmen, wurden die in den Laborstudien ermittelten maximalen Leistungen für die Berechnung herangezogen. Die höchste Leistungsdichte von 720 mW/m<sup>3</sup> wurde mit einer Einkammer-MBZ (Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode mit Platinbeladung) erzeugt (Kap. 4.7.2). Die produzierte Energie bezogen auf die eliminierte CSB-Fracht lag bei ca. 0,46 kWh<sub>elektr.</sub>/kg<sub>CSBabb.</sub>

Mit den Laborergebnissen und der weiteren Berechnung konnte für die drei untersuchten Szenarien (unterschiedliche MBZ-Beschickungsvolumina 10, 20 und 30 Prozent vom Ablauf der Vorklärung), das spezifische Energieeinsparpotenzial bezogen auf die Ausgangssituation ohne MBZ ermittelt werden. Zusätzlich konnte mit den mathematischen Berechnungen der Einfluss der MBZ auf die Biogasproduktion, die Überschussschlammproduktion und die NO<sub>3</sub>-N-Ablaufwerte nachgewiesen werden. Eine detaillierte Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Tabelle 19 aufgeführt.

Tabelle 19: Ergebnisse für eine exemplarische 50.000 EW-Modellkläranlage ohne und mit integrierter MBZ im Ablauf der Vorklärung (Sommerbetrieb: 20°C).

Parameter	keine MBZ	Szenario 1: 10 % Volumen Ablauf VK	Szenario 2: 20 % Volumen Ablauf VK	Szenario 3: 30 % Volumen Ablauf VK
ÜS-Schlamm in $g_{CSB}/(EW \cdot d)$	36,3	36,0	35,6	35,3
CSB für die Biogasproduktion in $g_{CSB}/(EW \cdot d)$	22,3	22,2	22,1	22,0
Zulauf MBZ in $g_{CSB}/(EW \cdot d)$	-	9,3	18,5	27,8
Ablauf MBZ in $g_{CSB}/(EW \cdot d)$	-	6,8	13,6	20,4
Eliminierte CSB-Fracht in der MBZ in $g_{CSB}/(EW \cdot d)$	-	2,5	4,9	7,4
$NO_3-N$ in $g_N/m^3$ (Ablauf Nachklärung)	5,4	5,4	5,4	6,3
<b>Energie</b>				
Belüfter in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	- 32,9	- 32,3	- 31,7	- 31,3
Sonstiges in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	- 13,4	- 13,4	- 13,4	- 13,4
Faulturm in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	+ 9,3	+ 9,2	+ 9,2	+ 9,1
MBZ in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	-	+ 0,4	+ 0,8	+ 1,2
MBZ-Beschickungspumpe in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	-	- 0,2*	- 0,3*	- 0,5*
Gesamtverbrauch in $kWh_{elektr.}/(EW \cdot a)$	- 37,0	- 36,3	- 35,4	- 34,8

\* Der spezifische Energieverbrauch für die Beschickungspumpen wurde näherungsweise abgeschätzt.

Bezogen auf die Kläranlage ohne MBZ reduzierte sich die CSB-Fracht, die im Faulturm in Biogas umgewandelt wird, in den drei Szenarien um jeweils 0,1  $g_{CSB}/(EW \cdot d)$ . Die Reduktion fällt so gering aus, da in der Bilanz nur die CSB-Fracht (Ablauf Vorklärung) berücksichtigt wird. Die CSB-Fracht im Primärschlamm wird von der MBZ nicht beeinflusst. Der CSB-Anteil im Überschussschlamm nahm kontinuierlich ab. Der Vergleich zwischen der Kläranlage ohne MBZ und Szenario 3 zeigt eine Verringerung des Überschussschlamm-anfalls um 1,0  $g_{CSB}/(EW \cdot d)$ .

Die CSB-Fracht, die in der MBZ energetisch verwertet werden konnte, lag zwischen 2,5 (Szenario 1) und 7,4  $g_{CSB}/(EW \cdot d)$  (Szenario 3). Verglichen mit der Kläranlage ohne MBZ veränderten sich die  $NO_3-N$ -Ablaufwerte in den Szenarien 1 und 2 nicht (5,4  $g_N/m^3$ ). Erst durch die erhöhte eliminierte CSB-Fracht von 7,4  $g_{CSB}/(EW \cdot d)$  in Szenario 3 konnte eine Verschlechterung der Ablaufwerte auf 6,3  $g_N/m^3$  ermittelt werden.

In allen drei untersuchten Szenarien konnte durch den Einsatz einer MBZ der spezifische Energieverbrauch der Kläranlage gesenkt werden. Die spezifische Energiebilanz der Kläranlage setzt sich aus den drei Komponenten des Verbrauchs; Belüfterenergie, Sonstiges, der MBZ-Beschickungspumpe sowie den Komponenten, die Energie produzieren wie Faulturm und MBZ zusammen. Der Energieverbrauch der Beschickungspumpe konnte nur näherungsweise abgeschätzt werden.

Durch den Einsatz einer MBZ konnte in Abhängigkeit des betrachteten Szenarios der Energieverbrauch zwischen 0,7 und 2,2 kWh<sub>elektr.</sub>/(EW·a) gesenkt werden. Aufgrund der eliminierten CSB-Fracht konnte die höchste Energieeinsparung für Szenario 3 ermittelt werden.

## 5 Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Emissionen

Der Energieverbrauch aller kommunalen deutschen Kläranlagen kann mit 4.400 GWh/a angegeben werden (Haber Kern, 2008). Bezogen auf den gesamtdeutschen Stromverbrauch entspricht das ca. 0,7 Prozent. Neben den Betriebskosten lässt sich durch eine energetische Optimierung des Abwasserreinigungsprozesses der Ausstoß an klimaschädlichen CO<sub>2</sub>-Emissionen reduzieren. Die CO<sub>2</sub>-Emissionen sollen in Deutschland bis zum Jahr 2020 um 40 Prozent reduziert werden. Die energetische Optimierung der 653 Kläranlagen in NRW (MUNLV, 2009) kann einen Beitrag zur Zielerreichung liefern.

Im nachfolgenden Kapitel werden das CO<sub>2</sub>- und das Energieeinsparpotenzial durch den Einsatz von MBZ auf kommunalen Kläranlagen abgeschätzt. Die Grundlage dieser Berechnungen sind die Ergebnisse aus den Laboruntersuchungen und Literaturangaben. Nach Kapp (1991) und Pinnekamp et al. (2008) lassen sich die CO<sub>2</sub>-Emissionen einer Kläranlage in die folgenden zwei Komponenten unterteilen:

### CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Abbau von C, N und P

Die während der C, N und P-Elimination freigesetzten CO<sub>2</sub>-Emissionen können als „natürliche“, nicht klimaschädliche Emissionen bezeichnet werden. Der im Abwasser enthaltene CSB lässt sich bezogen auf die CO<sub>2</sub>-Äquivalente mit ca. 147 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) angeben. Vom gesamten CO<sub>2</sub> verbleiben ca. 44 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) im Faulschlamm und 18 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) werden unbehandelt an den Vorfluter abgegeben. Die übrigen 85 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) werden während der biologischen Abwasserreinigung an die Atmosphäre abgegeben. Durch den Einsatz von weiteren Abwasserreinigungsverfahren wie der chemischen Fällung und der Nitrifikation bzw. Denitrifikation steigen die CO<sub>2</sub>-Emissionen um weitere 15 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) an. Somit werden ca. 100 g<sub>CO2</sub>/(EW·d) bzw. 36,5 kg<sub>CO2</sub>/(EW·a) in die Atmosphäre abgegeben.

### CO<sub>2</sub>-Emissionen durch den Energieverbrauch während der Abwasserreinigung

Der Anteil, der durch den Energieverbrauch erforderlich ist, kann als klimaschädliche CO<sub>2</sub>-Emissionen angesehen werden. Mit den Angaben des Umweltbundesamtes (2010) kann über den Strommix für 1 kWh elektrischen Strom ein CO<sub>2</sub>-Äquivalent von 0,575 kg<sub>CO2</sub> angesetzt werden.

### CO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Energieverbrauch vor der Eingliederung einer MBZ

Um den Energieverbrauch und die damit verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen einer Kläranlage zu bestimmen, sind nach dem Bericht des Bundesumweltamtes: „Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen“ (2008) für die Bestimmung des spezifischen Energieverbrauchs einer Kläranlage folgende Systemgrenzen vorgegeben:

- Energieverbrauch für alle Verfahrensstufen auf der Kläranlage (inkl. Klärschlammbehandlung)
- Energieverbrauch für Zulaufpumpwerke und ggf. integrierte RÜBs und Regenwasser-/Hochwasserpumpwerke
- Energiegutschriften aus interner oder externer Biogasnutzung

In der Energiebilanz bleiben u. a. die Herstellungskosten sowie Kosten aus Pumpwerken in der Kanalisation unberücksichtigt.

Für die Modellkläranlage aus Kapitel 4.9 wurde bei einer Anschlussgröße von 50.000 EW ein spezifischer Energieverbrauch mit externem Energiebezug von 37 kWh<sub>elektr.</sub>/(EW·a) ermittelt. Durch die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphor-Elimination fallen überschläglicherweise 36,5 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(E·a) an. Über die Strommix-Angaben (1 kWh = 0,575 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>) und den spezifischen Stromverbrauch lassen sich CO<sub>2</sub>-Emissionen von ca. 21,3 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(EW·a) ermitteln. Neben CO<sub>2</sub>-Emissionen sollten hier noch die Distickstoffmonoxid-Emissionen (N<sub>2</sub>O) berücksichtigt werden. Unter gewissen Voraussetzungen (geringe O<sub>2</sub>-Konzentration im Belebungsbecken, hohe Sulfid-Konzentrationen, stoßweise Belastungen, große Mengen leicht abbaubare Substanzen) ergeben sich für die Umwelt N<sub>2</sub>O-Belastungen zwischen 0,01 und 14 Prozent von N<sub>ges.</sub> Bei dieser Spannweite ist eine exakte Bestimmung der N<sub>2</sub>O-Emissionen sehr schwierig. Bei einer Annahme von 0,6 Prozent fallen pro Einwohner jährlich etwa 26 g<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/(EW·a) an (Pinnekamp, 2008).

### CO<sub>2</sub>-Emissionen aus dem Energieverbrauch durch die Integrierung einer MBZ

Die CO<sub>2</sub>-Frachten, die in den MBZ freigesetzt werden, sind derzeit noch weitgehend unklar. Näherungsweise wird davon ausgegangen, dass die freigesetzte „natürliche“ CO<sub>2</sub>-Fracht für die Abwasserreinigung auch bei Einsatz einer MBZ gleich bleibt, also näherungsweise unverändert mit 36,5 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(EW·a) angegeben werden kann.

In Abhängigkeit der drei untersuchten Szenarien lassen sich für die Kläranlage mit integrierter MBZ drei unterschiedliche Stromverbräuche angeben (Kap. 4.9, Tabelle 19). Unter Berücksichtigung der Strommix-Angaben des Umweltbundesamtes (2010) resultieren daraus die unten aufgelisteten CO<sub>2</sub>-Emissionen:

- **Szenario 1:** Strom: 36,3 kWh<sub>elektr.</sub>/(EW·a) CO<sub>2</sub>: 20,9 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(EW·a)
- **Szenario 2:** Strom: 35,4 kWh<sub>elektr.</sub>/(EW·a) CO<sub>2</sub>: 20,4 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(EW·a)
- **Szenario 3:** Strom: 34,8 kWh<sub>elektr.</sub>/(EW·a) CO<sub>2</sub>: 20,0 kg<sub>CO<sub>2</sub></sub>/(EW·a)

Da sich die zu eliminierende Gesamtstickstoffmenge nicht entscheidend verändert hat und die prozentualen Angaben für die N<sub>2</sub>O-Emissionen weit schwanken, wird auch hier der vorher abgeschätzte Wert von 26 g<sub>N<sub>2</sub>O</sub>/(EW·a) für alle drei Szenarien beibehalten.

### Resultierende CO<sub>2</sub>-Einsparung

Da die CO<sub>2</sub>-Belastungen, die während der Abwasserreinigung anfallen, als konstant angenommen werden, kann der durch die MBZ eingesparte Stromverbrauch für eine Reduzierung der CO<sub>2</sub>-Emissionen sorgen. Um die CO<sub>2</sub>-Einsparung durch die Integration einer MBZ zu bewerten, sind in Tabelle 20 die Einsparpotenziale für eine Kläranlage (KA) aufgeführt.

Tabelle 20: Energieverbrauch und CO<sub>2</sub>-Emissionen für eine kommunale Modellkläranlage mit einer Anschlussgröße von 50.000 EW ohne und mit integrierter MBZ.

	<b>KA ohne MBZ</b>	<b>KA mit MBZ: Szenario 1</b>	<b>KA mit MBZ: Szenario 2</b>	<b>KA mit MBZ: Szenario 3</b>
CO <sub>2</sub> -Emissionen aus Abwasserreinigung in kg <sub>CO2</sub> /(EW·a)	36,5	36,5*	36,5*	36,5*
spez. Stromverbrauch in kWh <sub>elektr.</sub> /(EW·a)	37,0	36,3	35,4	34,8
CO <sub>2</sub> -Emissionen aus Stromverbrauch in kg <sub>CO2</sub> /(EW·a)	21,3	20,9	20,4	20,0
CO <sub>2</sub> -Einsparungen durch MBZ in kg <sub>CO2</sub> /(EW·a)	-	0,4	0,9	1,3
N <sub>2</sub> O in g/(EW·a)	26,0	26,0	26,0	26,0

\* CO<sub>2</sub>-Emissionen sind in den MBZ derzeit unerforscht, deshalb werden die Angaben für das Belebungsverfahren beibehalten.

Als Ergebnis der mathematischen Berechnungen lassen sich, durch die Integration einer MBZ in den Abwasserreinigungsprozess, bis zu 1,3 kg<sub>CO2</sub>/(EW·a) einsparen. Leider muss gesagt werden, dass die Abschätzung derzeit noch sehr ungenau ist, da die Emissionen während des MBZ-Prozesses hier noch nicht exakt bestimmt wurden.

## 6 Diskussion der labortechnischen Versuche

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse aus den insgesamt 21 Versuchsreihen nachfolgend abschnittsweise zusammengetragen und miteinander verglichen. Zusätzlich werden Empfehlungen und Optimierungsansätze für einen praxisorientierten Betrieb von MBZ gegeben.

### 6.1 Biofilmbildung und Mikroorganismen

Da in dem Forschungsprojekt eine praxisnahe Anwendbarkeit der MBZ-Technologie für den Einsatz auf Kläranlagen im Vordergrund stand, wurde auf Monokulturen (wie z. B. *Shewanella* oder *Geobacter*) verzichtet. Für die Versuchsreihen wurden ausschließlich Mischkulturen aus Primärschlämmen verwendet.

Da der Primärschlamm nicht über mehrere Monate gelagert werden konnte, ohne dass sich die biologische Zusammensetzung ändert, wurde für die Inokulation der einzelnen MBZ auf „frischen“ Primärschlamm von der Kläranlage Bochum-Ölbachtal des Ruhrverbands zurückgegriffen. Da sich die Zusammensetzung des Primärschlammes ständig änderte, variierte auch die mikrobiologische Zusammensetzung. Neben der Primärschlammzusammensetzung hatte die Oberflächenbeschaffenheit der untersuchten Anodenmaterialien großen Einfluss auf die Biofilmbildungsdauer.

Anhand der Ergebnisse konnte nachgewiesen werden, dass die Biofilmbildung auf rauhen und porösen Anodenoberflächen wie Graphitfilz und Kohlenstoffpapier zum Teil deutlich schneller ablief als auf glatten Materialien. Die schnellste Biofilmbildung konnte nach zehn Tagen in einer Zweikammer-MBZ mit einer Graphitfilzanode beobachtet werden. Bei glatten Materialien wie Graphitplatten oder Graphitstäben dauerte die Biofilmbildung deutlich länger, je nach MBZ-Konfiguration bis zu 24 Tage.

Während der Inokulation mit Primärschlamm traten in der Röhren-MBZ Probleme mit einer Graphitplattenanode auf. Durch die Turbulenz in der Anodenkammer und die glatte Anodenoberfläche bildete sich trotz mehrfacher Veränderungen des MSR-Konzeptes kein Biofilm aus. Die Versuchsreihen mit der Graphitplattenanode wurden nach fünf Wochen erfolglos abgebrochen. Da mit dem Anodenmaterial in den Einkammer-MBZ jedoch gute Leistungen erzeugt wurden, konnte eine Untauglichkeit der Graphitplattenanode ausgeschlossen werden.

In Abbildung 46 sind acht Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von den untersuchten Anodenmaterialien dargestellt. Die Aufnahmen zeigen jeweils einen Ausschnitt von einer neuen und einer mit Biofilm beladenen Anode. Im Einzelnen sind Aufnahmen von Graphitfilz, Kohlenstoffpapier, Graphitgranulat und Graphitstäben dargestellt. In den Aufnahmen a) und c) sind rauere, offenporige, bei e) und g) eher glatte Oberflächenstrukturen zu erkennen.

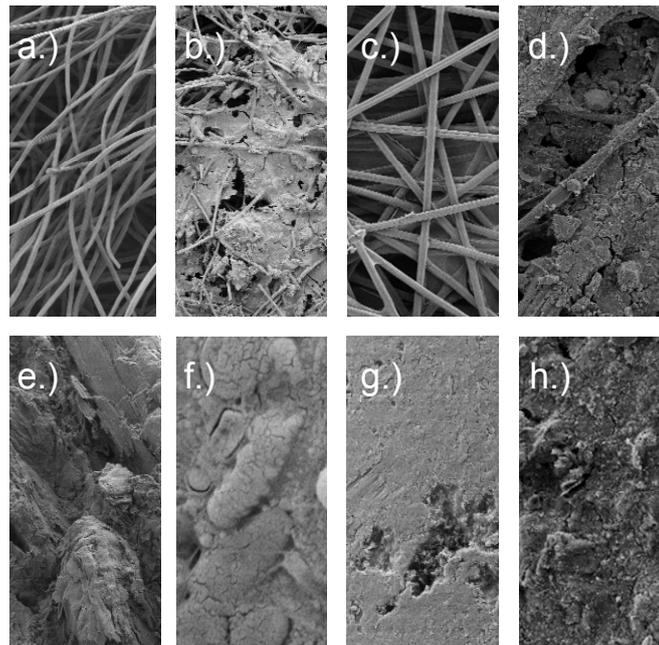


Abbildung 46: Oberflächenbeschaffenheit von Elektrodenmaterialien: a) Graphitfilz (neu), b) Graphitfilz (Biofilm), c) Kohlenstoffpapier (neu), d) Kohlenstoffpapier (Biofilm), e) Graphitgranulat (neu), f) Graphitgranulat (Biofilm), g) Graphitstab (neu), h) Graphitstab (Biofilm).

Mithilfe der mikrobiologischen Analysen konnten einzelne Mikroorganismen-Klassen, die für die biochemischen Prozesse in den Anodenkammern verantwortlich waren, bestimmt werden. Nachgewiesen wurden die Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria*. Einige Gattungen der beiden Klassen zählen zu den Metall reduzierenden Mikroorganismen, die in der Lage sind, Elektroden an einen Abnehmer (Anode) abzugeben. Ein Nachweis einzelner Gattungen wie *Geobacter* war mit der gewählten Analytik-Methode nicht möglich, da es für diese Gattungen keine Gensonden gab. Der Nachweis auf *Shewanella* Mikroorganismen fiel in allen Proben negativ aus. Die elektronenübertragenen Mikroorganismen der Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* waren, bezogen auf die gesamte lebende Biomassenpopulation, mit 60 bis 81 Prozent die am häufigsten vertretenen Klassen.

## 6.2 Substrat und Anodenmaterial

Um in allen Versuchsreihen ähnliche Substrate zu untersuchen, wurde zu Beginn des Projektes eine ausreichende Abwassermenge aus dem Ablauf einer Vorklärung entnommen. Aus dem Abwasser wurden durch die Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle (Glycotat) zwei unterschiedlich stark belastet Abwasserzusammensetzungen hergestellt. Anschließend wurden diese portioniert und eingefroren. Die filtrierte CSB-Konzentrationen der beiden Abwasserzusammensetzungen lagen bei 379 und 630 mg<sub>CSB</sub>/l. Durch die Zugabe der pH-Pufferlösung wurden die Abwässer auf 200 bis 360 mg<sub>CSB</sub>/l verdünnt. In den meisten Versuchsreihen wurden beide Abwasserzusammensetzungen eingesetzt. Zusätzlich wurde in einigen Versuchsreihen synthetisches Abwasser nach DIN EN ISO 11733 bzw. Monosubstrate wie Glucose oder Natriumacetat verwendet.

Bei der Wahl der Elektrodenmaterialien wurde darauf geachtet, dass sie keine toxischen Auswirkungen auf die Mikroorganismen in den Anodenkammern haben sowie gute chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. Mit den meisten Materialien war ein störungsfreier Betrieb der MBZ möglich. Eine Ausnahme bildete das Kohlenstoffpapier. Durch seine spröden und unflexiblen Eigenschaften eignete sich das Material nur bedingt für den Einsatz in den MBZ. In den reinen Batchversuchsreihen (Ein- und Zweikammer-MBZ) traten mit dem Kohlenstoffpapier keine Probleme auf. In der kontinuierlich durchmischten Anodenkammer der Röhren-MBZ lösten sich von der Anode jedoch einzelne Partikel ab. Kohlenstoffpapier wurde auch als Kathodenmaterial in den ersten Zweikammer-Versuchsreihen eingesetzt, dabei konnten ähnliche Partikelablösungen beobachtet werden. Aus diesem Grund wurde das Material in den weiteren Zweikammer-MBZ nicht mehr als Kathode eingesetzt. Hier wurde das Kohlenstoffpapier durch ein Kohlenstoffgewebe ersetzt.

Die Substratzugabe in den batchbetriebenen Ein- und Zweikammer-MBZ erfolgte in der Regel erst bei einem rapiden Leistungsabfall. Am Ende eines jeweiligen Betriebszyklus konnten über die CSB-Analysen Eliminationsraten zwischen 67 und 90 Prozent bestimmt werden.

Anhand der Ergebnisse konnte gezeigt werden, dass die CSB-Konzentration bei ähnlicher Substratzusammensetzung die maximale Leistungsdichte nur bedingt beeinflusst. Dadurch, dass bei höherer CSB-Konzentration in der Anodenkammer mehr Substrat zur Verfügung stand, konnte die MBZ längere Zeit Leistung erzeugen. Abhängig von den Konfigurationen und den CSB-Konzentrationen erzeugten die MBZ zwischen einem und mehreren Tagen Strom. Die maximalen Leistungsdichten lagen in einer Einkammer-MBZ bei  $17 \text{ mW/m}^3$  ( $1,8 \text{ mW/m}^2$ ). In den Zweikammer- und Röhren-MBZ konnten maximale Leistungsdichten zwischen  $250$  und  $295 \text{ mW/m}^3$  ( $50 \text{ mW/m}^2$ ) erzeugt werden. Für die verwendeten Monosubstrate wie Glucose oder Natriumacetat konnten zum Teil deutlich kürzere Aufenthaltszeiten (12 Stunden) und höher Leistungsdichten ( $330 \text{ mW/m}^3$ ) erfasst werden.

Über das MSR-Konzept der Röhren-MBZ konnte die Substratversorgung automatisch gesteuert werden. Die Röhren-MBZ wurde bei einem vorab definierten Leistungsabfall innerhalb eines Zeitfensters mit neuem Abwasser beschickt. Auf diese Weise konnten die Leistungen der MBZ auf einem konstanten Niveau gehalten werden. Die CSB-Eliminationsraten in den Röhren-MBZ lagen bei durchschnittlich 80 Prozent.

### 6.3 Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche

Mit Graphitfilzanoden konnten in den Versuchsreihen ohne Katalysator die höchsten Leistungsdichten erzielt werden. Aus diesem Grund wurde dieses Anodenmaterial auch für die weitere Optimierung der drei MBZ-Konfigurationen mit einem Katalysator auf der Kathodenoberfläche ausgewählt.

Um zu überprüfen, ob durch einen Platinkatalysator die maximale Leistung einer MBZ gesteigert werden konnte, wurde in einer Vorstudie eine Einkammer-Miniatur-MBZ mit einer Graphitfilzanode und einer platinbeladenen Kathode betrieben. Mit der MBZ konnte eine maximale Leistungsdichte von  $1.430 \text{ mW/m}^3$  ( $144 \text{ mW/m}^2$ ) erzeugt werden. Verglichen mit den Spitzenleistungen aus den vorangegangenen Versuchsreihen ohne Katalysator auf der Kathodenoberfläche (Röhren-MBZ:  $295 \text{ mW/m}^3$ ) konnte die Leistungsdichte verfünffacht werden. Für die weiteren Untersuchungen wurden die drei MBZ-Konfigurationen mit Graphitfilzanoden und platinbeladenen Kohlenstoffgewebekathoden ausgestattet. Die Kathoden wurden nach einer Anleitung von Cheng und Liu (2008) hergestellt.

Durch die platinbeladenen Kathoden (10 Gew.-%) konnte mit einer Einkammer-MBZ (700 ml) eine maximale Leistungsdichte von  $720 \text{ mW/m}^3$  erzeugt werden. In Abschnitt 1 lag die Leistung für dieses Anodenmaterial bei  $15 \text{ mW/m}^3$ . Die Leistungsdichten der Zweikammer und Röhren-MBZ konnten ebenfalls gesteigert werden. Jedoch lagen die maximalen Leistungsdichten dieser MBZ-Konfigurationen nur zwischen  $415$  und  $550 \text{ mW/m}^3$ . Die hydraulische Aufenthaltszeit verlängerte sich durch den Einsatz des Katalysators auf der Kathodenoberfläche um etwa einen Tag, was sehr positiv zu bewerten ist, da der zur Verfügung gestellte CSB ausreichte, um die Leistungsproduktion um einen Tag zu verlängern. In Abhängigkeit von der MBZ-Konfiguration konnten CSB-Eliminationsraten zwischen 75 und 84 Prozent festgestellt werden.

Insgesamt konnte durch den Einsatz des Platinkatalysators eine spezifische elektrische Stromproduktion von ca.  $0,5 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$  gemessen werden. Dieser Wert ist zu diesem frühen Zeitpunkt der Untersuchungen als sehr positiv zu bewerten, da heutige Belebungsanlagen mit anaerober Faulung und BHKW etwa Werte von  $1 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$  erreichen.

### 6.4 Weitere Untersuchungen zu Biofilmwachstum, Temperatur und MSR-Konzept

In einer Langzeitstudie von 55 Tagen (Einkammer-MBZ ohne Membran) wurde die Biofilmbildung auf einer Kohlenstoffgewebekathode untersucht. Der kontinuierlich anwachsende Biofilm hatte zur Folge, dass mit steigender Betriebsdauer die Leistungsdichten und die CSB-Eliminationsraten der MBZ-Konfiguration stetig abnahmen.

In MBZ-Konfigurationen, in denen eine Membran platziert wurde, konnte ebenfalls eine Biofilmbildung auf der Membranoberfläche beobachtet werden. In den meisten Versuchsreihen war die Betriebsdauer jedoch zu kurz, um einen negativen Einfluss durch den Biofilm zu quantifizieren. Am Ende der Versuchsreihen konnte durch eine Reinigung mit Wasser ein Teil des Biofilms entfernt werden, einzelne bräunliche Verfärbungen blieben jedoch zurück.

Für die Ein- und Zweikammer-MBZ wurde ein MSR-Konzept entwickelt, das die Substratversorgung in Abhängigkeit von der Kohlenstoffeliminationsrate automatisierte. Durch das MSR-Konzept konnten die MBZ annähernd konstante Leistungen erzeugen. In der Zeit, in der die MBZ entleert und gefüllt wurden, fiel die Leistung kurzzeitig ab. Die bisherigen Versuchsreihen haben gezeigt, dass in einigen MBZ-Konfigurationen bei CSB-Eliminationsraten von mehr als 60 Prozent deutliche Leistungsverluste aufgezeigt werden konnten. Um zu gewährleisten, dass die mittels des MSR-Konzeptes gesteuerten MBZ konstante Leistungen auf hohem Niveau erzeugen, wurden die Kohlenstoffeliminationsraten auf 10, 20 und 30 Prozent begrenzt.

In einer weiteren Versuchsanordnung wurde das Anodenkammervolumen einer Einkammer-MBZ mit jeder Neubefüllung kontinuierlich von 800 auf 300 ml verkleinert. Anhand der Ergebnisse konnte ermittelt werden, dass eine Reduktion des Anodenkammervolumens bei gleichbleibender Anodenoberfläche eine Steigerung der maximalen Leistungsdichte mit sich bringt. In dieser Versuchsreihe konnte eine maximale Leistungsdichte von  $1.720 \text{ mW/m}^3$  ( $80 \text{ mW/m}^2$ ) erreicht werden. Die Raumbelastung in der Anodenkammer lag zwischen 68 und  $137 \text{ g}_{\text{CSB}}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ . Die maximale Flächenbelastung lag zwischen 8,5 und  $6,1 \text{ g}_{\text{CSB}}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ . Während der gesamten Versuchsreihe lagen die Temperaturen der MBZ bei  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Mit Hinblick auf einen praxisnahen Betrieb wurde in einer Versuchsreihe eine MBZ bei unterschiedlichen Temperatureinstellungen betrieben. Ausgehend von den konstanten Laborbedingungen ( $20 - 21^\circ\text{C}$ ) wurden mit der MBZ weitere Temperatureinstellungen von  $28$ ,  $14$  und  $4^\circ\text{C}$  untersucht. Bei gleichbleibender Kohlenstoffbelastung (CSB:  $300 \text{ mg/l}$ ) konnten für die Temperatureinstellungen unterschiedliche Leistungsdichten ermittelt werden. Erwartungsgemäß erzeugte die MBZ bei  $28^\circ\text{C}$  die höchsten Leistungsdichten von bis zu  $300 \text{ mW/m}^3$ . Das Herabsetzen der Temperatur auf  $14^\circ\text{C}$  hatte zur Folge, dass sich die Mikroorganismen in der Anodenkammer erst an die veränderten Randbedingungen anpassen mussten. Nach einigen Zyklen erzeugte die MBZ eine maximale Leistungsdichte von  $200 \text{ mW/m}^3$ . Mit der dritten Temperatureinstellung wurde überprüft, ob die MBZ bei extrem tiefen Temperaturen weiterhin Leistung erzeugt, oder ob die biochemischen Prozesse in der Anodenkammer zum Erliegen kommen. Mit der Versuchseinstellung konnte nachgewiesen werden, dass selbst bei  $4^\circ\text{C}$  der Betrieb einer MBZ möglich ist ( $140 \text{ mW/m}^3$ ). Mit sinkender Temperatur verlängerte sich die HRT von zwei auf elf Tage. Weitere Versuchsreihen wurden mit dieser Temperatureinstellung nicht durchgeführt. Ob MBZ dauerhaft effektiv bei  $4^\circ\text{C}$  betreiben werden können, wurde nicht weiter untersucht, da  $4^\circ\text{C}$  auch nicht der typischen Abwassertemperatur entsprechen. Die CSB-Eliminationsrate lag in den untersuchten Zyklen zwischen 82 und 87 Prozent.

## 6.5 Investitionskosten für die labortechnischen Versuchsreihen

Die Investitionskosten der MBZ im Labormaßstab setzten sich zum größten Teil aus den Kosten für den Reaktor, für die Elektrodenmaterialien, die Protonenaustauschmembranen und die erforderlichen Pumpen zusammen. In einigen MBZ-Konfigurationen (Zweikammer) ist der Einsatz einer Protonenaustauschmembran unerlässlich, da mit ihr die Prozesse und Medien in beiden Kammern voneinander getrennt werden. In den Einkammer- und Röhren-MBZ kann und sollte im Hinblick auf die Investitionskosten auf eine Membran

verzichtet werden. Die Membran verursacht je nach Hersteller sehr hohe Kosten (Nafion N117; 1.450 EUR/m<sup>2</sup>). Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass die Membran nach einer gewissen Betriebsdauer erneuert werden muss. Der wichtigste Aspekt liegt jedoch darin, dass durch den Verzicht einer Membran deutlich höhere Leistungen erzielt werden können. Ohne Membran muss die Kathodenoberfläche mit mehreren Diffusionsschichten behandelt werden. In Tabelle 21 sind die Investitionskosten für die einzelnen Bestandteile der untersuchten MBZ-Konfigurationen (Labormaßstab) aufgelistet.

Tabelle 21: Investitionskosten für die verschiedenen Bestandteile der untersuchten MBZ.

<b>Material</b>	<b>Einkammer (900 ml)</b>	<b>Zweikammer (250 ml)</b>	<b>Röhre (830 ml)</b>
Graphitfilz	8,0 cm x 8,0 cm 11,00 EUR	2,5 cm x 5,0 cm 2,00 EUR	8,0 cm x 15,0 cm 21,00 EUR
Graphitgranulat	350 ml ca. 18,00 EUR	150 ml ca. 8,00 EUR	300 ml ca. 16,00 EUR
Graphitplatte	8,0 cm x 8,0 cm 12,50 EUR	-	8,0 cm x 8,0 cm 12,50 EUR
Graphitstäbe	10,5 cm <sup>2</sup> 2,50 EUR	42,0 cm <sup>2</sup> 10,00 EUR	21,0 cm <sup>2</sup> 5,00 EUR
Kohlenstoffgewebe	-	2,5 cm x 5,0 cm 6,00 EUR	-
Kohlenstoffgewebe mit Pt (eigene Herstellung)	9,5 cm x 9,5 cm 60,00 EUR	2,5 cm x 5,0 cm 8,00 EUR	11,5 cm x 13,5 cm 103,00 EUR
Kohlenstoffpapier	9,0 cm x 9,0 cm 15,00 EUR	2,5 cm x 5,0 cm 2,00 EUR	8,0 cm x 15,0 cm 22,00 EUR
Kohlenstoffpapier mit PTFE	9,5 cm x 9,5 cm 18,00 EUR	-	11,5 cm x 13,5 cm 25,00 EUR
Tantaldraht	2 x 10,0 cm 10,00 EUR	2 x 10,0 cm 10,00 EUR	2 x 10,0 cm 10,00 EUR
Nafion Membran*	9,5 cm x 9,5 cm 20,00 EUR	4,91 cm <sup>2</sup> 1,00 EUR	11,5 cm x 13,5 cm 35,00 EUR
MBZ-Reaktor	100,00 EUR	30,00 EUR	250,00 EUR
Pumpe	ca. 2.000 EUR**	ca. 2.000 EUR**	ca. 2.000 EUR**

\* In den Versuchsreihen der Einkammer-MBZ ohne Katalysator auf der Kathodenoberfläche wurde eine Membran eingesetzt. In den weiterführenden Untersuchungen wurde in den Einkammer-MBZ auf eine Membran verzichtet.

\*\* Bei der Pumpe handelt es sich um eine Mehrkanalschlauchpumpe, mit der die MBZ befüllt und entleert werden konnten.

Da in der 2. Projektphase Versuchsreihen mit MBZ u. a. im 10-Liter-Maßstab vorgesehen sind, wurden die Investitionskosten von einer 1-Liter-MBZ auf eine 10-Liter-MBZ hochskaliert. Die Preisangaben beruhen auf den aktuellen Preisen für die Labor-MBZ, sind also nicht direkt auf den Großmaßstab übertragbar. Je nach Bezugsquelle und Abnahmemenge können die Preise der einzelnen Komponenten zum Teil deutlich variieren. Anhand der bisherigen Untersuchungen wurden mit einer Graphitfilzanode und einer platinbeladenen Kohlenstoffgewebekathode (10 Gew.-%) in einer Einkammer-MBZ die höchste Leistungsdichte erzeugt. Die Investitionskosten für diese Einkammer-MBZ in einem 1-Liter-Maßstab liegen aktuell bei ca. 171 Euro. Bei gleichem Aufbau und Elektrodenmaterialien liegen die Investitionskosten einer 10-Liter-MBZ bei ca. 860 Euro. Unberücksichtigt bleiben in der Kostenbetrachtung die Datenaufzeichnung und die eingesetzte Messtechnik.

Tabelle 22: Investitionskosten für eine 1-Liter und Kostenabschätzung für eine 10-Liter-MBZ.

Komponenten	MBZ-Volumen	
	1-Liter	10-Liter
MBZ-Reaktor	100,00 EUR	400,00 EUR
Anode	11,00 EUR	60,00 EUR
Kathode	60,00 EUR	400,00 EUR
Membran	nicht erforderlich	
Pumpe	ggf. 2.000 EUR	ggf. 2.000 EUR

Obwohl die Kosten für die Laboranlagen nicht direkt in die Großtechnik übertragbar sind, sind für einen praxisnahen Einsatz der MBZ derzeit die noch hohen Investitionskosten für den Katalysator und die benötigten Flächen, die für den Biofilmaufwuchs notwendig sind, limitierend. In Phase 2 soll an einer weiteren Verringerung dieser Kosten gearbeitet werden, da die nach einem Jahr erreichten spezifischen Stromproduktionen mit bis zu  $0,5 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$  als sehr positiv zu bewerten sind.

## 7 Zusammenfassung und Optimierungsansätze für Phase 2

Das Projektziel lag darin, die zur Verfügung stehende chemische Energie aus Abwasser möglichst effektiv über eine MBZ in nutzbare elektrische Energie umzuwandeln. Im Hinblick auf einen praxisnahen Einsatz der MBZ-Technik in der zweiten Projektphase wurden im Labormaßstab drei unterschiedliche MBZ-Konfigurationen unter vorab definierten Randbedingungen betrieben. Anschließend wurden die MBZ anhand der erzeugten Leistungen und der Kohlenstoffeliminationsraten miteinander verglichen. Die effektivste MBZ-Konfiguration soll als Grundlage weiterer Untersuchungen in einer weiterführenden 2. Projektphase dienen.

Die Laboruntersuchungen haben gezeigt, dass die maximale Leistung einer MBZ von vielen Faktoren abhängig ist. Neben baulichen Faktoren (MBZ-Konfigurationen und Materialauswahl) wurden biologische und biochemische Faktoren bestimmt, die Einfluss auf die Leistung der MBZ nehmen können. Während der gesamten Projektlaufzeit wurden sehr umfangreiche Untersuchungen an insgesamt 21 MBZ-Konfigurationen im Labormaßstab durchgeführt. In Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ wurden insgesamt 15 unterschiedliche Materialkombinationen mit und ohne Katalysator auf der Kathodenoberfläche untersucht. Durch den Einsatz von Katalysatoren auf der Kathodenoberfläche konnte die Leistung deutlich gesteigert werden. In einigen Versuchsreihen wurden maximale Leistungsdichten von  $1.720 \text{ mW/m}^3$  ( $80 \text{ mW/m}^2$ ) ermittelt. Zusätzlich konnte die Leistungsfähigkeit einzelner MBZ-Konfigurationen u. a. durch Messung von Polarisationskurven mit einem Potentiostaten gesteigert werden. In weiteren sechs Versuchsanordnungen wurde die Biofilmbildung auf der Kathodenoberfläche, der Einfluss von Temperaturschwankungen, die Wirkung unterschiedlicher Raum- und Flächenbelastungen sowie die Zusammensetzung der mikrobiellen Mischpopulation untersucht. Um Leistungsverluste der MBZ infolge Substratmangel zu verringern, wurden für die Ein- und Zweikammer-MBZ MSR-Konzepte entwickelt. Grundlage dieser MSR-Konzepte war eine kontinuierliche Kohlenstoffmessung (TOC). Anhand der gemessenen TOC-Konzentrationen erfolgte die Substratversorgung der Anodenkammern automatisch, was zu höheren und konstanteren Leistungsdichten führte.

Die maximalen Leistungen der Einkammer-MBZ wurden herangezogen, um mit einer mathematischen Modellrechnung das mögliche Energieeinsparpotenzial auf einer Kläranlage abzuschätzen. Mit den bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass mit einer MBZ eine Stromproduktion von bis zu  $0,5 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$  möglich ist. Dieses Ergebnis kann zu dem jetzigen Zeitpunkt als sehr positiv bewertet werden. Anhand der Modellrechnung konnte gezeigt werden, dass bei Behandlung eines Teilstromes von 30 % und einer CSB-Eliminationsrate von 50 % bis zu  $2,2 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/(\text{EW}\cdot\text{a})$  auf der Kläranlage eingespart werden können. Die Energieeinsparung hat zur Folge, dass sich auch die  $\text{CO}_2$ -Emissionen einer Kläranlage um bis zu  $1,3 \text{ kg}_{\text{CO}_2}/(\text{EW}\cdot\text{a})$  reduzieren lassen.

Anhand der bisherigen Ergebnisse wurde gezeigt, dass durch den Einsatz eines Platinkatalysators auf der Kathodenoberfläche die höchsten Leistungsdichten mit einer Einkammer-MBZ erzeugt werden konnten. Eine Einkammer-MBZ hat gegenüber einer Zweikammer-MBZ zwei entscheidende Vorteile. Zum einen ist keine Membran erforderlich, die die Investitionskosten ansteigen ließe, zum anderen ist keine kontinuierliche Belüftung der

Kathodenkammer nötig. Für das dritte untersuchte Verfahren, die Röhren-MBZ, wären zusätzliche Pumpen erforderlich. Diese würden ebenfalls die Investitions- und auch die Betriebskosten der MBZ steigern. Bei einer automatischen Substratversorgung ist für alle MBZ eine Beschickungspumpe erforderlich, deren Steuerbarkeit eine hohe, konstante Leistungsdichte der MBZ ermöglicht.

Für das geplante „up-scaling“ in Phase 2 wird deshalb empfohlen, eine Einkammer-MBZ mit automatischer Substratversorgung einzusetzen. Um in der Langzeitstudie mit der MBZ konstante Leistungen zu erzeugen, ist eine Anpassung des im Labormaßstab entwickelten MSR-Konzeptes an die Randbedingungen auf der Kläranlage Bottrop (Emschergenossenschaft) erforderlich. Im Einzelnen soll das MSR-Konzept für unterschiedliche Abwasserzusammensetzungen, Temperaturschwankungen, Sommer- und Winterbetrieb und Spitzenbelastungen angepasst und optimiert werden. Mit den einzelnen Ergebnissen aus der Langzeitstudie sollen Wartungspläne entwickelt werden, mit denen der störungsfreie Betrieb von MBZ auf Kläranlagen gewährleistet ist.

Weiterhin sollte in dem Wartungsplan eine Kontrolle der eingesetzten Elektrodenmaterialien vorgesehen werden. Die Versuchsreihe über 55 Tage hat gezeigt, dass die Biofilmbildung auf der anaeroben Seite der Kathodenoberfläche die Leistung der Einkammer-MBZ mindern kann. Die MBZ-Konfiguration und die Elektroden sollten mindestens einmal im Monat gründlich untersucht und ggf. gereinigt werden.

Da im größeren Maßstab aus wirtschaftlichen Gründen auf den Einsatz von pH-Pufferlösungen verzichtet werden muss, empfiehlt es sich, in regelmäßigen Abständen die pH-Werte in der Anodenkammer zu kontrollieren.

Während der Langzeitstudien in Phase 2 ist es hilfreich, die Zusammensetzung des Biofilms auf der Anodenoberfläche in regelmäßigen Abständen mikrobiologisch zu untersuchen. Mit den Analyseergebnissen können Erkenntnisse gewonnen werden, inwieweit sich der Biofilm weiterentwickelt bzw. ob sich die Anzahl der für die Stromproduktion nötigen Mikroorganismen vermehrt oder verringert.

## Literaturverzeichnis

**Aelterman**, P., Clauwaert, P., Pham, H.T., Schamphelaire, L. de, Carballa, M., Boon, N., Verstraete, W., 2008. Potentials and limiting factors of bioelectrochemical systems (BES). Veranstaltung aus der Reihe "MFC-Symposium", Penn State University.

**Berg**, J.M., Tymoczko, J.L., Stryer, 2010. Biochemie. Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg 6. Auflage (korrigierter Nachdruck).

**Biffinger**, J. C., Pietron, J., Bretschger, O., Nadeau, L.J., Johnson, G.R., Williams, C.C., Neelson, K.H., Ringeisen, B.R., 2008. The influence of acidity on microbial fuel cells containing *Shewanella oneidensis*. Biosens. Bioelectron. 24 (4), 900–905.

**BIOPRO**, 2011. BIOPRO Baden-Württemberg GmbH, [www.bio-pro.de](http://www.bio-pro.de) (24.08.2011)

**Borole**, A.P., Hamilton, C.Y., Vishnivetskaya, T.A., Leak, D., Andras, C., Morrell-Falvey, J., 2009. Integrating engineering design improvements with exoelectrogen enrichment process to increase power output from microbial fuel cells. J. Power Sources 191 (2), 520–527.

**BMU** - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (Hrsg.), 2007. Eckpunkte für ein integriertes Energie- und Klimaprogramm.

**Bundesumweltamt**, 2008. Steigerung der Energieeffizienz auf kommunalen Kläranlagen Forschungsbericht 205 26 307 UBA-FB 001075

**Cheng**, S., Liu, H., Logan, B.E, 2006a. Power Densities Using Different Cathode Catalysts (Pt and CoTMPP) and Polymer Binders (Nafion and PTFE) in Single Chamber Microbial Fuel Cells. Environ. Sci. Technol. 40 (1), 364–369.

**Cheng**, S., Liu, H., Logan, B.E, 2006b. Increased power generation in a continuous flow MFC with advective flow through the porous anode and reduced electrode spacing. Environ. Sci. Technol. 40 (7), 2426–2432.

**Cheng**, S., Xing, D., Logan, B.E., 2011. Electricity generation of single-chamber microbial fuel cells at low temperatures. Biosens. Bioelectron 26, 1913–1917.

**Cheng**, S., Liu, W., 2008. How to Make Cathodes with a Diffusion Layer for Single-Chamber Microbial Fuel Cells (Homepage PennState University)

**Deutsches Institut für Normung e. V.**, 2004. DIN EN ISO 11733 Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Elimination und der biologischen Abbaubarkeit organischer Verbindungen in einem wässrigen Medium Belebtschlamm-Simulationstest. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e. V., Beuth Verlag, Berlin

**Freguia**, S., Rabaey, K., Yuan, S., Keller, J., 2007. Non-catalyzed cathodic oxygen reduction at graphite granules in microbial fuel cells. Electrochim. Acta 53, 598–603.

**Geitmann**, S., 2004. Wasserstoff und Brennstoffzellen - Die Technik von morgen. 2. Auflage Hydrogeit, Kremen.

**Ghangrekar**, M.M., Shinde, V.B., 2007. Performance of membrane-less microbial fuel cell treating wastewater and effect of electrode distance and area on electricity production. *Bioresource Technol.* 98 (15), 2879–2885.

**Gorby**, Y. A., Yanina, S., McLean, J.S., Rosso, K.M., Moyles, D., Dohnalkova, A., Beveridge, T.J., Chang, I.S., Kim, B. H., Kim, K.S., Culley, D.E., Reed, S.B., Romine, M.F., Saffarini, D.A., Hill, E.A., Shi, L., Elias, D.A., Kennedy, D.W., Pinchuk, G., Watanabe, K., Ishii, S., Logan, B.E., Nealson, K.H., Fredrickson, J.K., 2006. Electrically conductive bacterial nanowires produced by *Shewanella oneidensis* strain MR-1 and other microorganisms. *Pac. Northwest Nat. Labor.* 103 (30) 11358–11363.

**Haberker**, B., 2008. Potenziale und mögliche Standards für Energieeffizienz auf Kläranlagen. Tagungsband der 41. Essener Tagung, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen Bd. 211, 6/1-6/13.

**Holtmann**, D., 2005 Elektrochemisches Monitoring mikrobieller Aktivität: Grundlagen und Anwendung in der Abwasserreinigung, Dissertation, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg.

**Jang**, J.K., Pham, T.H., Chang, I.S., Kang, K.H., Moon, H., Cho, K.S., Kim, B.H., 2004. Construction and operation of a novel mediator- and membrane-less microbial fuel cell. *Process Biochemistry* 39, 1007–1012.

**Kapp**, H., 1991. Beitrag der Abwasserbehandlung zur CO<sub>2</sub>-Belastung der Umwelt. In: Umweltbeeinflussung durch Abwasserbehandlungen. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 114, 109–120.

**Kim**, J.R., Cheng, S., Oh, S., Logan B.E., 2007. Power generation using different cation, anion, and ultra filtration membranes in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41 (3), 1004–1009.

**Kim**, B.H., Park, D.H., Shin P.K., Chang, I.–S., Kim H.J., 1999. Mediator-less Biofuel Cell. Patent angemeldet durch Korea Institute of Science and Technology, am 02.11.1999. Veröffentlichungsnummer: 5.76.719.

**Kim**, J.R., Zuo, Y., Regan, J.M., Logan B.E., 2008. Analysis of ammonia loss mechanisms in microbial fuel cells treating animal wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* 99 (5) 1120–1127.

**Kletke**, T., Wolniak, K., Kaller, N., Wichern, M., 2010. Mikrobielle Brennstoffzellen in der Abwasserreinigung. Tagungsband 28. Bochumer Workshop, Zukunftsthema Energie – Die Siedlungswasserwirtschaft ist gefordert, Schriftenreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum Bd. 61, 153–170.

**Lens, P., Westermann, P., Haberbauer, M., Moreno, A., 2005.** Biofuels for fuel cells: Renewable energy from biomass fermentation. IWA Publishing, London, 384–387.

**Lin, W.C., Coppi, M.V., Lovley, D.R., 2003.** *Geobacter sulfurreducens* can grow with oxygen as a terminal electron acceptor. *Appl. Environ. Microbiol.* 70 (4), 2525–2528.

**Liu, H., Cheng, S., Logan, B.E., 2005a.** Power generation in fed-batch microbial fuel cells as a function of ionic strength, temperature and reactor configuration. *Environ. Sci. Technol.* 39 (14), 5488–5493.

**Liu, H., Cheng, S., Logan, B.E., 2005b.** Production of electricity from acetate or butyrate in a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 39 (2), 658–662.

**Liu, H., Logan, B.E., 2004.** Electricity generation using an air-cathode single chamber microbial fuel cell in the presence and absence of a proton exchange membrane. *Environ. Sci. Technol.* 38 (14), 4040–4046.

**Liu, H., Ramnarayanan, R., Logan, B.E., 2004.** Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38 (7), 2281–2285.

**Logan, B.E. 2008.** *Microbial fuel cells*. 1. Auflage John Wiley & Sons, Inc., New Jersey

**Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, F., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006.** *Microbial fuel cells: Methodology and technology*. *Environ. Sci. Technol.* 40 (17), 5181–5192.

**Logan, B.E.; Regan, J.M., 2006.** Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. *Trends Microbiol.* 14 (12), 512–518.

**Min, B., Kim, J.R., Oh, S.E., Regan, J.M., Logan, B.E., 2005.** Electricity generation from swine wastewater using microbial fuel cells. *Water Res.* 39, 4961–4968.

**Min, B. Logan, B.E., 2004.** Continuous electricity generation from domestic wastewater and organic substrates in a flat plate microbial fuel cell. *Environ. Sci. Technol.* 38 (21), 4961–4968.

**Mortimer, C.E., Müller, U., 2010.** *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 10. Auflage Georg Thieme Verlag, Stuttgart.

**MUNLV - Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (Hrsg.), 2009.** *Entwicklung und Stand der Abwasserreinigung in Nordrhein Westfalen*, 14. Auflage.

**Oh, S.E., Kim, J.R., Joo H.-J., Logan, B.E., 2009.** Effects of applied voltages and dissolved oxygen on sustained power generation by microbial fuel cells. *Water Sci. Technol.* 60 (5), 1311–1317.

**Oh**, S.E., Logan, B.E., 2007. Voltage reversal during microbial fuel cell stack operation. *J. Power Sources*. 167 (1), 11–17.

**PennState**, 2007. GM Media-Sept.2007, [www.engr.psu.edu/ce/enve/logang/bioenergy/pdf/Media\\_GM\\_092107.pdf](http://www.engr.psu.edu/ce/enve/logang/bioenergy/pdf/Media_GM_092107.pdf) 01.10.2011.

**Pinnekamp**, J., 2008 Energieperspektiven für die Kläranlage der Zukunft. VSA-Fachtagung Olten 2008

**Pinnekamp**, J., Köster, S., Siekmann, M., Staufer, P., 2008. Klimawandel und Siedlungswasserwirtschaft. Tagungsband der 41. Essener Tagung, Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, Bd. 410, 1/1–1/18

**Rabaey**, K., Bützer, S., Freguia S., Aeltermann, P., Chumpia, A., Foxall C., Keller, J., 2008 Microbial fuel cell technology reaches pilot scale demonstration. "6th World Water Congress 2008 in Vienna". Veranstalter: IWA.

**Rabaey**, K., Clauwaert, P., Aeltermann, P., Verstraete, W., 2005. Tubular microbial fuel cells for efficient electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* 39 (20). 8077–8082.

**Rismani-Yazdi**, H., Christy, A.D., Dehority, B.A., Morrison, M., Yu, Z., Tuovinen, O.H., 2007 Electricity generation from cellulose by Rumen microorganisms in microbial fuel cells. *Biotechnol. Bioeng.* 97 (6), 1398–1407.

**Rozendal**, R.A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2006. Effects of Membrane Cation Transport on pH and Microbial Fuel Cell Performance. *Environ. Sci. Technol.* 40 (17), 5206–5211.

**Shizas**, I., Bagley, D.M., 2004. Experimental determination of energy content of organics in municipal wastewater streams. *J. Energy Eng.* 130, 45–53.

**Timmers**, R.A., Strik, D., Hammelers H., Buisman, C.J.N., 2010: Long-term performance of a plant microbial fuel cell with *Spartina anglica*. *Appl. Microbiol Biot.*, 86 (3), 973–981.

**Umweltbundesamt**, 2010.: Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix 1990-2008 und erste Schätzung 2009. Berlin.

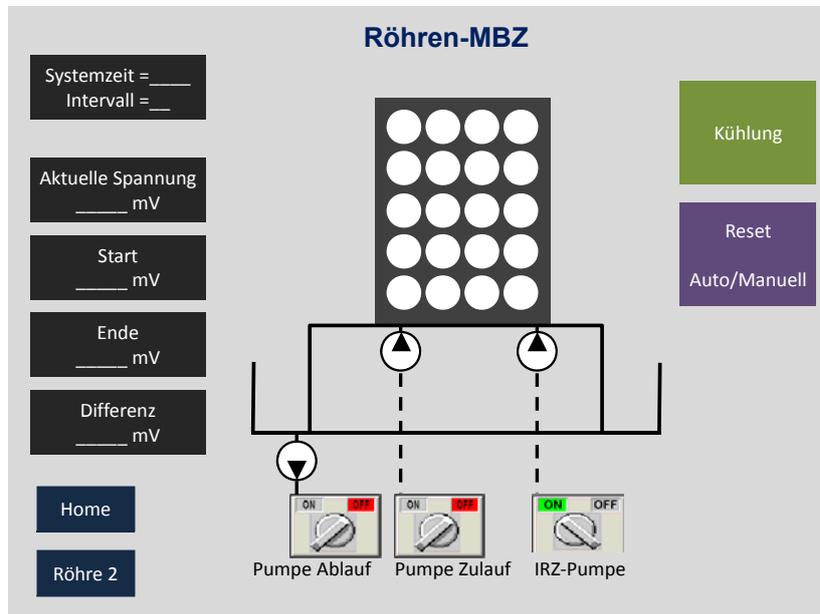
**Wang**, X., Feng, Y., Liu, J., Shi, X., Lee, H., Li, N., Ren, N., 2010. Power generation using adjustable Nafion/PTFE mixed binders in air-cathode microbial fuel cells. *Biosens. Bioelectron.* 26 (2), 946–948.

**Wang**, X., Feng, Y.J., Lee, H., 2008. Electricity production from beer brewery wastewater using single chamber microbial fuel cell. *Water Sci. Technol.* 57 (7), 1117–1121.

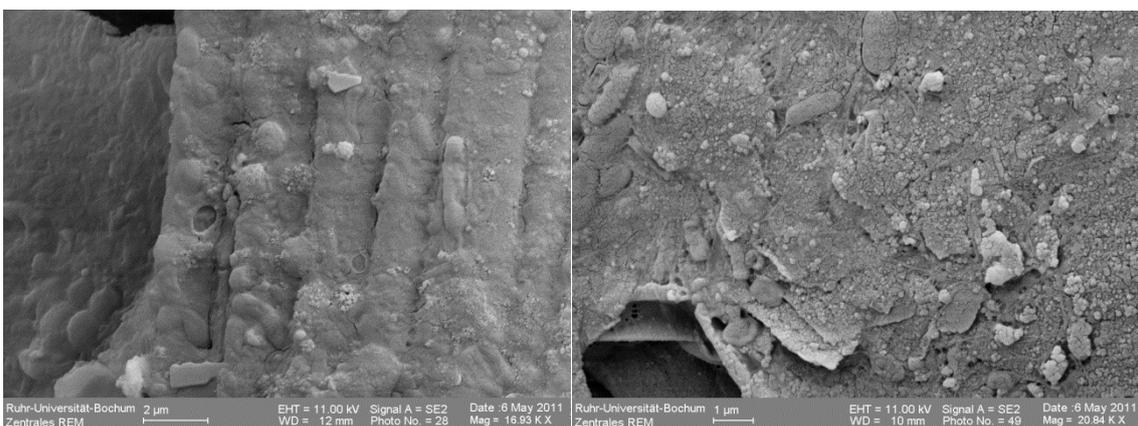
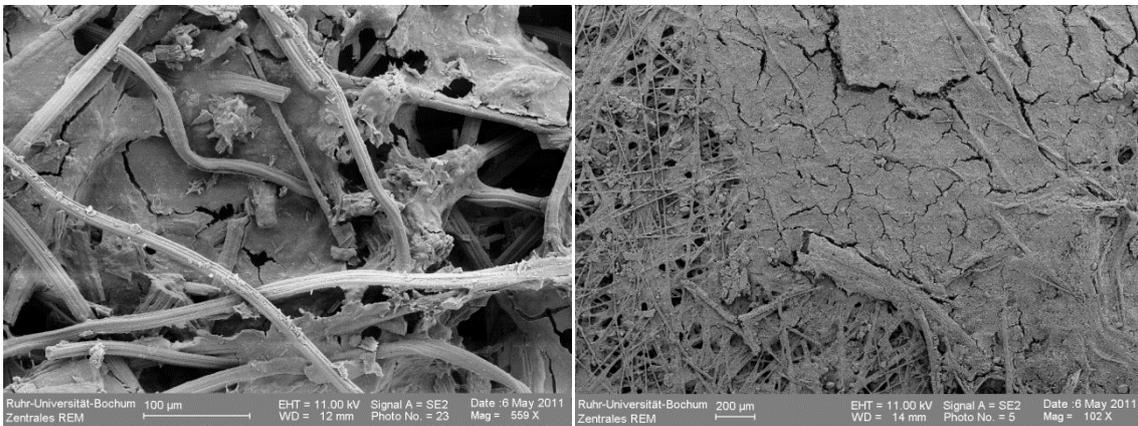
**Zuo**, Y., Cheng, S., Call, D., Logan, B.E., 2007. Tubular membrane cathodes for scalable power generation in microbial fuel cells. *Environ. Sci. Technol.* 41 (9), 3347–3353.

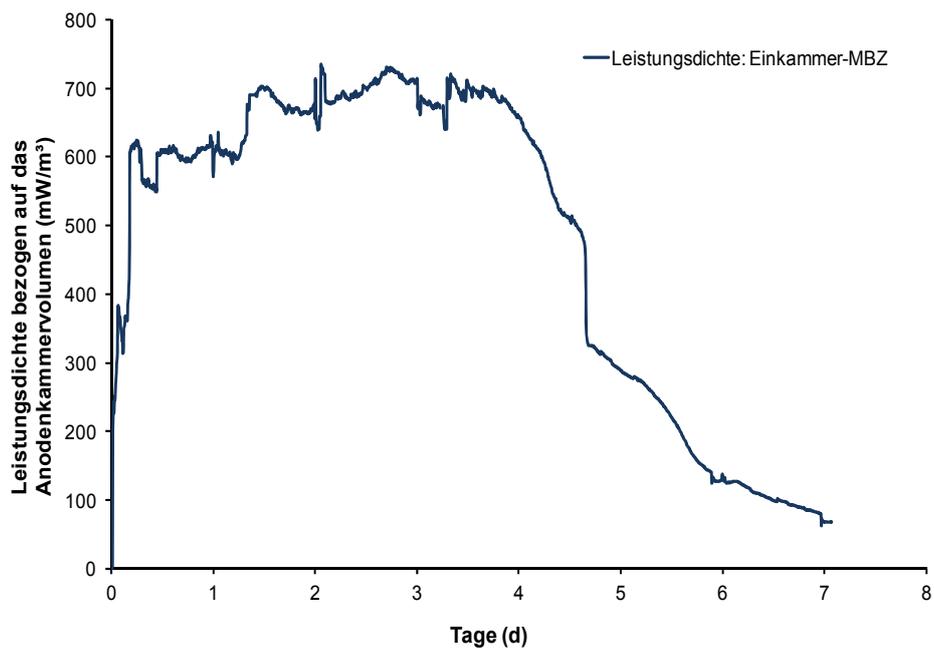
## Anhang

### A1: Prozessleitsystem für die Steuerung und Datenaufzeichnung der Röhren-MBZ InTouch

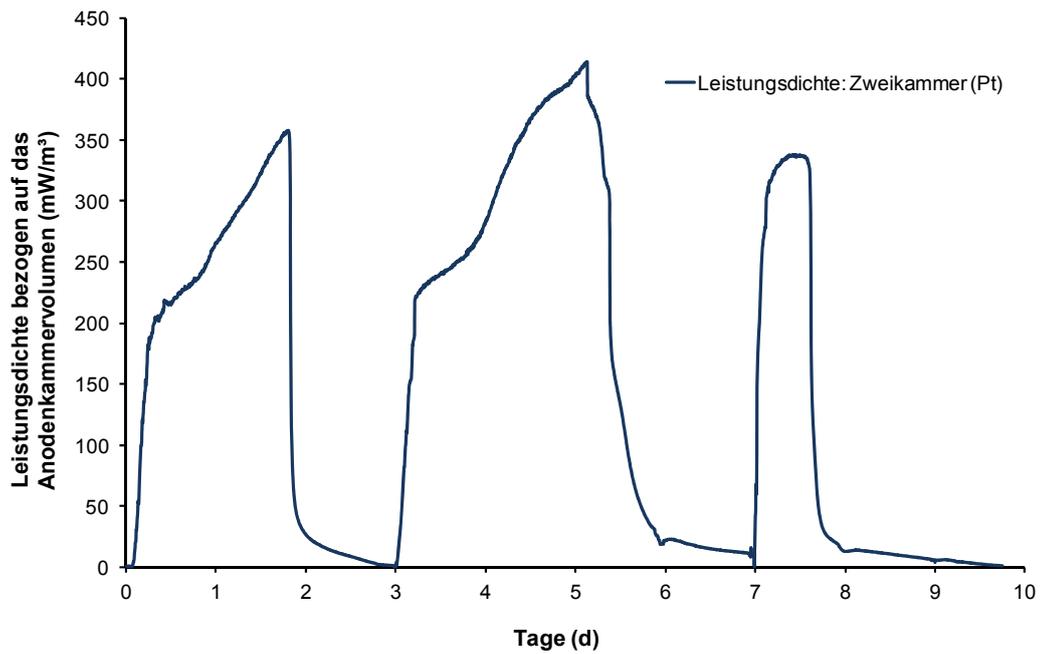


### A2: Rasterelektrodenmikroskopaufnahmen von Biofilmen auf Anodenmaterialien

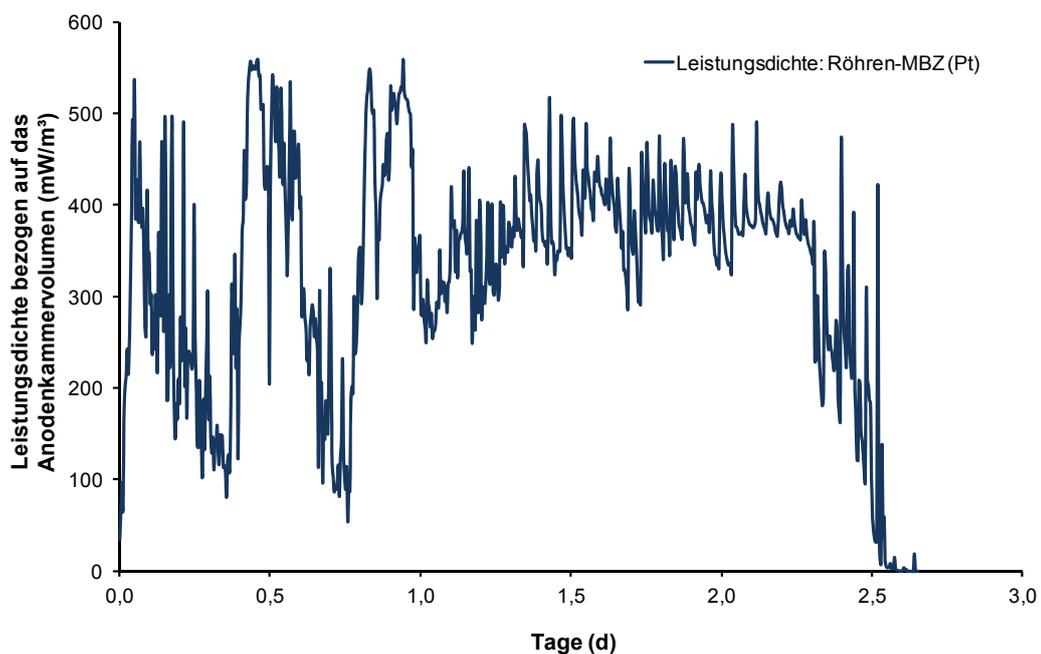


**A3: Graphitstabanode aus Zweikammer-MBZ****A 4: Auswertungen der Versuchsreihen mit Platinkatalysator auf der Kathode**

Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode (+Pt) in einer Einkammer-MBZ.

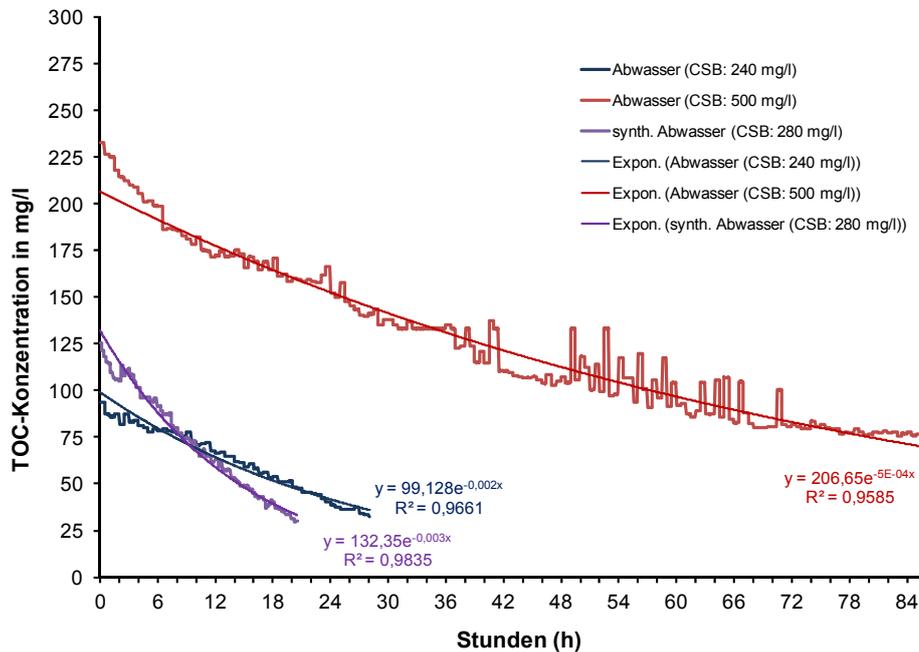


Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode (+Pt) in einer Zweikammer-MBZ.

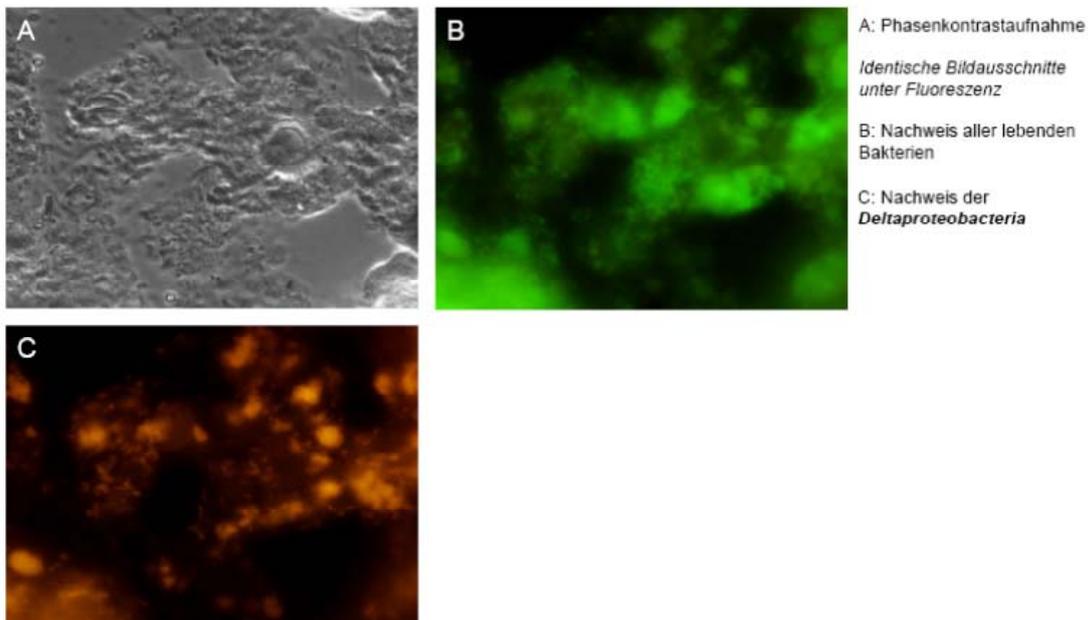


Leistungsdichte während einer Versuchsreihe mit einer Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode (+Pt) in einer Röhren-MBZ.

### A 5: TOC-Elimination in einer Einkammer-MBZ (Graphitfilzanode und Kohlenstoffgewebekathode mit Platinkatalysator (10 Gew.-%))

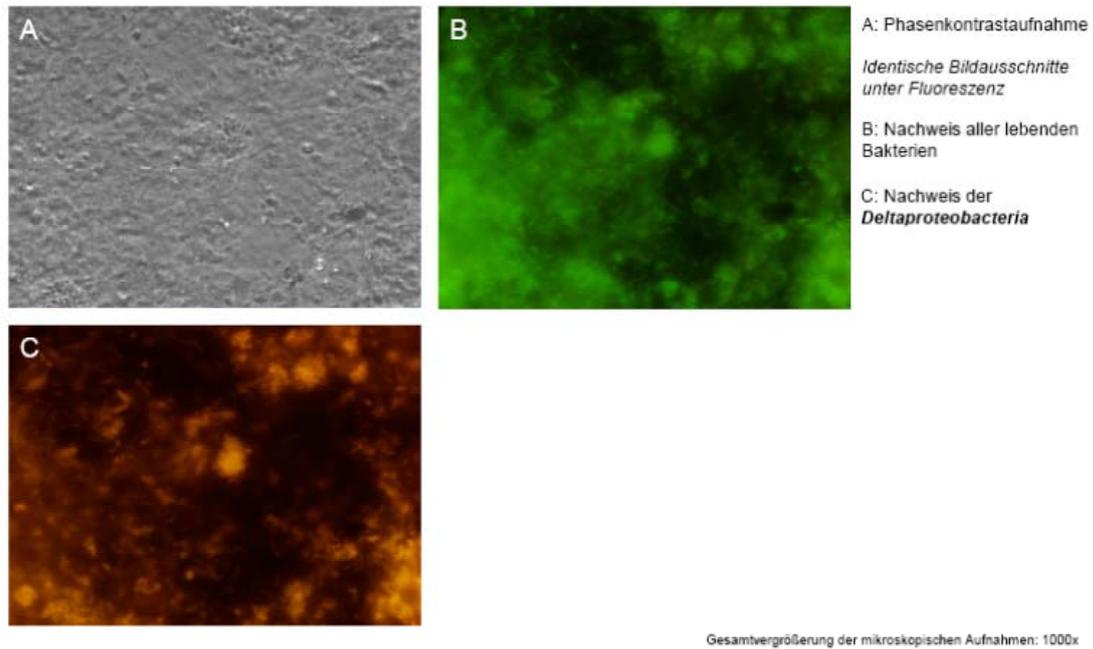


### A 6: Mikrobiologische Zusammensetzung der Biofilme auf den Anodenoberflächen

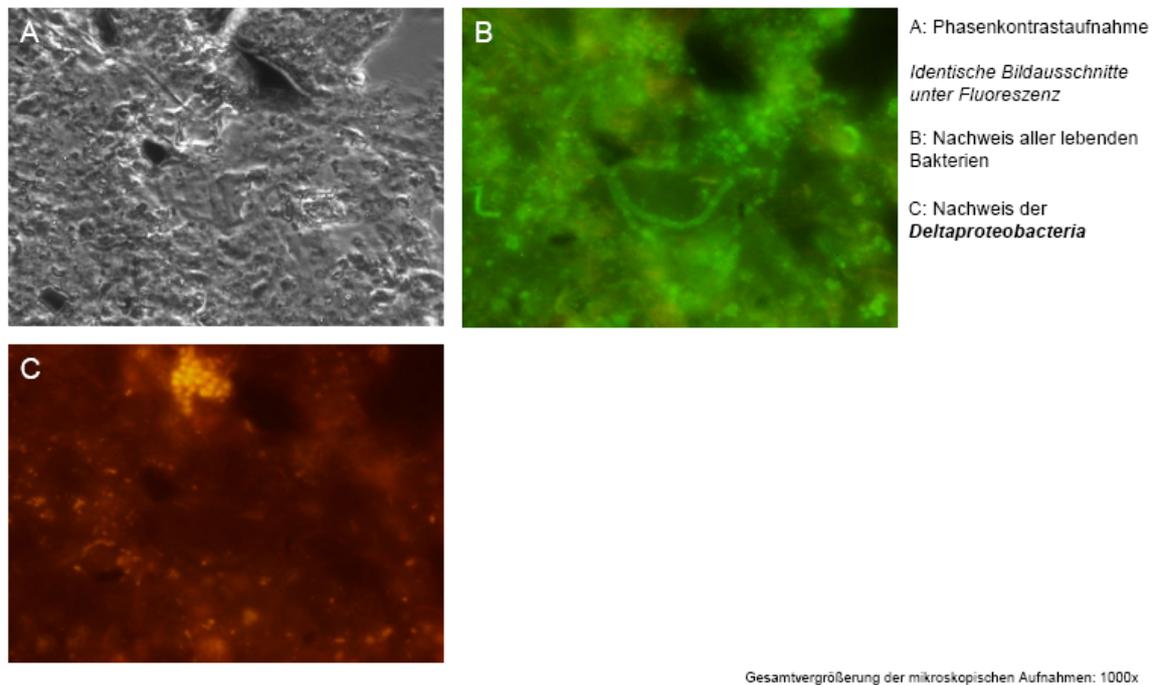


Gesamtvergrößerung der mikroskopischen Aufnahmen: 1000x

Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitfilzanode, analysiert mittels VIT®-Gensondentechnologie (Probe 2).



Zusammensetzung eines Biofilms von einer Kohlenstoffpapieranode, analysiert mittels VIT®-Gensondentechnologie (Probe 3).



Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitfilzanode, analysiert mittels VIT®-Gensondentechnologie (Probe 4).