



Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

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

KURZBERICHT

Im Auftrag von:

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



Bevollmächtigter Vertreter:



Projektleitung:



Forschungsinstitut für Wasser- und Abfallwirtschaft an der RWTH Aachen (FiW) e.V. · www.fiw.rwth-aachen.de
Kackertstr. 15-17 · 52056 Aachen · Fon 0241 80 2 68 25 · Fax 0241 80 2 28 25 · fiw@fiw.rwth-aachen.de



Aktenzeichen IV-7-042 600 003 H

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

KURZBERICHT

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 Abfallwirt-
schaft 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

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

I Inhalt

I	Inhalt.....	I
II	Abbildungsverzeichnis.....	II
III	Tabellenverzeichnis.....	II
IV	Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole	III
1	Einleitung und Zielsetzung des Vorhabens	1
2	Funktionsweise von mikrobiellen Brennstoffzellen	2
3	Versuchsaufbau.....	4
4	Ergebnisdiskussion der labortechnischen Versuche	5
5	Zusammenfassung	12
	Literaturverzeichnis.....	14

II Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Prozesse in einer MBZ mit zwei Elektroden und einer Protonenaustauschmembran (nach Holtmann, 2005).....	3
Abbildung 2: Eingesetzte MBZ-Konfigurationen im Labormaßstab (a. Einkammer-, b. Röhren-, c. Zweikammer-MBZ.	4
Abbildung 3: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitstabanode analysiert mittels VIT®-Gensondentechnologie (Probe 1).....	6
Abbildung 4: Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen mit und ohne Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche.....	8
Abbildung 5: Leistungsdichten infolge einer automatisierten Substratversorgung in einer Ein- und einer Zweikammer-MBZ.....	9
Abbildung 6: Fließschema einer kommunalen Kläranlage, mit integrierter MBZ zur Teilstrombehandlung im Ablauf der Vorklärung.	11

III Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der untersuchten 21 MBZ-Konfigurationen.....	10
---	----

IV Verzeichnis der Abkürzungen und der Symbole

Abkürzung	Beschreibung	Einheit
BHKW	Blockheizkraftwerk	-
CO ₂	Kohlenstoffdioxid	kg/(EW·a)
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf	mg/l
e ⁻ _{Anode}	Elektronenaufnahme an der Anode	-
e ⁻ _{Kathode}	Elektrodenabgabe an der Kathode	-
H ⁺ _{Anode}	Wasserstoffprotonenabgabe an der Anode	-
H ⁺ _{Kathode}	Wasserstoffprotonenaufnahme an der Kathode	-
H ₂ O	Wasser	-
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit in der MBZ	h
MBZ	mikrobielle Brennstoffzelle	-
MSR	Messen-Steuern-Regeln (Mess- u. Regelungstechnik)	-
N _{ges}	Gesamtstickstoff	mg/l
N ₂ O	Distickstoffoxid	g/(EW·a)
	Ammoniumstickstoff	mg/l
O ₂	Sauerstoff	mg/l bzw. kg/d
PEM	Protonenaustauschmembran	-
Pt	Platin	mg
PTFE	Polytetrafluorethen	ml
R	Widerstand	Ω
TIC	total inorganic carbon (gesamter anorganisch gebundener Kohlenstoff)	mg/l
TOC	total organic carbon (gesamter organisch gebundener Kohlenstoff)	mg/l
VIT [®]	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 (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 (CO_2 und N_2O) 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 typische 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 ($1,0 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/\text{kg}_{\text{CSBabb}}$).

Im Rahmen des Vorhabens sollen im Labormaßstab 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 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 wird eine MBZ-Konfiguration ermittelt, die als Grundlage für eine weitere großskalige und praxisrelevante Optimierung 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 Faulturm einschätzen zu können, soll das MBZ-Verfahren in ein mathemati-

ches 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 CO₂-Bilanzen für eine kommunale Kläranlage mit und ohne MBZ erstellen.

2 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. 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^-_{Anode}), Protonen (H^+_{Anode}) und Kohlenstoffdioxid (CO₂).

Wie bei einer konventionellen Brennstoffzelle werden die freigesetzten Elektronen (e^-_{Anode}) über die Anode durch einen externen Stromkreis mit integriertem Widerstand (R) an die Kathode abgegeben. Zeitgleich diffundieren die Protonen durch die Protonenaustauschmembran (PEM) zur Kathode. An der Kathode reagieren die Protonen (H^+_{Kathode}) und Elektronen (e^-_{Kathode}) mit dem eingetragenen Sauerstoff ($O_{2,\text{Kathode}}$) zu Wasser (H₂O). Dieser Prozess wird als chemische Dreiphasenreaktion bezeichnet. Um die Reaktion an der Kathode nicht zu behindern, sollte die Kathodenkammer 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 Zweikammer-MBZ.

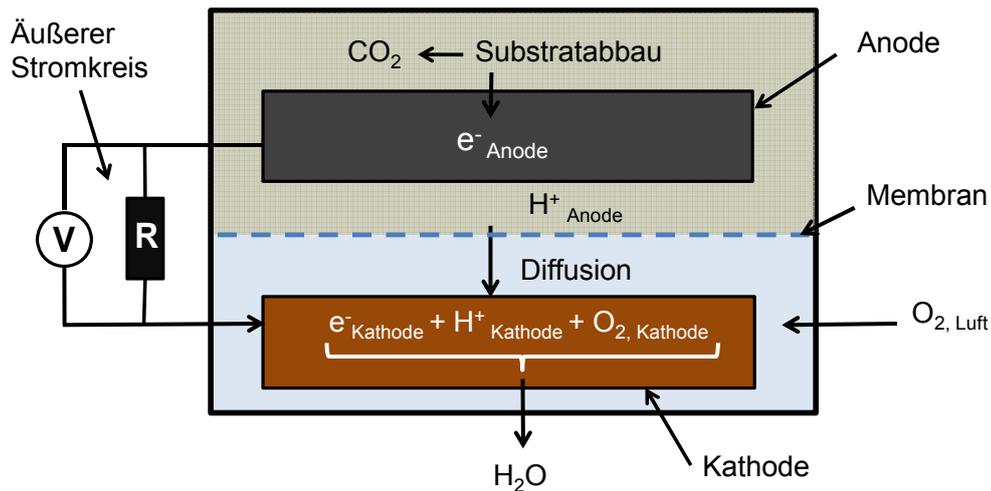


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Prozesse in einer MBZ mit zwei Elektroden und einer Protonenaustauschmembran (nach Holtmann, 2005).

Die einzelnen Komponenten lassen sich auf unterschiedliche Art und Weise in einer MBZ platzieren, daraus ergeben sich viele mögliche MBZ-Konfigurationen (u. a. Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ). Die Effektivität der unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen wird zum einen anhand der elektrischen Leistung, zum anderen anhand der Kohlenstoffelimination (CSB) beurteilt. Die Leistung einer MBZ lässt sich aus der Spannung (mV) bzw. der Stromstärke (mA) und dem externen Widerstand (Ω) bestimmen. Neben den unterschiedlichen Konfigurationen kann die Leistung der MBZ zusätzlich von den nachfolgenden Randbedingungen beeinflusst werden:

- Materialeigenschaften (Anode, Kathode, Membran)
- Art und Anzahl der Mikroorganismen in der Anodenkammer
- Katalysatoren auf der Kathodenoberfläche
- Substrate und Substratzugabe
- Leitfähigkeit, innerer Widerstand, Elektrodenpotential
- pH-Wert
- Temperatur
- Zusammenschluss mehrerer MBZ

Um die Leistungen der unterschiedlichen MBZ dennoch vergleichen zu können, werden die Leistungen unter Berücksichtigung der Elektrodenoberfläche (Anode) bzw. des Anodenkammervolumens normiert (Leistungsdichte).

3 Versuchsaufbau

Basierend auf den gewählten drei MBZ-Grundformen (Ein-, Zweikammer- und Röhren-MBZ) wurden verschiedene Ausführungen hergestellt und im Labor unter vorab definierten Randbedingungen betrieben. Die Erfassung der Spannung bzw. Stromstärke erfolgte über ein I/O-SYSTEM 750 (Fa. WAGO Kontakttechnik, Minden, Deutschland) und über einen modularen Potentiostaten (SP-150, Fa. Bio-Logic, Frankreich). Neben der kontinuierlichen Datenerfassung wurden die Spannungen und die Stromstärken täglich zweimal manuell mit einem Voltmeter 787 (Fa. Fluke Deutschland GmbH, Glottertal) erfasst. Zum weiteren Versuchsprogramm zählte die stichprobenartige Messung von pH-Wert, Temperatur und Redoxpotential mit einem Multiparametermessgerät Multi 3420 (Fa. WTW Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim, Deutschland) und den entsprechenden WTW-Messsonden.

Zu Beginn und am Ende eines jeden Zyklus wurde die CSB-Konzentration mit CSB-Küvettentests (Fa. Hach-Lange GmbH, Düsseldorf, Deutschland) bestimmt. In Intensivmessreihen wurde auch täglich während des laufenden Zyklus CSB-Konzentration auf ähnliche Weise erfasst. Weitere abwassertypische Parameter wie $\text{NH}_4\text{-N}$ und N_{ges} wurden ebenfalls über Küvettentests bestimmt. Die Summenparameter TOC und TIC wurden in den Intensivmessreihen über ein DIMATOC[®] 2000 (Fa. Dimatec Analysentechnik GmbH, Essen, Deutschland) gemessen.

Das vorrangige Ziel des Projektes lag darin, unterschiedliche MBZ-Konfigurationen und verschiedene Elektrodenmaterialien zu erproben und hinsichtlich der erzeugten Leistungen und CSB-Eliminationsraten miteinander zu vergleichen. Im Labor wurden verschiedene MBZ-Konfigurationen mit unterschiedlichen Materialien betrieben. In Abbildung 2 sind Fotos von einigen der untersuchten MBZ-Konfigurationen dargestellt.

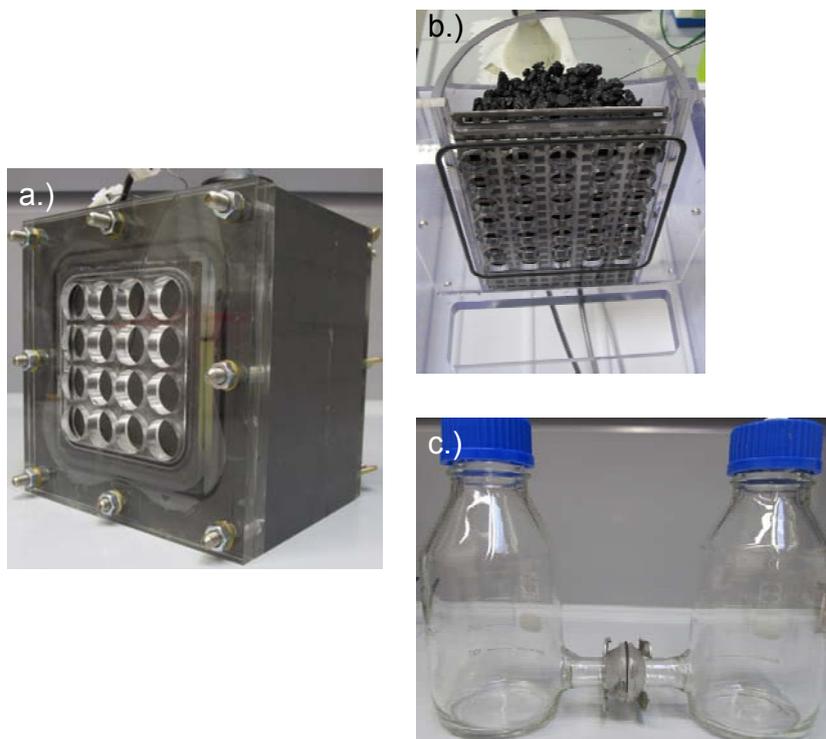


Abbildung 2: Eingesetzte MBZ-Konfigurationen im Labormaßstab (a. Einkammer-, b. Röhren-, c. Zweikammer-MBZ).

4 Ergebnisdiskussion der labortechnischen Versuche

Die wichtigsten Ergebnisse aus den insgesamt 21 Versuchsreihen werden nachfolgend kurz zusammengetragen und miteinander verglichen.

Biofilmbildung, Mikroorganismen und Elektrodenmaterial

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. Die Inokulation der einzelnen MBZ erfolgte mit „frischem“ Primärschlamm von der Kläranlage Bochum-Ölbachtal (Ruhrverband). 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.

Bei der Wahl der Elektrodenmaterialien wurde Wert darauf gelegt, dass sie keine toxischen Auswirkungen auf die Mikroorganismen in den Anodenkammern haben, sowie gute chemische und physikalische Eigenschaften besitzen. In den Versuchsreihen wurden Elektroden aus Graphitgranulat, Graphitfilz, Graphitstäbe, Kohlenstoffpapier und Kohlenstoffgewebe mit unterschiedlichen Abmessungen eingesetzt. Die Versuchsreihen haben gezeigt, dass die Biofilmbildung auf rauen 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.

Anhand der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass einige Materialien in den ausgewählten Konfigurationen ungeeignet waren. Unter bestimmten Voraussetzungen konnten Auflösungserscheinungen der Kohlenstoffpapieranode in einer Röhren-MBZ beobachtet werden. Die Turbulenzen in der Anodenkammer der Röhren-MBZ führten dazu, dass sich auf der glatten Oberfläche (Graphitplatte) trotz mehrfacher Veränderungen des MSR-Konzeptes kein Biofilm ausgebildet hat.

Mithilfe der speziellen mikrobiologischen Analysen wurden die Klassen *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* nachgewiesen. Einige Gattungen dieser Klassen sind in der Lage, Elektroden an die Anode abzugeben. Einzelne Gattungen der *Gamma*- und *Deltaproteobacteria* konnten mit dem gewählten Nachweisverfahren nicht explizit nachgewiesen werden.

Exemplarisch ist in der nachfolgenden Abbildung 3 die Biofilmzusammensetzung auf einer Graphitstabelektrode dargestellt. Die Aufnahmen zeigen jeweils identische Bildausschnitte unter dem Fluoreszenzmikroskop. In Bild A sind eine Phasenkontrastaufnahme, in Bild B alle lebenden Mikroorganismen und in Bild C die *Deltaproteobacteria* bei 1.000-facher Vergrößerung dargestellt.

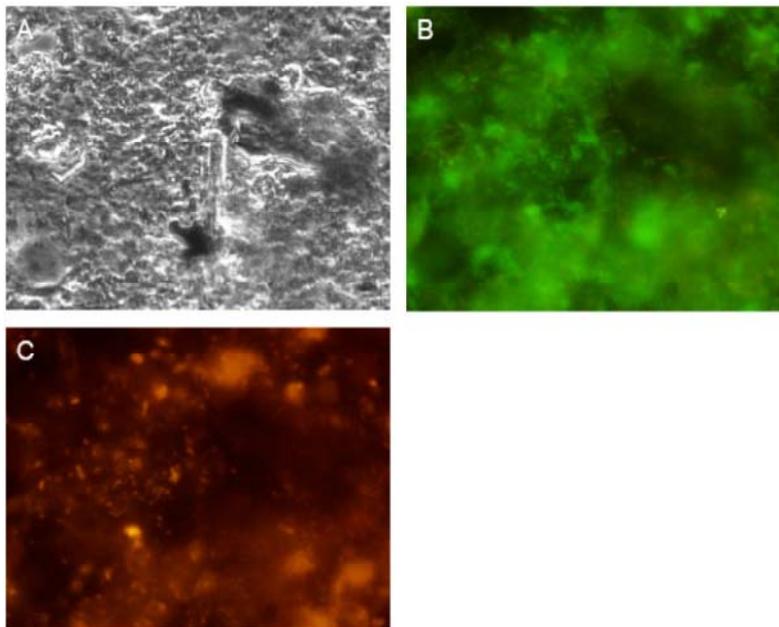


Abbildung 3: Zusammensetzung eines Biofilms von einer Graphitstabanode analysiert mittels VIT®-Gensondentechnologie (Probe 1).

In Abhängigkeit der eingesetzten Primärschlämme und der Elektrodenmaterialien konnte die Zusammensetzung der Biofilme variieren. 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.

Substratversorgung in der Anodenkammer

Um in allen Versuchsreihen ähnliche Substrate zu untersuchen, wurde zu Beginn des Projektes eine ausreichende Abwassermenge aus dem Ablauf einer Vorklärung entnommen. Durch die Zugabe einer externen Kohlenstoffquelle (Glycotat) wurden zwei unterschiedlich stark belastete Abwässer hergestellt. Anschließend wurden diese portioniert und eingefroren. Die filtrierten CSB-Konzentrationen der beiden Abwasserzusammensetzungen lagen bei 379 und 630 mg_{CSB/l}. Durch die Zugabe einer pH-Pufferlösung wurden die Konzentrationen der Abwässer auf 200 bis 360 mg_{CSB/l} verdünnt. Zusätzlich wurde in einigen Versuchsreihen synthetisches Abwasser nach DIN EN ISO 11733 (Deutsches Institut für Normung e. V., 2004) bzw. Monosubstrate wie Glucose oder Natriumacetat eingesetzt. Die Substratzugabe in den batchbetriebenen Ein- und Zweikammer-MBZ erfolgte in der Regel erst bei einem rapiden Leistungsabfall. Am Ende eines jeweiligen Betriebszyklusses konnten über Analysen CSB-Eliminationsraten zwischen 67 und 90 Prozent bestimmt werden.

Die Substratversorgung der Röhren-MBZ erfolgte über ein erstelltes MSR-Konzept. Die Röhren-MBZ wurde bei einem vorab definierten Leistungsabfall innerhalb eines Zeitfensters mit neuem Substrat beschickt. Auf diese Weise konnten die Leistungen der MBZ auf einem annähernd konstanten Niveau gehalten werden. Die CSB-Eliminationsraten in den Röhren-MBZ lagen bei durchschnittlich 80 Prozent.

Mit den Versuchsreihen 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 über einen längeren Zeitraum Leistung erzeugen. Abhängig von den Konfigurationen und den CSB-Konzentrationen erzeugten die MBZ zwischen einem und mehreren Tagen Strom.

Die maximalen Leistungsdichten der Materialuntersuchungen ohne Katalysator lagen in einer Einkammer-MBZ bei 17 mW/m^3 ($1,8 \text{ mW/m}^2$). In den Zweikammer- und Röhren-MBZ konnten maximale Leistungsdichten zwischen 250 und 295 mW/m^3 (50 mW/m^2) erzeugt werden. Für die verwendeten Monosubstrate wie Glucose oder Natriumacetat konnten zum Teil deutlich kürzere Aufenthaltszeiten (12 Stunden) und höhere Leistungsdichten (330 mW/m^3) bestimmt werden.

Einsatz von Platinkatalysatoren auf der Kathodenoberfläche

Mit Graphitfilzanoden wurden in den Versuchsreihen ohne Katalysator die höchsten Leistungsdichten erzielt. Aus diesem Grund wurde dieses Anodenmaterial auch für die weitere Optimierung der drei MBZ-Konfigurationen ausgewählt. Um die Leistung der MBZ weiter zu steigern, wurde ein Katalysator auf der Kathodenoberfläche aufgetragen.

In einer ersten Versuchsreihe konnte mit einer eingesetzten Miniatur-MBZ eine maximale Leistungsdichte von 1.430 mW/m^3 (144 mW/m^2) erzeugt werden. Verglichen mit den Spitzenleistungen aus den Versuchsreihen ohne Katalysator auf der Kathodenoberfläche (Röhren-MBZ: 295 mW/m^3) konnte eine fünffach höhere Leistungsdichte erreicht 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 mW/m^3 erzeugt werden. In den Versuchsreihen ohne Katalysator lag die Leistung mit diesem Anodenmaterial bei 15 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 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 Leistungsdauer der MBZ um einen Tag zu verlängern. In Abhängigkeit von der MBZ-Konfiguration konnte eine CSB-Elimination 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. In Abbildung 4 sind die maximalen Leistungsdichten der drei untersuchten MBZ-Konfigurationen mit und ohne Katalysator auf der Kathodenoberfläche dargestellt.

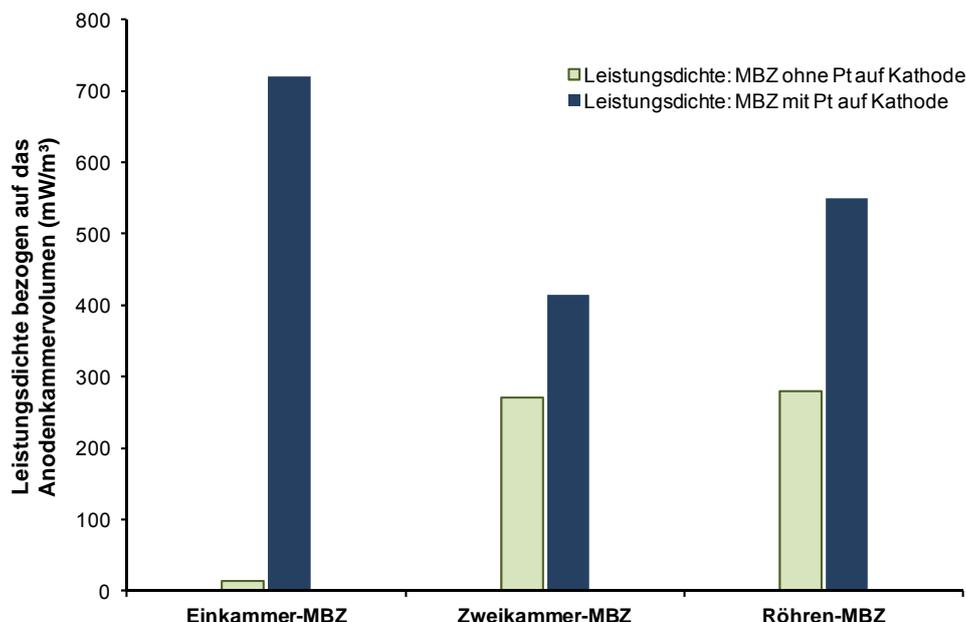


Abbildung 4: Leistungsvergleich zwischen unterschiedlichen MBZ-Konfigurationen mit und ohne Platinkatalysator auf der Kathodenoberfläche.

Weitere Untersuchungen zu Biofilmwachstum, Temperatur und MSR-Konzept

Neben unterschiedlichen Elektrodenmaterialien wurden in ausgewählten MBZ-Konfigurationen weitere leistungsbeeinflussende Faktoren untersucht.

In einer Versuchsanordnung (Einkammer-MBZ) wurde der Einfluss von Biofilmbildung auf der Kathodenoberfläche (Kohlenstoffgewebe) betrachtet. 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 Protonenaustauschmembran 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.

In Anlehnung an die automatische Substratversorgung der Röhren-MBZ wurde für die Ein- und Zweikammer-MBZ ebenfalls ein MSR-Konzept entwickelt, das die Substratversorgung in Abhängigkeit von der Kohlenstoffeliminationsrate automatisierte. Durch das MSR-Konzept konnten die MBZ annähernd konstante Leistungen erzeugen. Konstruktionsbedingt fiel in der Zeit, in der die MBZ entleert und gefüllt wurden, die Leistung kurzzeitig ab. 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 Abbildung 5 sind exemplarisch die Versuchsreihen einer Einkammer- und einer Zweikammer-MBZ mit automatischer Substratversorgung dargestellt.

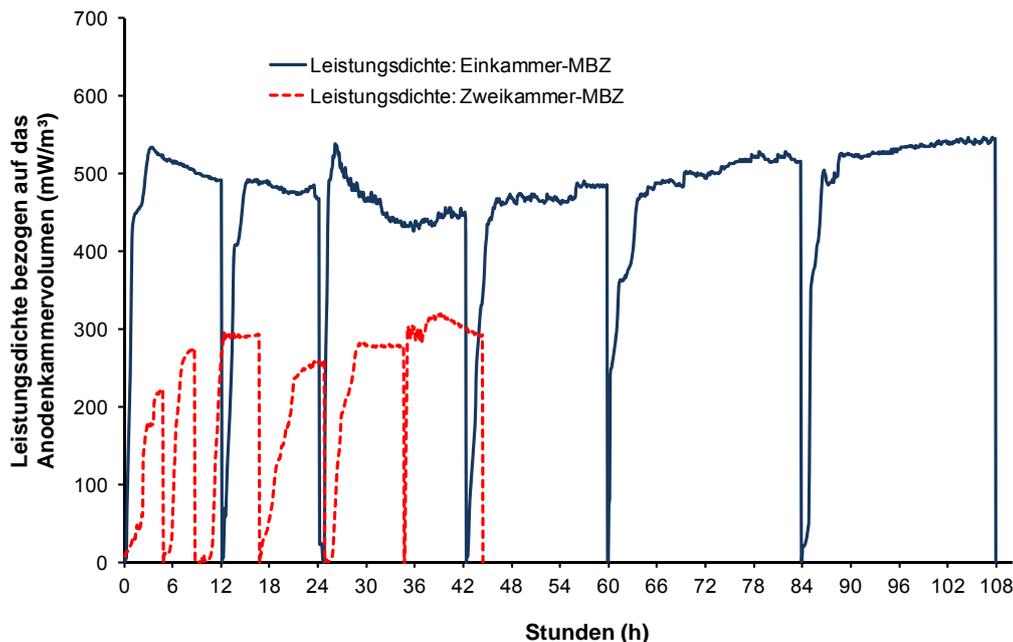


Abbildung 5: Leistungsdichten infolge einer automatisierten Substratversorgung in einer Ein- und einer Zweikammer-MBZ.

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 mW/m^3 (80 mW/m^2) erreicht werden. Während der gesamten Versuchsreihe lagen die Temperaturen der MBZ bei $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Mit Hinblick auf einen praxisnahen Betrieb wurde in einer Versuchsreihe eine MBZ bei unterschiedlichen Temperatureinstellungen betrieben. Ausgehend von den konstanten Laborbedingungen ($20 - 21 \text{ }^\circ\text{C}$) wurden mit der MBZ weitere Temperatureinstellungen von 28 , 14 und $4 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Bei gleichbleibender Kohlenstoffbelastung (CSB: 300 mg/l) konnten für die Temperatureinstellungen unterschiedliche Leistungsdichten ermittelt werden. Erwartungsgemäß erzeugte die MBZ bei $28 \text{ }^\circ\text{C}$ die höchsten Leistungsdichten von bis zu 300 mW/m^3 . Das Herabsetzen der Temperatur auf $14 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 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 $4 \text{ }^\circ\text{C}$ der Betrieb einer MBZ möglich ist (140 mW/m^3). Mit sinkender Temperatur verlängerte sich die HRT von 2 auf 11 Tage. Weitere Versuchsreihen wurden mit dieser Temperatureinstellung nicht durchgeführt. Ob MBZ dauerhaft effektiv bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ betreiben werden können, wurde nicht weiter untersucht, da $4 \text{ }^\circ\text{C}$ auch nicht der typischen Abwassertemperatur entsprechen. Die CSB-Elimination lag in den untersuchten Zyklen zwischen 82 und 87 Prozent.

Gegenüberstellung der Ergebnisse aus den Laborversuchen

Die Ergebnisse aus allen 21 Versuchsreihen sind in Tabelle 1 dargestellt. Neben den eingesetzten Elektrodenmaterialien sind für jede MBZ-Konfiguration die ermittelten CSB-Eliminationsraten und die maximalen Leistungsdichten aufgeführt.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der untersuchten 21 MBZ-Konfigurationen.

Abschnitt 1: Variationen der Anodenmaterialien					
MBZ	Anode	Kathode	Membran	CSB-Elimination [%]	max. Leistungsdichte [mW/m ³]
Einkammer MBZ	Graphitgranulat	K.-Papier (PTFE)	X	81	7
	Graphitfilz	K.-Papier (PTFE)	X	76	16
	Graphitplatte	K.-Papier (PTFE)	X	73	17
	K.-Papier	K.-Papier (PTFE)	X	80	14
Zweikammer-MBZ	Graphitgranulat	K.-Gewebe	X	75	250
	Graphitfilz	K.-Gewebe	X	84	270
	Graphitstäbe	K.-Gewebe	X	80	160
	K.-Papier	K.-Gewebe	X	81	160
Röhren-MBZ	Graphitgranulat	K.-Papier (PTFE)	X	85	120
	Graphitfilz	K.-Papier (PTFE)	X	83	295
	Graphitplatte	K.-Papier (PTFE)	X	.*	.**
	K.-Papier	K.-Papier (PTFE)	X	.*	.**
Abschnitt 2: Einsatz eines Platinkatalysators auf den Kathodenoberflächen					
Einkammer (Miniatur)	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	–	90	1.430
Einkammer (Würfel)	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	–	80	720
Zweikammer	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	X	82	415
Röhre	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	–	83	550
Abschnitt 3: Weitere Untersuchungen, Biofilm, Temperatur, Volumenänderung und MSR					
Einkammer (Biofilm)	Graphitfilz	K.-Gewebe ohne Pt	–	50	90
Zweikammer (Temp.)	Graphitfilz/-granulat	K.-Gewebe mit Pt	X	85	1.720
Einkammer (Volumen)	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	–	83	300
Einkammer (MSR)	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	–	20-30	540
Zweikammer (MSR)	Graphitfilz	K.-Gewebe mit Pt	X	20-30	300-320

* keine CSB-Elimination, da Störungen im Betrieb festgestellt wurden.

** kaum messbare Spannungen bzw. Leistungen, da Betrieb gestört war, s. o.

Eingliederung der MBZ-Technik in den Abwasserreinigungsprozess

Mithilfe der Ergebnisse (CSB-Elimination und Leistung) aus den Versuchsreihen wurden mit mathematischen Modellrechnungen die Auswirkungen des Einsatzes einer MBZ auf den Abwasserreinigungsprozess einer Kläranlage abgeschätzt. Neben der energetischen Betrachtung wurden auch mögliche CO₂-Einsparungen durch die MBZ ermittelt und bewertet.

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 bestimmt. 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. Bei der Modellrechnung wurde davon ausgegangen, dass in der MBZ nur 50 Prozent des zugeführten gelösten CSB eliminiert wurden. Die Elimination von partikulären CSB-Bestandteilen wurde nicht berücksichtigt.

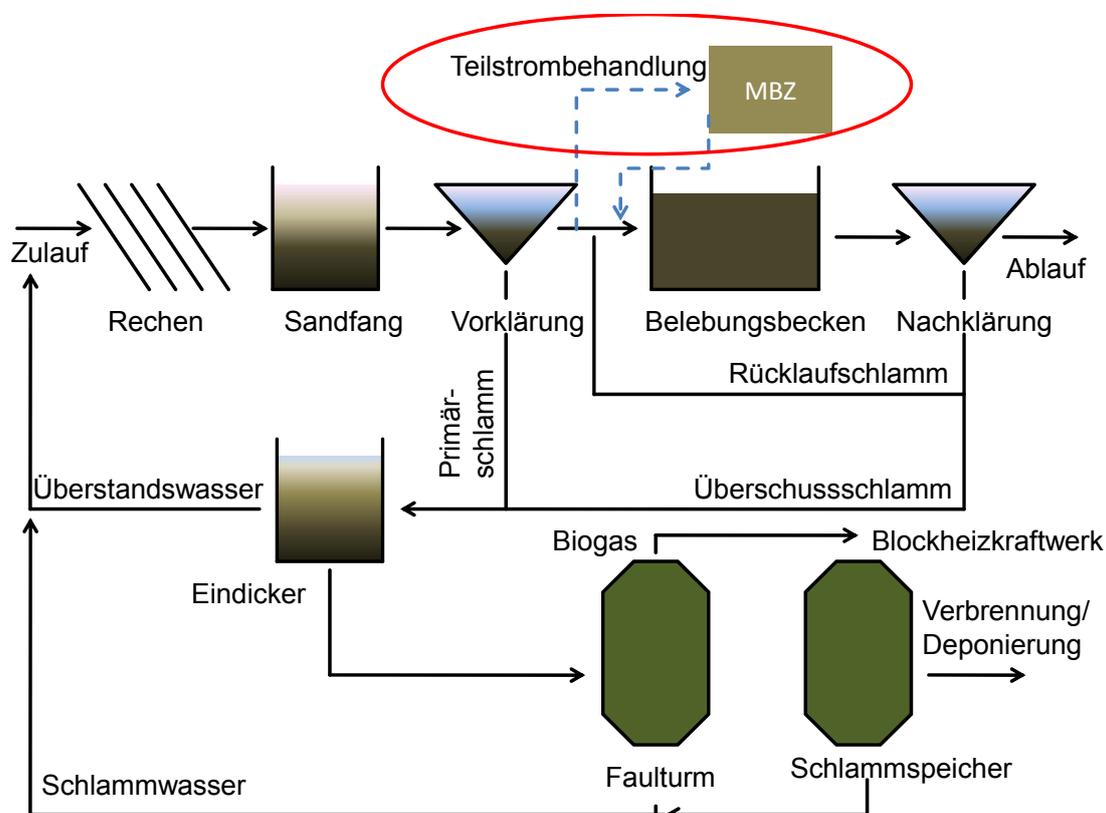


Abbildung 6: Fließschema einer kommunalen Kläranlage, mit integrierter MBZ zur Teilstrombehandlung im Ablauf der Vorklärung.

Für die Modellkläranlage ohne MBZ wurde bei einer Anschlussgröße von 50.000 EW ein spezifischer Energieverbrauch mit externem Energiebezug von 37 kWh_{elektr.}/(EW·a) ermittelt. Abhängig von den drei untersuchten Szenarien (Beschickung mit 10, 20 und 30 Prozent des Ablaufvolumenstroms der Vorklärung) konnte der spezifische „externe“ Stromverbrauch der Modellkläranlage mit einer MBZ im Ablauf der Vorklärung auf 34,7 kWh_{elektr.}/(EW·a) reduziert werden. Diese Zahlen dienen als erste Abschätzung, um das Einsparpotenzial durch die MBZ darzustellen. In einer 2. Phase soll das mathemati-

sche Modell mit den Ergebnissen aus den weiteren Untersuchungen erweitert bzw. ausgebaut werden.

Die CO₂-Emissionen einer Kläranlage setzen sich aus „natürlichen“ Emissionen, die bei der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphor-Elimination freigesetzt werden und Emissionen, die aus der Stromerzeugung stammen, zusammen. Der natürliche Anteil kann überschläglich mit 36,5 kg_{CO2}/(E·a) angegeben werden. Über die Strommix-Angaben des Umweltbundesamtes (2010) (1 kWh = 0,575 kg_{CO2}) und den spezifischen Stromverbrauch von 37 kWh_{elektr.}/(EW·a) lassen sich infolge des externen Strombezuges zusätzliche CO₂-Emissionen von ca. 21,3 kg_{CO2}/(EW·a) bestimmen. Unter der Annahme, dass durch den Einsatz einer MBZ die natürlichen CO₂-Emissionen nicht beeinflusst werden, erfolgt eine CO₂-Reduktion nur über Menge des eingesparten Stroms (2,3 kWh_{elektr.}/(EW·a)). Somit lassen sich die CO₂-Emissionen von 21,3 kg_{CO2}/(EW·a) auf 20,0 kg_{CO2}/(EW·a) senken.

Zusätzlich sollten noch die Distickstoffmonoxid-Emissionen (N₂O) einer Kläranlage berücksichtigt werden. Unter gewissen Voraussetzungen (geringe O₂-Konzentration im Belebungsbecken, hohe Sulfid-Konzentrationen, stoßweise Belastungen, große Mengen leicht abbaubarer Substanzen) ergeben sich für die Umwelt N₂O-Belastungen. Nach Pinnekamp (2008) können diese durchschnittlich mit 26 g_{N2O}/(EW·a) angegeben werden. Diese Emissionen sollten durch den Einsatz einer MBZ nicht verändert werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Projektziel lag darin, die zur Verfügung stehende chemische Energie aus Abwasser möglichst effektiv über eine mikrobielle Brennstoffzelle in nutzbare elektrische Energie umzuwandeln. Im Hinblick auf einen praxisnahen Einsatz der MBZ-Technik wurden drei unterschiedliche MBZ-Konfigurationen unter vorab definierten Randbedingungen betrieben. Die Effektivität der MBZ wurde anhand der erzeugten elektrischen Leistungen und der Kohlenstoffeliminationsraten beurteilt.

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 mW/m³ (80 mW/m²) 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 über den TOC. Anhand der gemessenen TOC-Konzentrationen wurde die Substratversorgung der Anodenkammern automatisiert, 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. Anhand der Modellrechnung konnte gezeigt werden, dass bei Behandlung eines Teilstromes von 30 % und einer CSB-Eliminationsrate (gelöster CSB) der MBZ von 50 % $2,2 \text{ kWh}_{\text{elektr.}}/(\text{EW}\cdot\text{a})$ auf der Kläranlage eingespart werden können. Die Energieeinsparung hat zur Folge, dass auch die CO_2 -Emissionen gesenkt werden können.

Mit den bisherigen Versuchsreihen wurde gezeigt, dass durch den Einsatz eines Platinkatalysators auf der Kathodenoberfläche die höchsten Leistungsdichten mit einer Einkammer-MBZ erzeugt werden können. 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 zur Erzeugung eines internen Rezirkulationsstroms erforderlich. Diese würden ebenfalls Investitions- und Betriebskosten einer MBZ steigern. Bei einer automatischen Substratversorgung ist für alle MBZ eine Beschickungspumpe erforderlich, deren Steuerbarkeit eine hohe, konstante Leistungsdichte der MBZ ermöglicht.

Die bisherigen Ergebnisse haben ein zusätzliches Optimierungspotenzial der MBZ aufgezeigt. In einer 2. Projektphase sollen die bisherigen Ergebnisse durch weiterführende Versuchsreihen hinsichtlich der erzeugten elektrischen Leistung weiter optimiert werden. Neben weiteren Anoden- und Kathodenmaterialien soll der Einfluss von täglich schwankenden Abwasserzusammensetzungen, Temperaturen und die Weiternutzung des Rest-CSB für die Denitrifikation untersucht werden. Anhand der Ergebnisse aus dem Labormaßstab sind größere MBZ (10 Liter) für einen Einsatz auf der kommunalen Kläranlage Bottrop (Emschergenossenschaft) geplant.

Literaturverzeichnis

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

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

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

Haberkern, 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.

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.

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.

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.

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

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