

ElektroPapier

Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

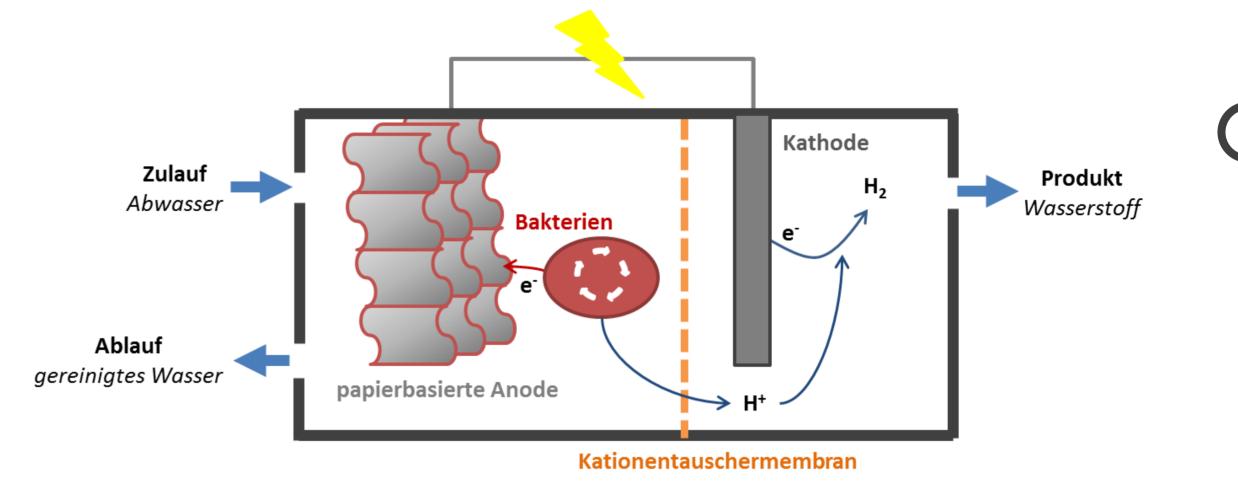
Förderkennzeichen: 03XP0041A

EnviroChemie GmbH, In den Leppsteinswiesen 9, 64380 Rossdorf; Technische Universität Braunschweig, Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie, Hagenring 30, 38106 Braunschweig; Institut für Siedlungswasserwirtschaft, Pockelstr. 2a, 38106 Braunschweig; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung, Permoserstrasse 15, 04318 Leipzig; FUMATECH BWT GmbH, Carl-Benz-Strasse 4, 74321 Bietigheim-Bissingen; Graphit Kropfmühl GmbH, Langheinrichstrasse 1, 94051 Hauzenberg; Papiertechnische Stiftung (PTS), Pirnaer Straße 37, 01809 Heidenau.

Projektbeschreibung

Im Rahmen der Fördermaßnahme ElektroPapier wird seit Sommer 2016 an der Energiegewinnung aus Abwasser geforscht. Dabei 🔾 kommen mikrobielle Elektrolysezellen (MEZ) zum Einsatz. Dieses innovative und nachhaltige Abwasserreinigungskonzept nutzt elektrochemisch aktive Mikroorganismen, welche organische Verunreinigungen im Abwasser in wertvolle Energieträger umwandeln.

Das Projekt fokussiert sich auf die Neu- und Weiterentwicklung der notwendigen Materialien um das Konzept mikrobielle Elektrolysezellen (MEZ) wirtschaftlich zu machen. Ziel ist es, eine skalierbare Technologie dreidimensionalen Flächenelektroden Basis mit Rohrreaktormodulen zu entwickeln und die Leistungsfähigkeit in der großtechnischen Anwendung mit verschiedenen Abwässern zu demonstrieren.



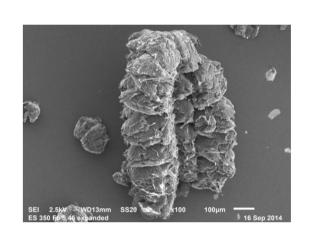
Graphit- und Dispersionsentwicklung

Graphit Kropfmühl GmbH – Dr. Robert Feher, Doris Ziehringer

Expandierte Graphite können die Leistungsfähigkeit von ElektroPapieren steigern und die Blattbildung erleichtern:

Es wurden expandierte Graphite entwickelt, die dem System eine hohe elektrische Leitfähigkeit verleihen und sedimentationsstabile wässrige Dispersionen erzeugen.







A) &B) Graphit (A) und expandierter Graphit (B) mit der selben Größenskala. B besitzt eine feinere Oberflächenstruktur und kleinere Graphitplättchen als A; C) Plasmareaktor

Kalte Plasmaverfahren führen zu einer stabileren Papiermatrix:

Die Oberflächenfunktionalisierung der expandierten Graphite mit einem kalten Plasmaverfahren führte zu einer verbesserten () Anbindung an die Papiermatrix und so zu einer verbesserten Biegefestigkeit der Papiere.

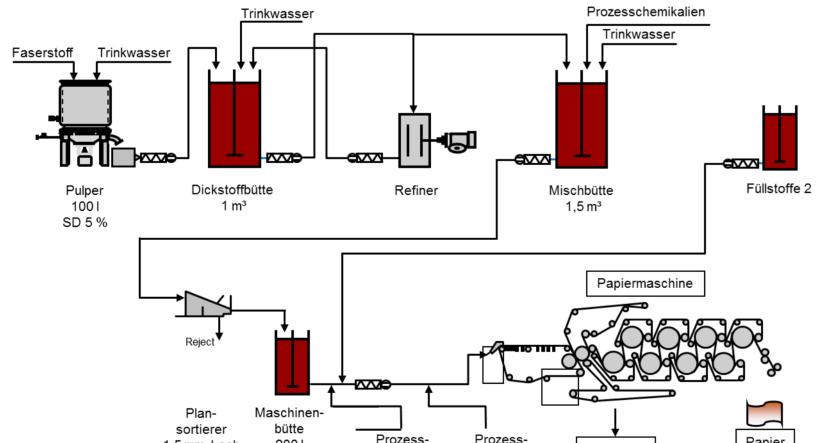


Weitere Untersuchungen werden zeigen, ob amin-funktionalisierte Graphite zu einer Verstärkung des Effekts führen

Papierentwicklung im Labor- und Technikumsmaßstab

Papiertechnische Stiftung – Dr. Stefan Knohl

Die Blattbildung im Labormaßstab wurde abgeschlossen. Die nächste Aufgabe ist die Validierung der Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die kontinuierliche Papierherstellung auf einer Versuchspapiermaschine im Technikumsmaßstab.



Schema der Versuchspapiermaschine mit Stoffaufbereitung

Stoffauflauf

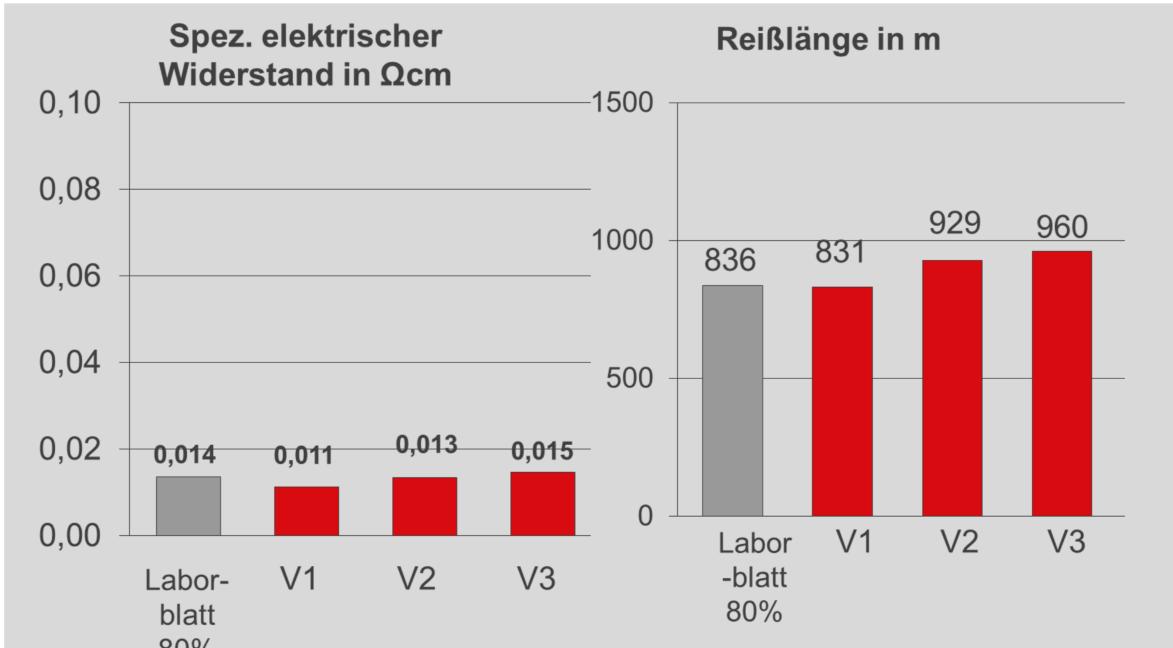
Trockenzone

Glättwerk

ElektroPapieres Produktion des Versuchspapiermaschine der auf Technikumsmaßstab

Ermittelte Zielgrößen des Elektrodenmaterials:

- Verwendung des im Labor entwickelten Retentions-Bindemittel-Systems mit Latex
- Füllstoffgehalt von Graphit ca. 79 %
- Flächenbezogene Masse der Papiere von ca. 200 g/m²
- Angepasstes Verhältnis zwischen Lang- und Kurzfaserzellstoff verbessert die mechanische Eigenschaften des Papieres
- Verdichtung der Papiere mittels Kalandrieren

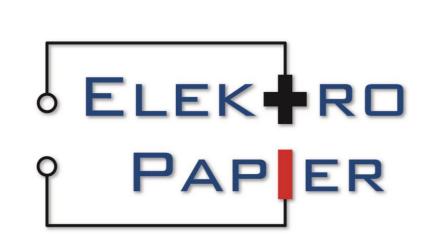


elektrischer Spez. Wiederstand und Reißlänge der Versuchspapiermaschine im Vergleich (rot) ZU Laborblättern (grau)

Der Up-Scale der Blattbildung ist bislang erfolgreich und wird noch optimiert

Koordination: Dr. Eva Gilbert EnviroChemie GmbH

In den Leppsteinswiesen 9 64380 Roßdorf, Tel.: +49 61546998-57 E-Mail: eva.gilbert@envirochemie.com









ElektroPapier

Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

Betrieb des Protottypen mit optimierten Materialien im Pilotmaßstab

TU Braunschweig Institut für Siedlungswasserwirtschaft – Prof. Thomas Dockhorn, Sören Hornig

Es wurde die Leistungsfähigkeit der entwickelten Materialien im Pilotmaßstab mit definiertem Substrat untersucht und evaluiert.

Die Laborversuche wurden bestätigt und erleichtern den Scale-Up: 🗸

Die Papieranode zeigt im Batch-Betrieb vergleichbare Stromdichten und CSB-Abbau Werte mit einer konventionellen Graphitanode.

Die Papieranoden zeigten im Prototypen-Betrieb keine mechanischen Probleme:

Die Papieranoden zeigten nach 4 Monaten im Betrieb keine Materialschwächen oder Quellerscheinungen.

Erfolgreicher Abbau des Ammoniums mit einer Papieranode:

Im Verlauf dieser Versuche mit Papieranoden konnten ebenfalls über 90 % des Ammoniums aus der Anodenkammer entfernt werden.

Betrieb	Elektrode	Substrat	mittlere Stromdichte	CSB-Abbau	CE
Batch	Graphit	Acetat	1,52 A/m ² _{Anode}	98 %	84 %
Batch	Graphit	Realabwasser	0,52 A/m ² _{Anode}	87 %	29 %
Kontinuierlich	Graphit	Realabwasser	0,12 - 0,30 A/m ² _{Anode}	37 % (PF) / 90 % (V)	1 - 6 %
Batch	Papier	Acetat	1,67 A/m ² _{Anode}	89 %	48 %
Kontinuierlich	Papier	Realabwasser	?	?	?





- A) Ergebnisse der Versuche im Prototypen; PF=Plug-Flow; V=Volldurchmischt
- B) Papieranode des Prototypen;
- C) Graphitelektrode des Prototypen.

Membranentwicklung

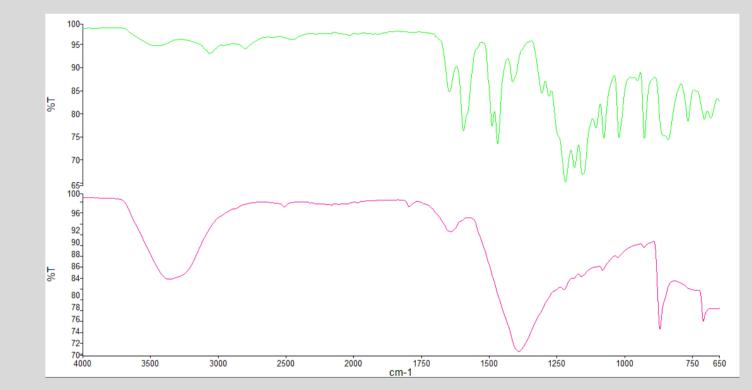
FUMATECH BWT GmbH - Dr. Bernd Bauer, Dr. Michael Jeske

Es wurden gewebeverstärkte und unverstärkte Anionen- und Kationenaustauscher-Membranen entwickelt, welche genau auf die spezifischen Anforderungen von mikrobiellen Brennstoff- und Elektrolysezellen angepasst sind

Kationenaustauschermembran zeigt nach 1 Jahr Laufzeit im Prototyp keine Leistungseinbrüche: Die Membran zeigte nach einem Jahr im Betrieb keine Degradation und ausreichende Leitfähigkeit um ohne Probleme weiter betrieben werden zu können.

Die Membran war stark mit Biofilm überwachsen, was zu einer Überlagerungen der FT-IR-Banden führt (Abb. A).

Optimierung der Fertigung der Rohrmodule durch rohrförmige Membranen: Es werden Versuche zur Herstellung von röhren-förmigen Membranen durchgeführt, welche anschließend im Demonstrator Modul eingebaut und getestet werden.





- A) Analyse der gebrauchten Kationenaustauschermembran nach 1 Jahr Laufzeit (magenta) im vgl. zum Ausgangsmaterial (grün);
- B) Membran nach Entnahme aus dem Modul am ISWW.

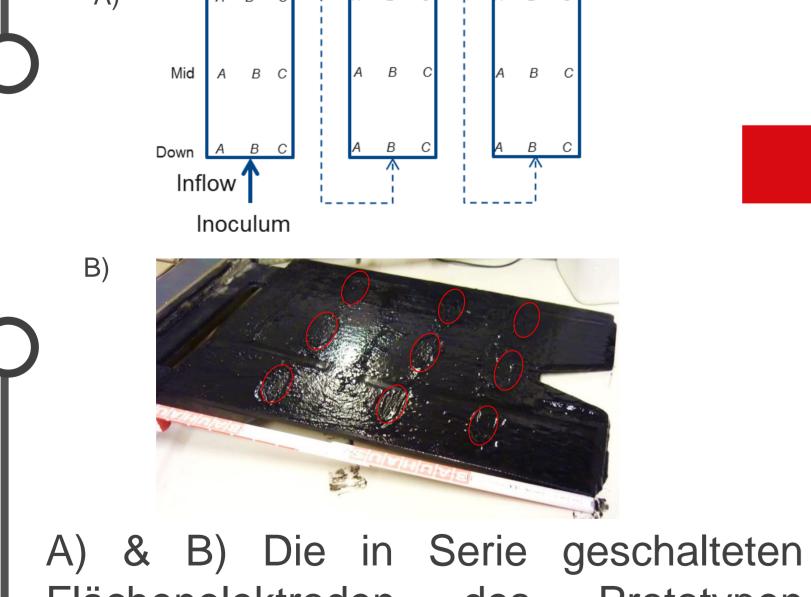
Mikrobielle Analytik des elektrochemisch aktiven Biofilms

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – Prof. Dr. Susann Müller, PD Dr. Falk Harnisch, Dr. Yuting Guo

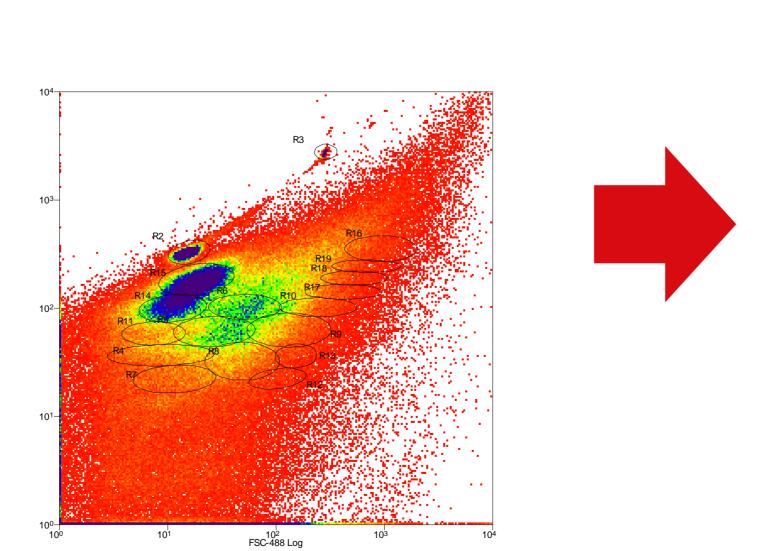
Die Probenahme und der Probentransfer wurde erfolgreich durchgeführt: ✓

Die ausgewählten Methoden sind definitiv für die Analyse mikrobieller Gemeinschaften auf Elektroden geeignet und der Probentransfer von den Partnern zum Analyselabor ist möglich.

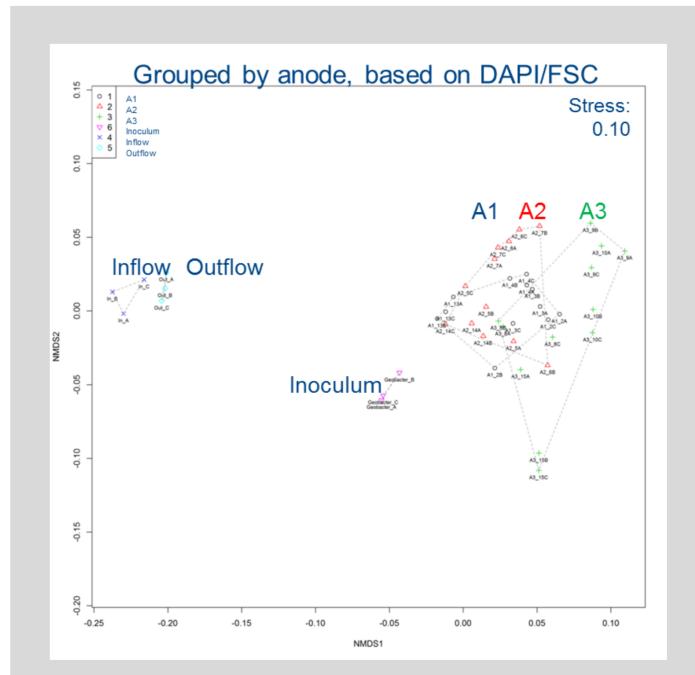
Durch die Flowzytometrie (FZ) wurde die Heterogenität der mikrobiellen Gemeinschaft auf Flächenelektroden untersucht: Es wurden die Graphitanoden des Prototypen des ISWW beprobt. Dabei wurde eine Heterogenität der mikrobiellen Gemeinschaft bezogen auf die Elektrodenreihenfolge und der Position der Bakterien auf der Elektrode untersucht.



Flächenelektroden des Prototypen wurden auf jeder Seite an 9 Stellen beprobt.



Die Proben wurden mittels FZ analysiert.
Die Farbe zeigt die Häufigkeit von Zellen (wenige (rot) - viele (blau)) mit spezifischen Eigenschaften hinsichtlich Volumen und Struktur.



Ergebnisse der FZ von verschiedenen Probenahmestellen und Anoden(A1-A3) sowie Inund Outlet

→ räumlich-zeitliche Heterogenitäten

Die Heterogenität des Biofilms ist durch die FZ detektierbar und es können Struktur-Funktions-Analysen durchgeführt werden.

Koordination:
Dr. Eva Gilbert
EnviroChemie GmbH

In den Leppsteinswiesen, 9 64380 Roßdorf, Tel.: +49 61546998-57 E-Mail: eva.gilbert@envirochemie.com









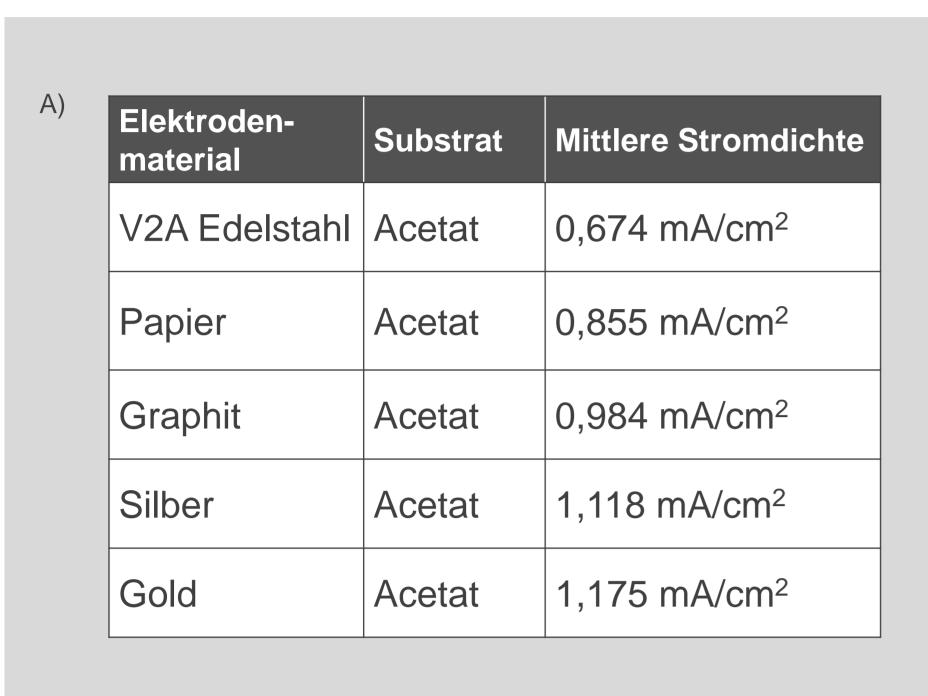
ElektroPapier

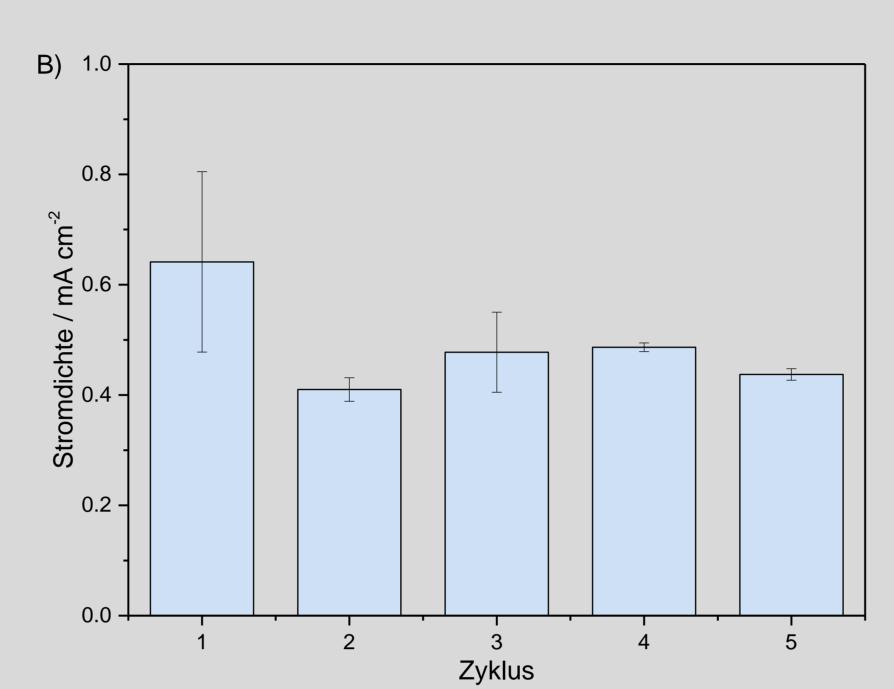
Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

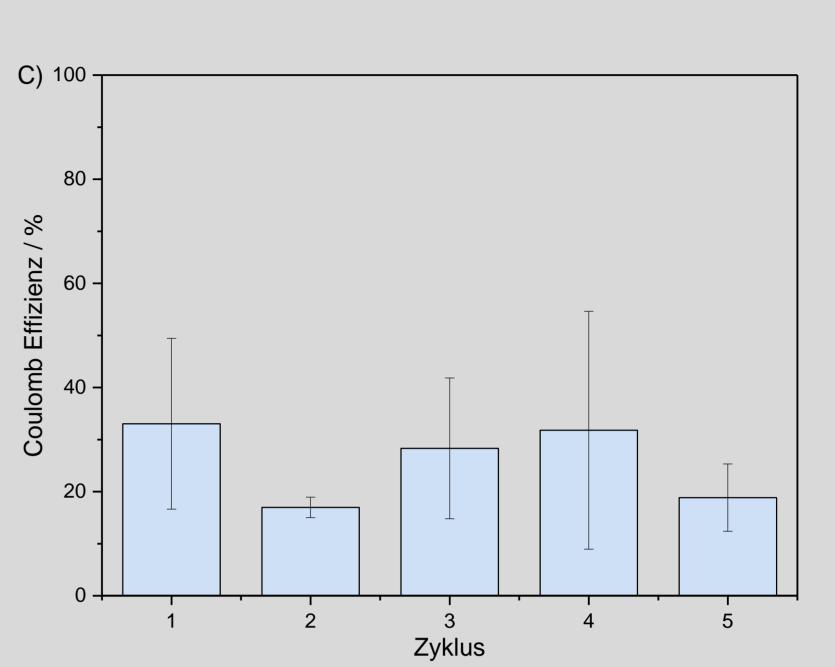
Elektrodenentwicklung im Labormaßstab

TU Braunschweig Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie – Prof. Uwe Schröder, Robert Brown

Die erreichten Stromdichten mit Papieranoden sind vergleichbar mit denen mit Graphit- und Metallelektroden: ✓
Es wurden mittlere Stromdichten von 0,855 mA/cm² mit Papierelektroden und 0,984 mA/cm² mit Plattengraphitelektroden erreicht, wodurch die Eignung der Papiere als Elektrode bewiesen ist.







Darstellung (A) der erreichten Stromstärken in Laborversuchen mit Acetat mit verschiedenen Elektrodenmaterialien; die Ergebnisse (B) der Stromdichte und (C) der Coulomb Effizienz (Anteil des zu Strom umgesetztem CSB), die bei der bioelektrochemischen Behandlung von künstlichem Molkereiabwasser erzielt werden konnten (ElektroPapieren mit 80 % Graphittyp 1, Flächengewicht von 200 g m⁻² und 4 mal kalandriert). Zyklus= Batchzyklus von 7 Tagen.

Die Behandlung von synthetischem Molkereiabwasser mit Papieranoden wurde in MBZ im Labormaßstab erfolgreich getestet: Neben der kommunalen Abwasserreinigung, sollen MEZ auch in der Industriellen Anwendung eingesetzt werden. Ein viel versprechender Einsatz für eine zukünftige Markteinführung könnte die Behandlung von Molkereiabwasser sein.

Mit synthetischem Molkereiabwasser wurden bis zu 50 % der mittleren Stromdichte von optimalem Substrat erreicht: Es wurden sehr gute Stromdichten von 0.44 mA cm⁻² mit synthetischem Molkereiabwasser und max. 0,85 mA cm⁻² mit definiertem Substrat (Acetat) erreicht.

Eine Steigerung der Leistung kann durch die Konditionierung bzw. Selektion von hoch elektrochemisch aktiven mikrobiellen Gemeinschaften, die auf das Molkereiabwasser spezialisiert sind, erreicht werden.

Elektrodengeometrie und Demonstratorentwicklung

EnviroChemie GmbH – Dr. Eva Gilbert, Ana Lena Herrling

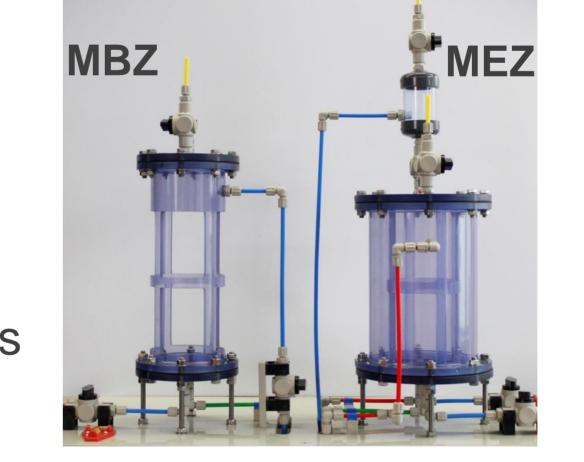
Es wurden 6 Laborreaktoren (3 MBZ und 3 MEZ) mit 3 L Volumen in Kooperation mit dem lÖNC gebaut. Dafür wurden Elektrodeneinsätze konstruiert und optimiert. Wichtige Parameter sind:

Die Eignung der Materialien für den Einsatz in bioelektrischen Systemen

- hochgradig Leitfähig
- Wasserfest
- Korrosionsstabil

Positiver Einfluss der Geometrie der Elektrode auf die Leistung des Systems

- laminare Strömungsbedingungen im Modul
- hohes Flächen/Volumen(F/V)-Verhältnis
- gute Handhabung in der Herstellung und Hochskalierung



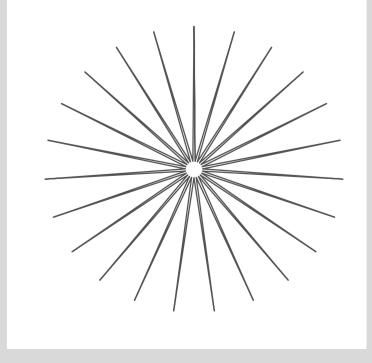


Laborreaktoren als MEZ und MBZ

Elektrodeneinsatz

Drei mögliche Elektrodengeometrien:

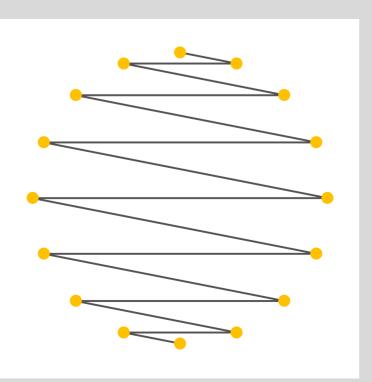
1. Geometrie: Stern



Konstruktion: Gefaltetes
Papier über die Mitte an
einem Kupferstab mit
Silberleitlack befestigt

F/V-Verhältnis: 2,65 cm²/cm³

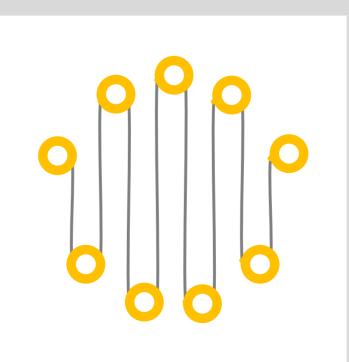
2. Geometrie: Zick- Zack



Konstruktion: Gespanntes Papier über 3 mm Ø Stäbe befestigt durch Klips und Kleber

F/V-Verhältnis: 1,59 cm²/cm³

3. Geometrie: Welle



Konstruktion: Gespanntes Papier über 10 mm Ø Rohre befestigt durch Kleber

F/V-Verhältnis: 1,02 cm²/cm³

Koordination:
Dr. Eva Gilbert
EnviroChemie GmbH

In den Leppsteinswiesen, 9 64380 Roßdorf, Tel.: +49 61546998-57 E-Mail: eva.gilbert@envirochemie.com ELEK+RO
PAP ER



Bundesministerium für Bildung und Forschung