

ElektroPapier

Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

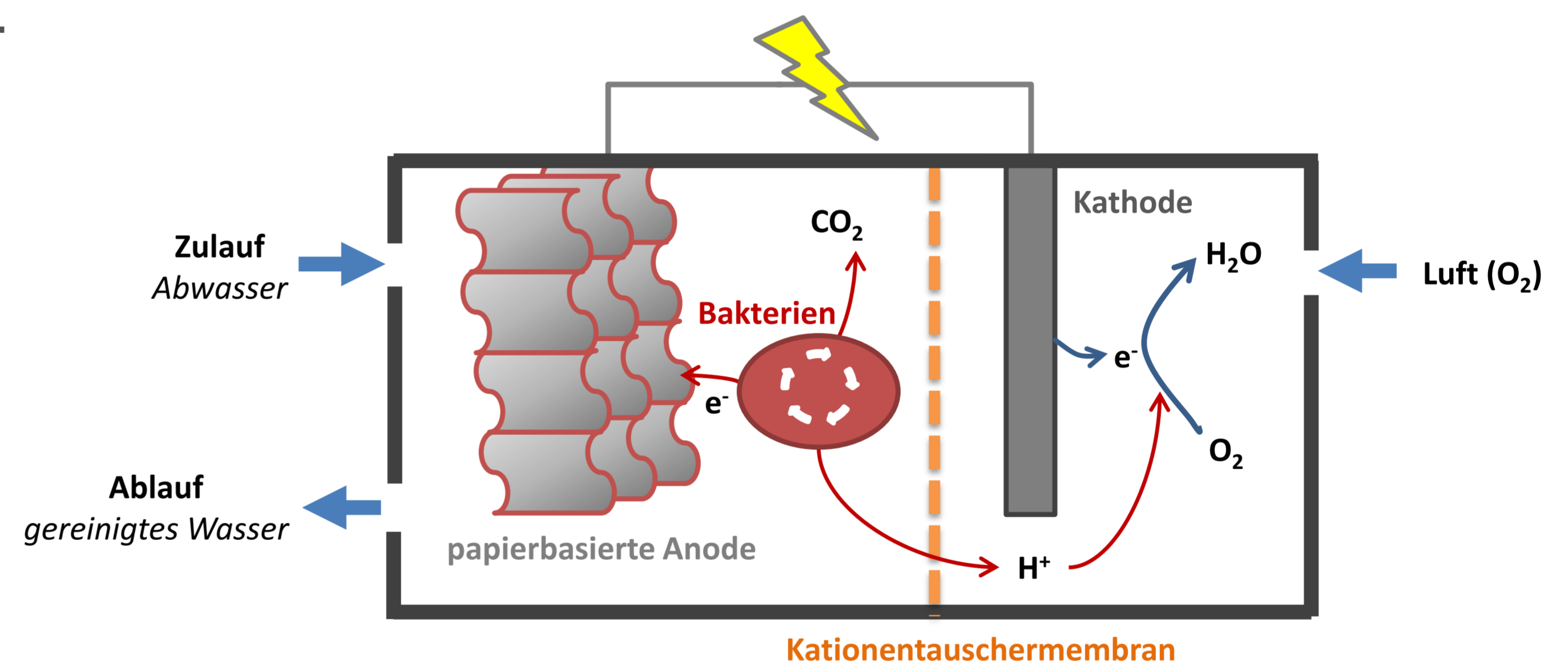


Verfahrensmodell und Zielsetzung

Innovative Verfahren im Bereich der nachhaltigen Abwasserbehandlung stellen sog. **bioelektrische Systeme** dar. Diese können als **mikrobielle Brennstoffzelle** oder **mikrobielle Elektrolysezelle** betrieben werden. Durch sie können **organische Bestandteile** im Abwasser mit Hilfe von elektrochemisch-aktiven, sich selbst reproduzierenden **Mikroorganismen** unter Erzeugung von **Energie** abgebaut werden.

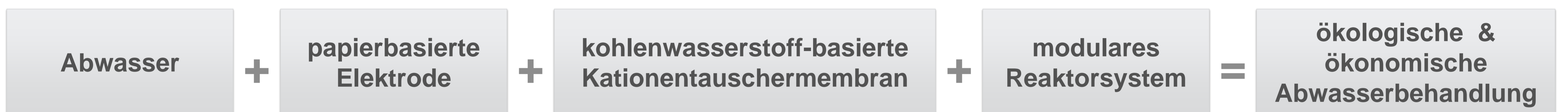
Ziel des Projektes: Steigerung der Leistungsfähigkeit **bioelektrischer Systeme** für den Einsatz zur kommunalen und industriellen Abwasserreinigung

- Optimierung der einzelnen Systemkomponenten
- Elektroden
 - Kationentauschermembran
 - Mikrobielle Gemeinschaft
 - Reaktorsystem



Schematische Darstellung eines bioelektrischen Systems in Form einer mikrobiellen Brennstoffzelle mit papierbasierter Bioelektrode
Quelle: angepasst von Schröder 2006

Motivation und Innovation



Herausforderungen:

- Elektroden** sind schlecht skalierbar, teuer und haben eine geringe Flächenleistung
→ Entwicklung einer günstigen und flexiblen **papierbasierten** Elektrode mit einer 3-dimensionalen Geometrie zur Erhöhung der Aufwuchsfläche für Mikroorganismen
- Kationentauschermembranen** sind kostenintensiv und nicht langzeitstabil
→ langzeitstabile und hochselektive **kohlenwasserstoff-basierte** Kationentauschermembranen mit einem geeigneten Anti Fouling-Verhalten
- Biofilme** sind unbestimmt und inhomogen
→ Analytik und Untersuchung der Struktur-Funktions-Beziehungen der **Biofilme** durch **Flow-Cytometrie**
- Reaktorsysteme** nicht effizient und schwer zu skalieren
→ industriell anwendbarer Demonstrator als **modularen Technologieträger** zur Reihen- und Serienschaltung



Darstellung einer 3-dimensional gefalteten Papierelektrode

ElektroPapier

Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

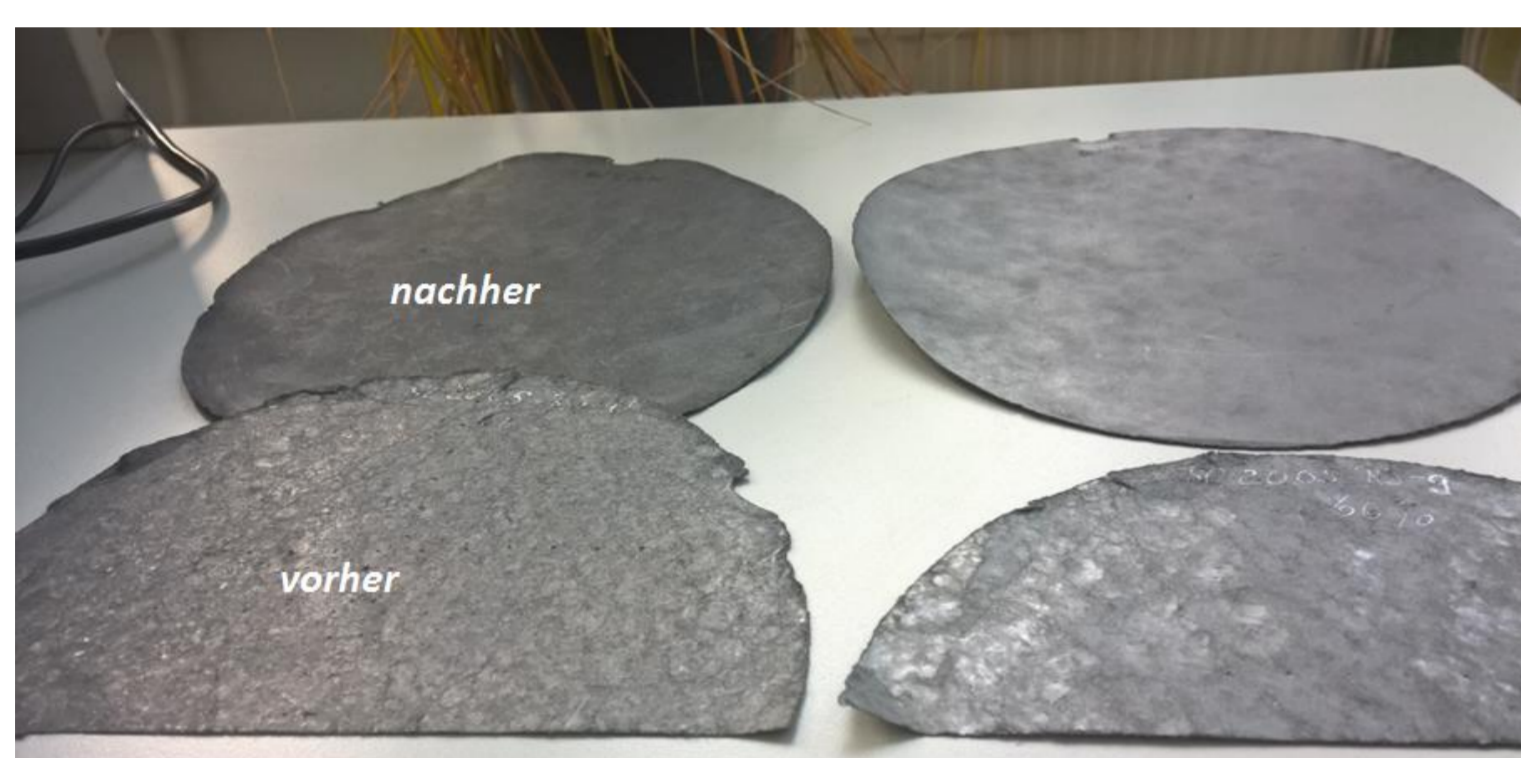
Elektrodenentwicklung im Labormaßstab

Koehler Greiz GmbH & Co. KG – Ullrich Mallon; Papiertechnische Stiftung – Tiemo Arndt, Johann Strauß; TU Braunschweig Institut für Ökologische und Nachhaltige Chemie – Prof. Uwe Schröder, Robert Brown

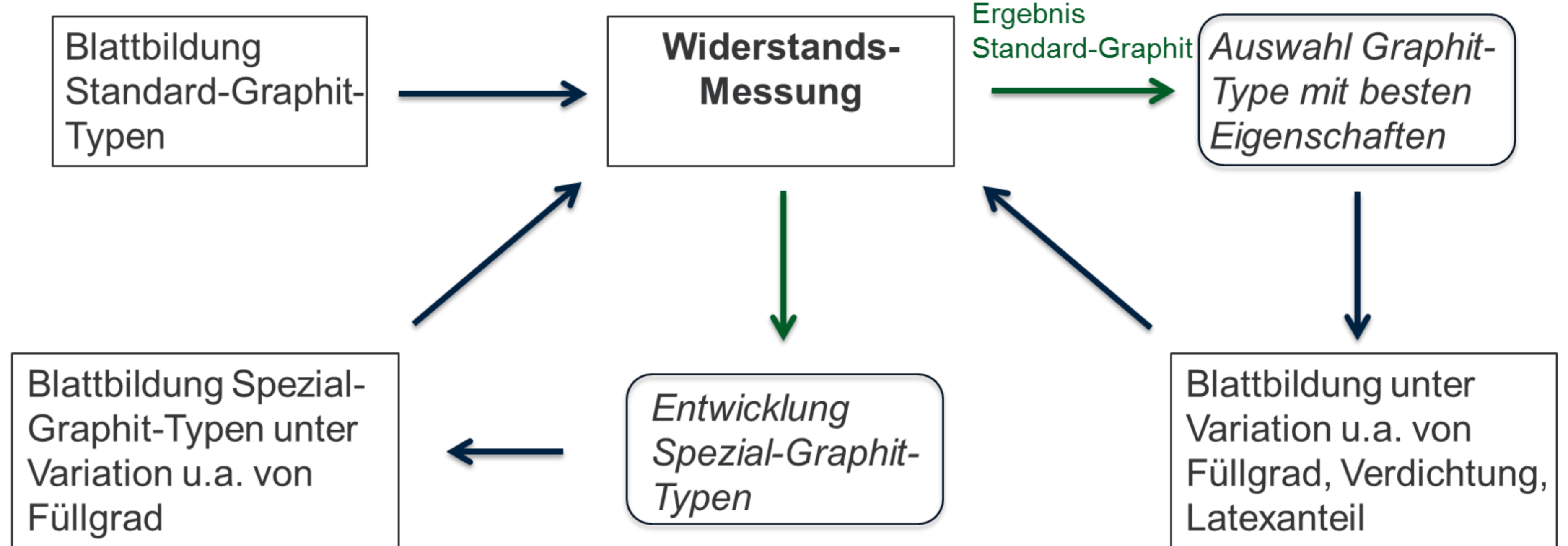
Ziel: Entwicklung eines papierartigen und leitfähigen Werkstoffes zum Einsatz in bioelektrischen Systemen als Elektrodenmaterial
→ Der Fokus in der Entwicklungsphase liegt auf einem geringen internen Widerstand des Materials

Wesentliche Einflussgrößen:

- Graphitart
- Füllgrad
- Verdichtung



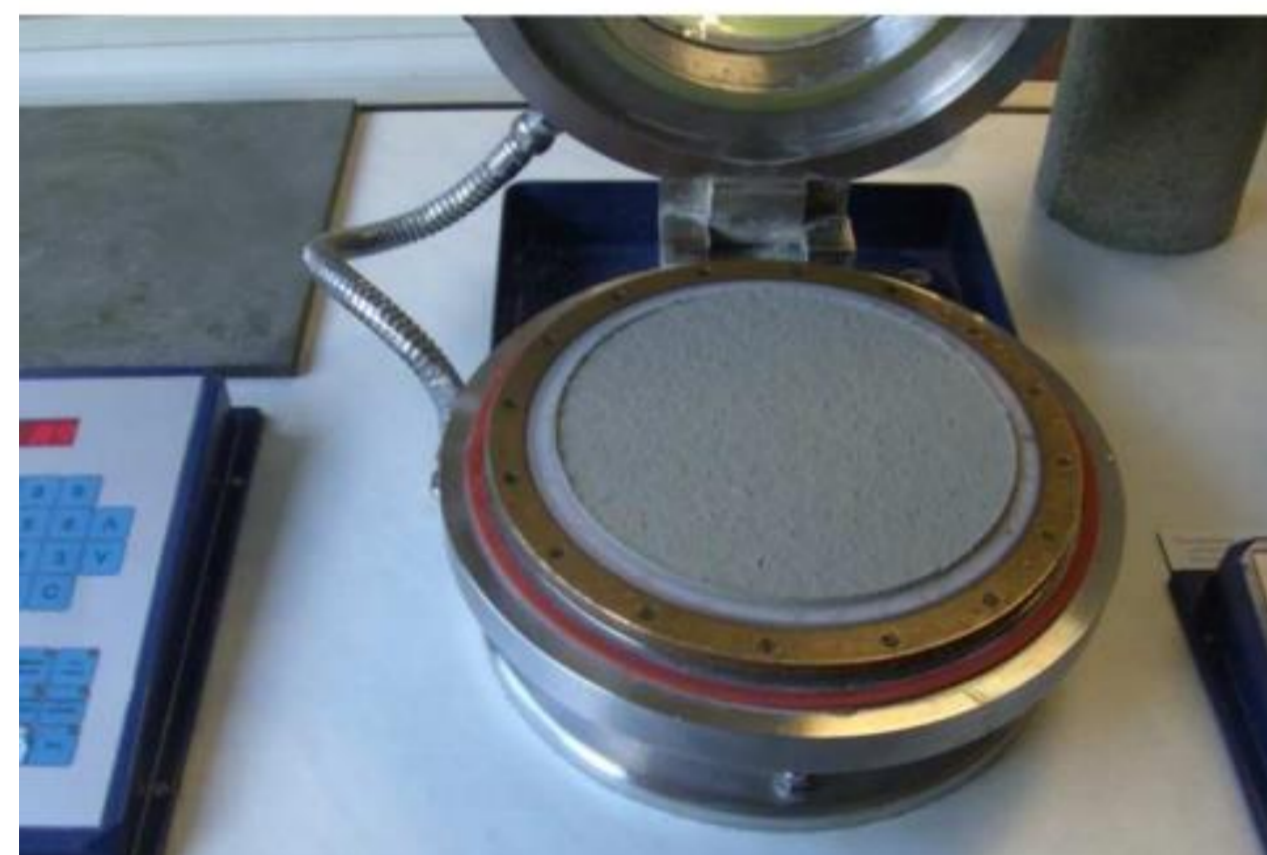
Elektrodenpapier mit unterschiedlichen Herstellungsprozessen



Schematische Darstellung der Arbeitsketten für die Elektrodenentwicklung

Arbeitsschritte:

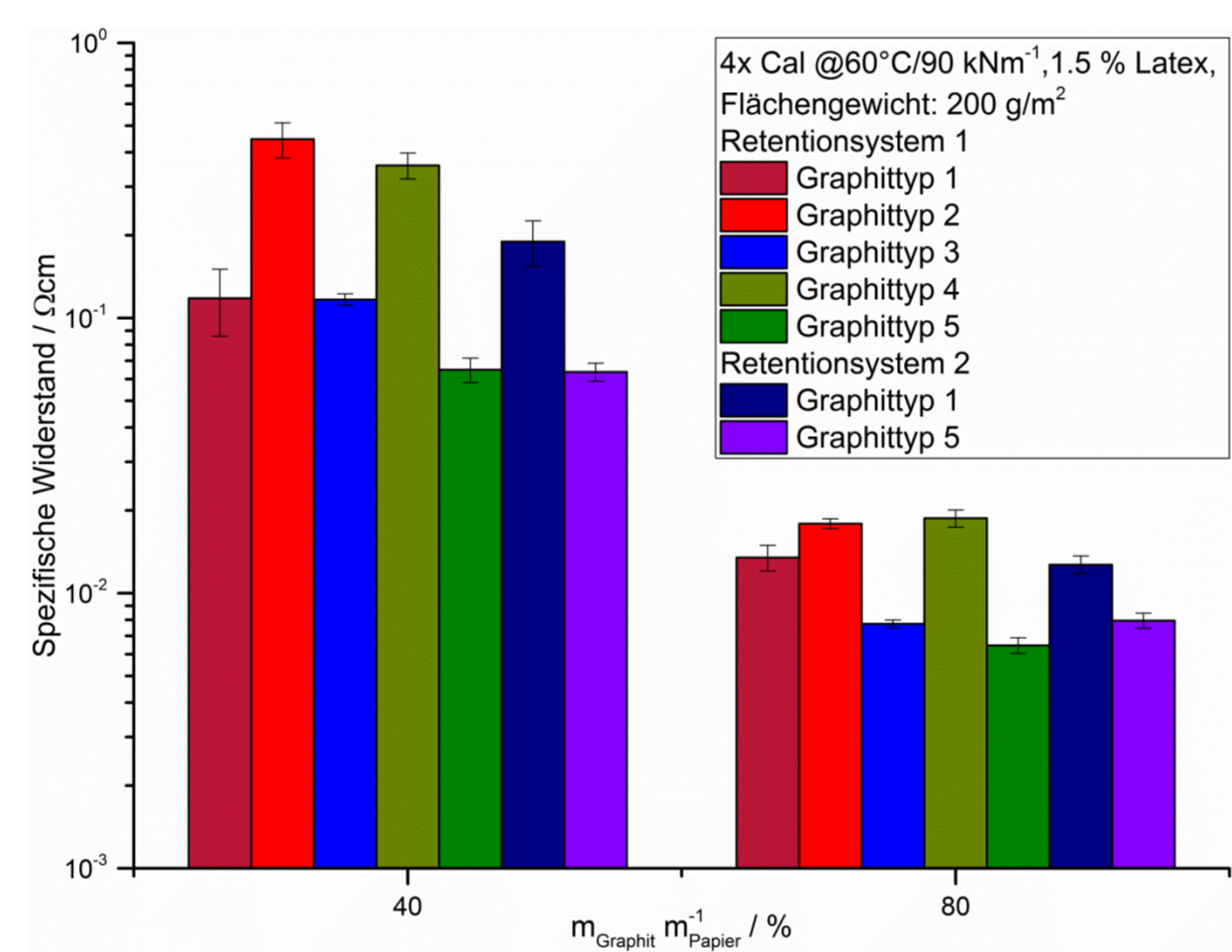
1. Blattbildung und Formation



Papierherstellung im Labormaßstab (Rapid-Köthen-Verfahren)

Optimierung der Blattbildung und Formation durch Variation des Füllstoffes und des Füllgrades

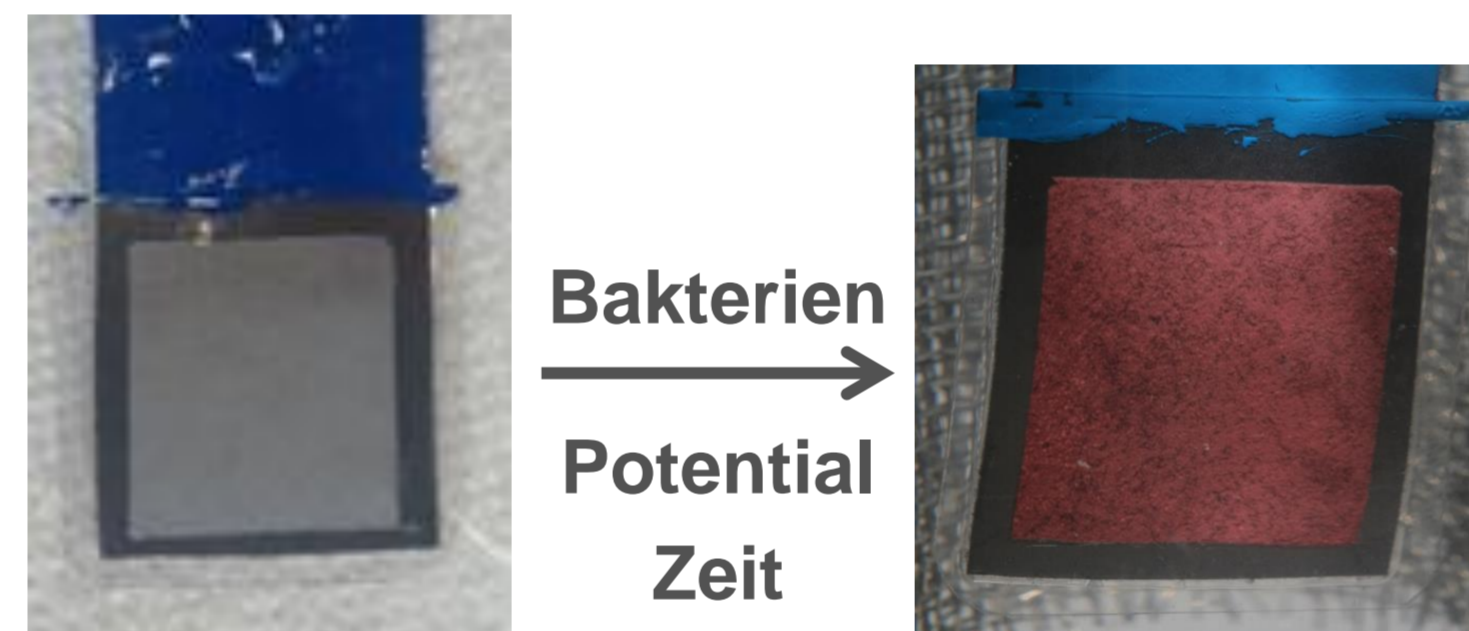
2. Materialauswahl



Spezifischer Widerstand verschiedener Laborblätter

Anwendung eines zuverlässigen Prüfverfahrens für bioelektrochemische Untersuchungen

3. Einsatz als Bioelektrode



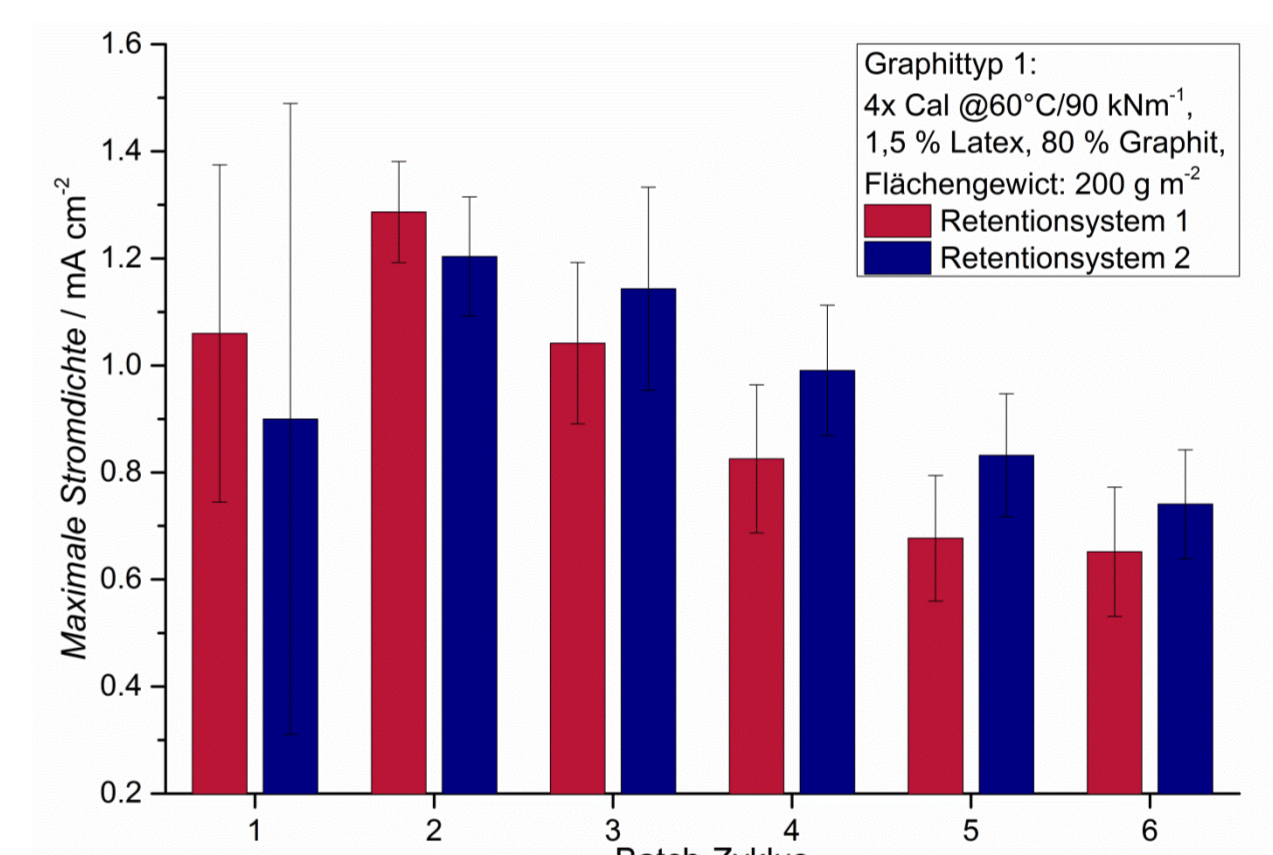
Elektrode auf einer Halterung → Elektrode mit Biofilm

Anwendung der Elektroden im Labormaßstab

Verwendung des Materials als Bioelektrode im Labormaßstab

Quellen:
[1] Patil et al., *Biosens. Bioelectron.* 2010, 26, 803-808.
[2] Baudler, Schmidt, Schröder, *Energy Environ. Sci.* 2015, 8, 2048-2055

4. Leistungsüberprüfung



Maximale Stromausbeute in einer mikrobiellen Brennstoffzelle im Labormaßstab

Stromdichten nach Anwachszyklus (Zyklus 1) vergleichbar mit reinen Graphitelektroden^[1] und Metallelektroden^[2].

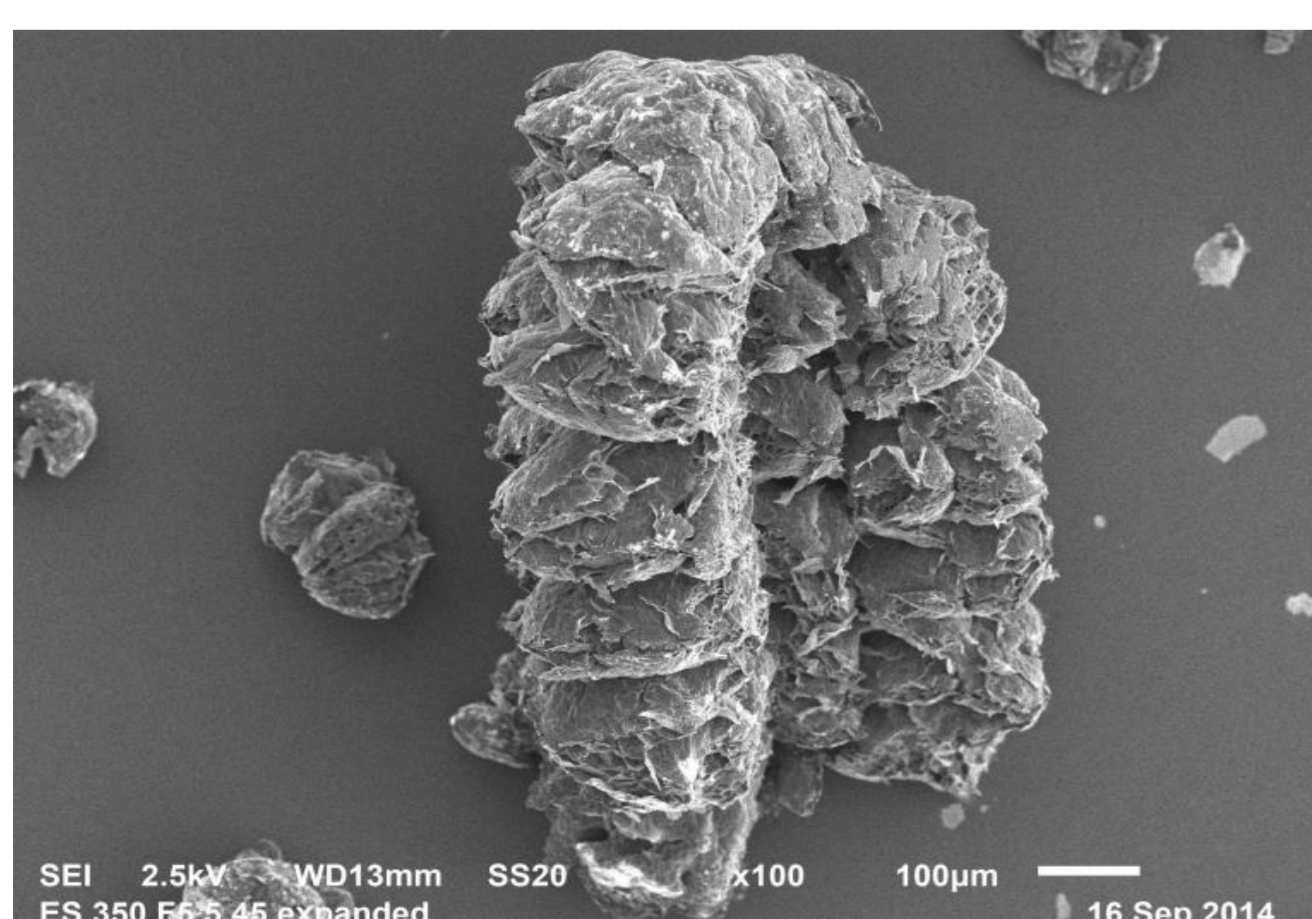
Graphit-/ Dispersionsentwicklung

Graphit Kropfmühl GmbH – Dr. Robert Feher, Doris Ziehringer

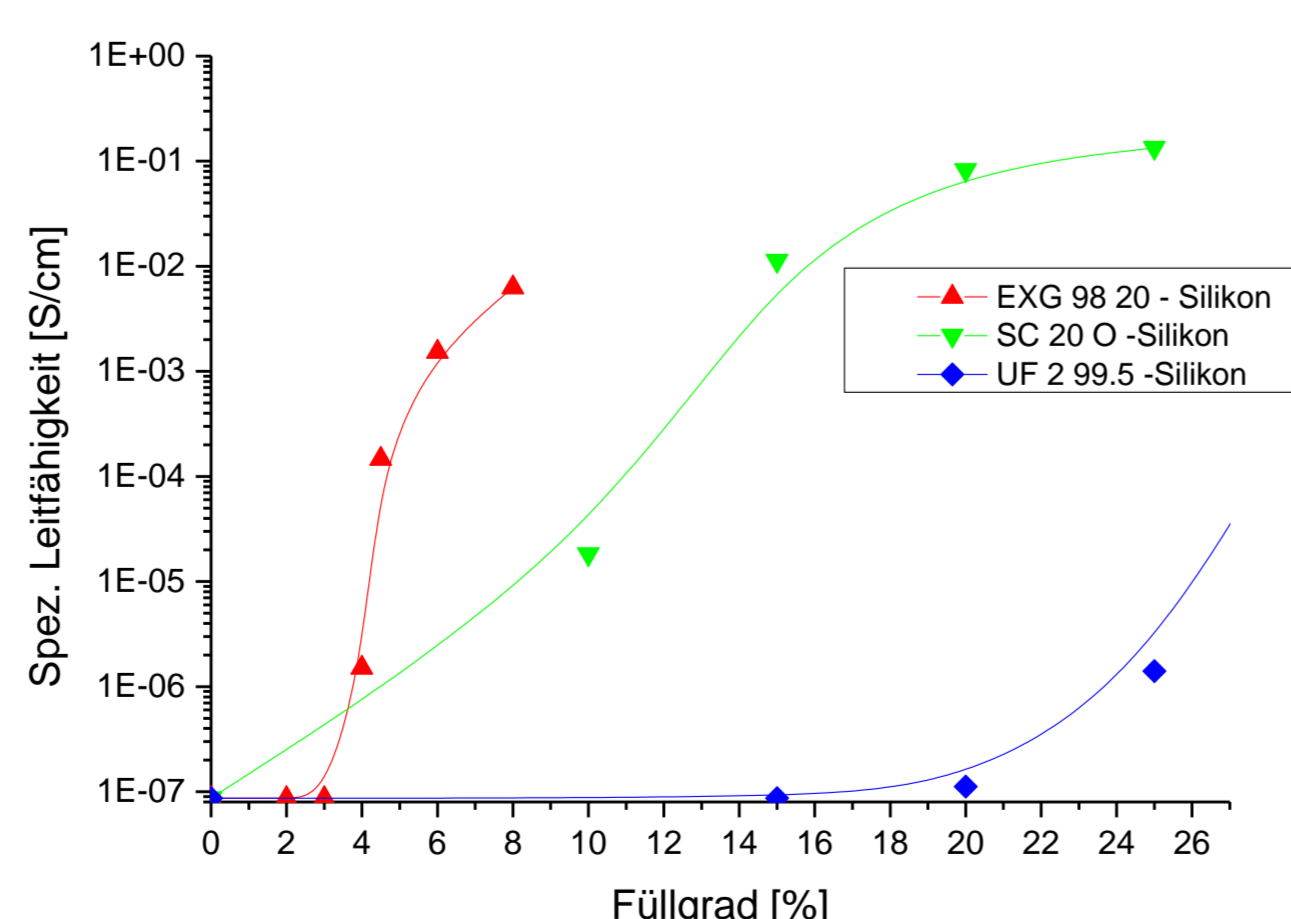
Voraussetzungen für den Einsatz von Graphit als Füllstoff in Papier

- möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit
- Einsatz als dosierbare stabile wässrige Dispersion
- Verarbeitbarkeit in der Papiermaschine

→ Mit Hilfsstoffen (Verflüssiger, Netzmittel und Rheologieveränderer) konnten fließfähige stabile Dispersions bei Füllgraden von max. 13-14% Graphit erreicht werden.



REM-Bild von expandiertem Graphit in 100-facher Vergrößerung



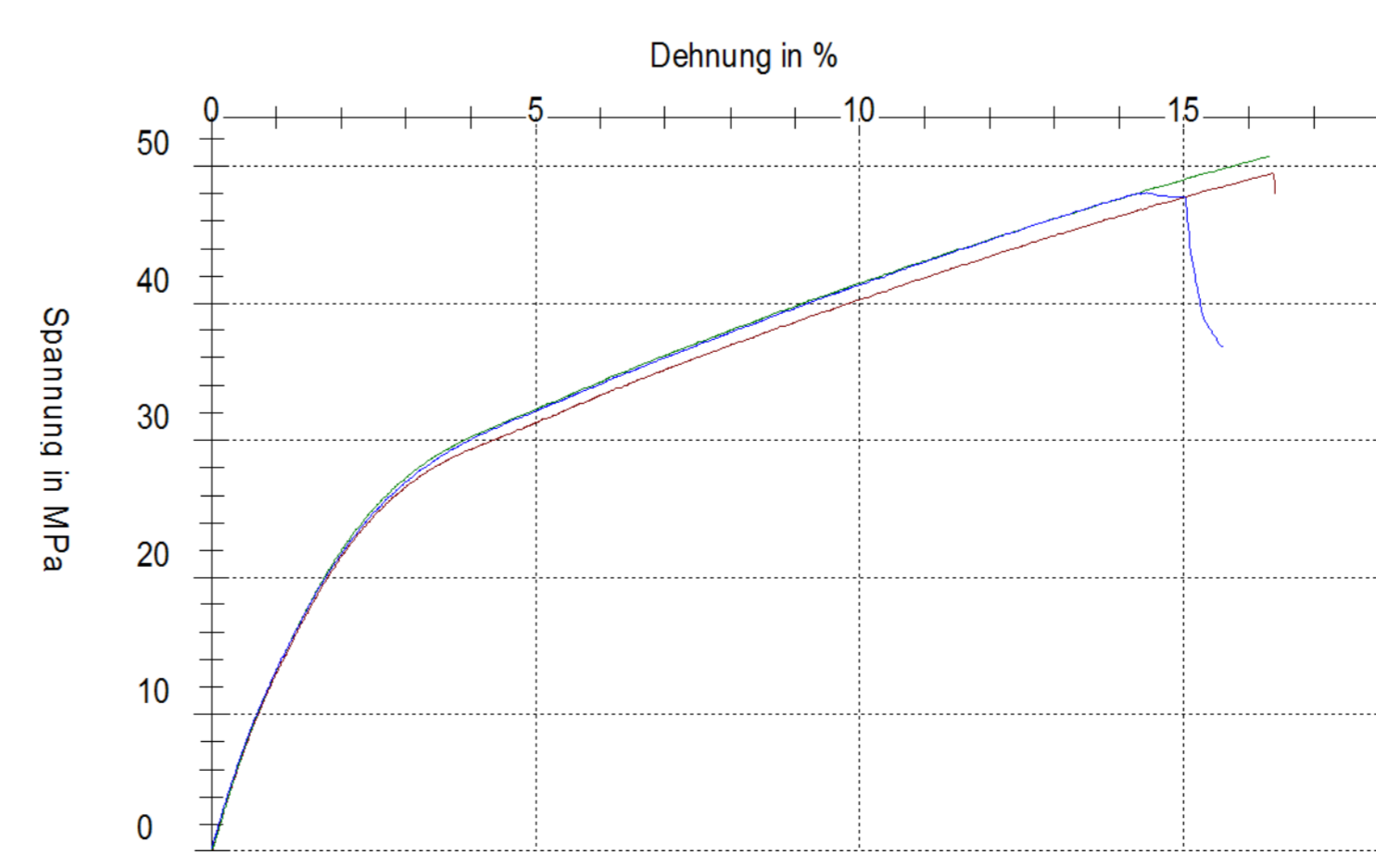
Vergleich der spez. elektrischen Leitfähigkeit von Naturgraphit (UF 2 99.5), zerkleinerter Graphitfolie (SC 20 O) sowie expandiertem Graphit (EXG 98 20) in Silikon

Membranentwicklung

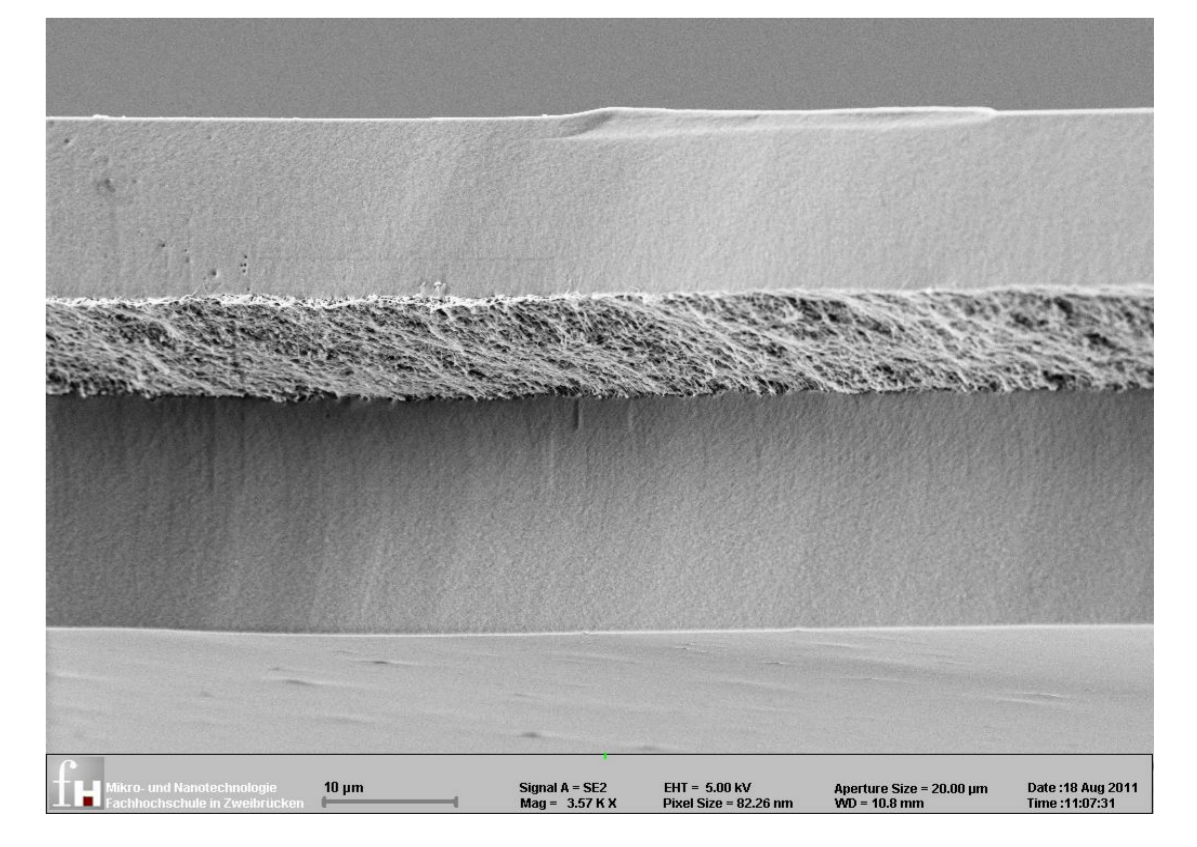
FUMATECH BWT GmbH – Dr. Bernd Bauer, Dr. Michael Jeske

Ziel: Herstellung einer neuartigen, kohlenwasserstoff-basierten Membranfolie, welche genau für die besonderen Applikationsbedingungen in einem bioelektrischen System geeignet ist

- hohe Protonenleitfähigkeit und geringem Cross-over
- hohe mechanische Stabilität durch Gewebeerstärkungen/ anorganische Phasen
- Anti Fouling-Verhalten



Zug-Dehnungsmessung an gewebeerstärkter Membran vom Typ Fumasep® VM-PP-75E-Modul = 1590 MPa
Zugfestigkeit = 50 MPa
Bruchdehnung = 16%
Streckgrenze 22-25% (nach DIN EN ISO 527-1)



REM-Aufnahmen einer gewebeerstärkten Membran mit dem symmetrisch in der Polymermatrix eingebetteten Gewebe

ElektroPapier

Entwicklung papierbasierter Elektroden für die mikrobielle elektrochemische Abwasserreinigung

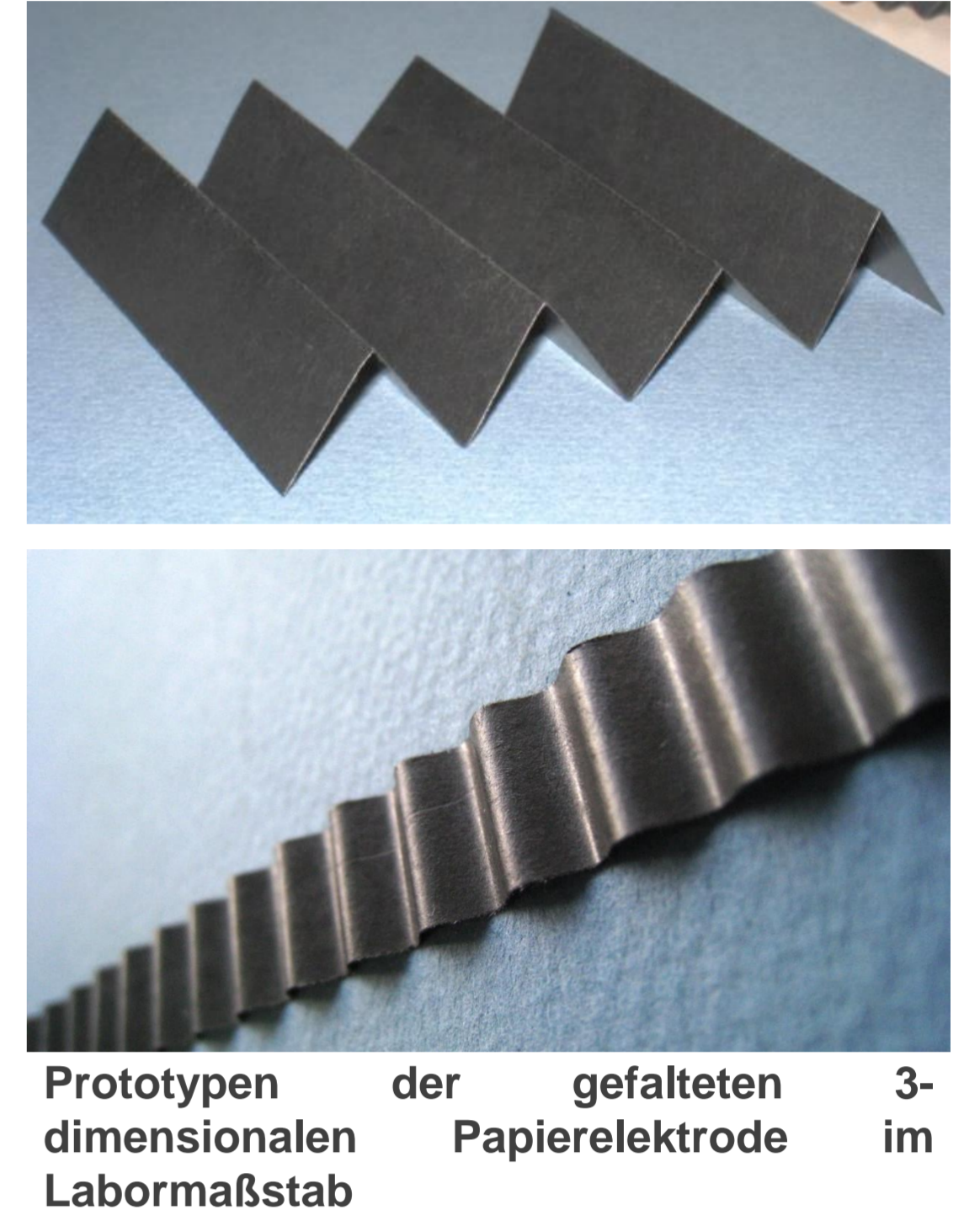
Skalierung Pilotmaßstab

TU Braunschweig Institut für Siedlungswasserwirtschaft – Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Dockhorn, Sören Hornig; EnviroChemie GmbH – Dr. Eva Gilbert, Ana Lena Herrling

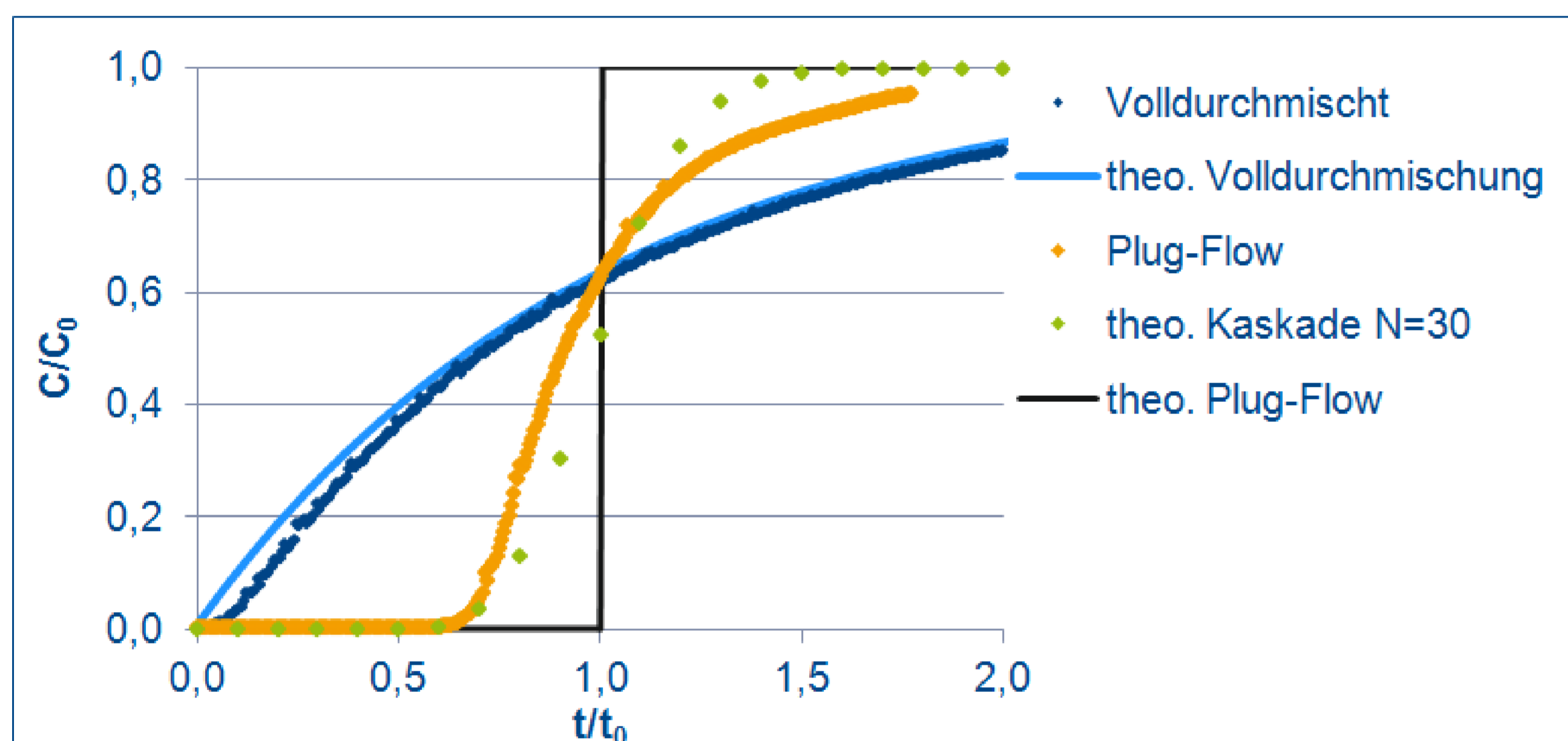


BES-Prototyp im Pilotmaßstab
 $V_{ges.} = 50 \text{ L}$, $V_{Anode} = 20,7 \text{ L}$,
 Graphitplattenanode $A_{Anode} = 6242 \text{ cm}^2$
 Stahlgeflechtkathode $A_{Kathode} = 16500 \text{ cm}^2$

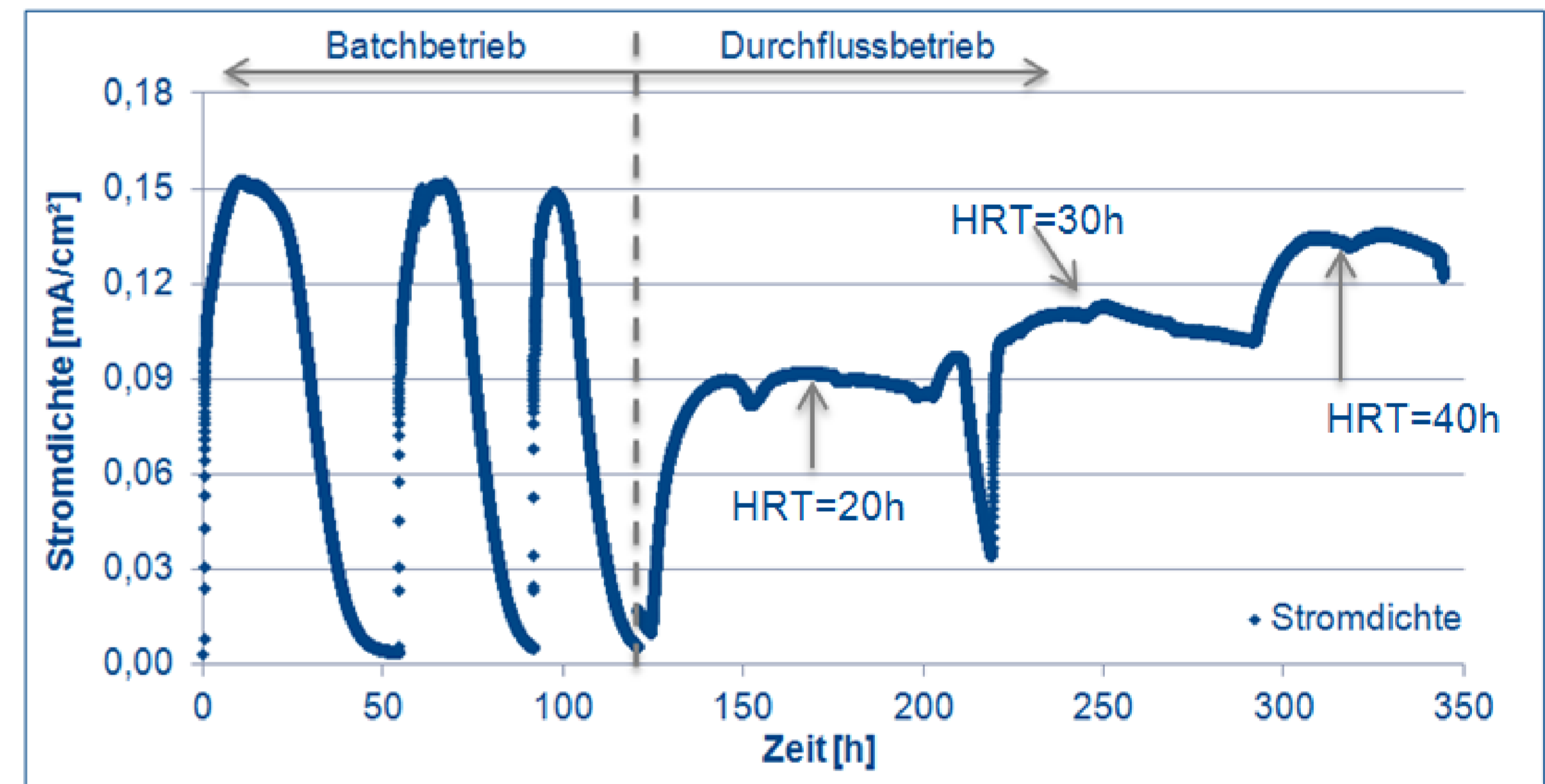
Als Bewertungsgrundlage für die Papierelektroden wurde der BES-Prototyp im Pilotmaßstab hinsichtlich der Durchmischungscharakteristik (vgl. Abb. 2) sowie der erreichbaren Stromdichten (vgl. Abb. 3) untersucht. Der Prototyp weist eine gute Abbildung der theoretischen Volldurchmischung sowie im Plug-Flow-Betrieb die Charakteristik einer Kaskade mit 30 Becken auf. Im Batchbetrieb wurden Stromdichten von $0,15 \text{ mA/cm}^2$ bei Coulomb'schen Effizienzen zwischen 78 % und 84 % erreicht. Nach der Umstellung auf den Durchlaufbetrieb konnten Stromdichten zwischen $0,09 \text{ mA/cm}^2$ und $0,13 \text{ mA/cm}^2$ mit Coulomb'schen Effizienzen zwischen 77 % und 88 % erreicht werden. Der CSB-Abbaugrad beträgt zwischen 79 % und 89 % bei einer Aufenthaltszeit von 20 h bzw. 40 h.



Prototypen der gefalteten 3-dimensionalen Papierelektrode im Labormaßstab



Durchmischungscharakteristik des BES-Prototypen



Erreichte Stromdichten im Batch- sowie Durchflussbetrieb (CA -0,2V vs. Ag/AgCl, Essigsäure als Substrat)

Mikrobielle Analytik

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

- Ziele:**
1. Etablierung und Validierung eines Protokolls zur Analyse anodischer mikrobieller Gemeinschaften
 2. Identifikation von Struktur-Funktions-Beziehungen mikrobieller Gemeinschaften im Labormaßstab
 3. Optimierung der mikrobiellen Struktur-Funktionsbeziehungen im MES-Prototyp und MES-Demonstrator

Methoden:

Abiotische Parameter

- Bioelektrochem. Leistung: Stromstärke, Spannung, Coulomb-Effizienz
- Abwassercharakteristika: CSB, pH, Gesamt-N, NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Gesamt-P, SO_4^{2-} etc.

Struktur-Funktions-Beziehungen

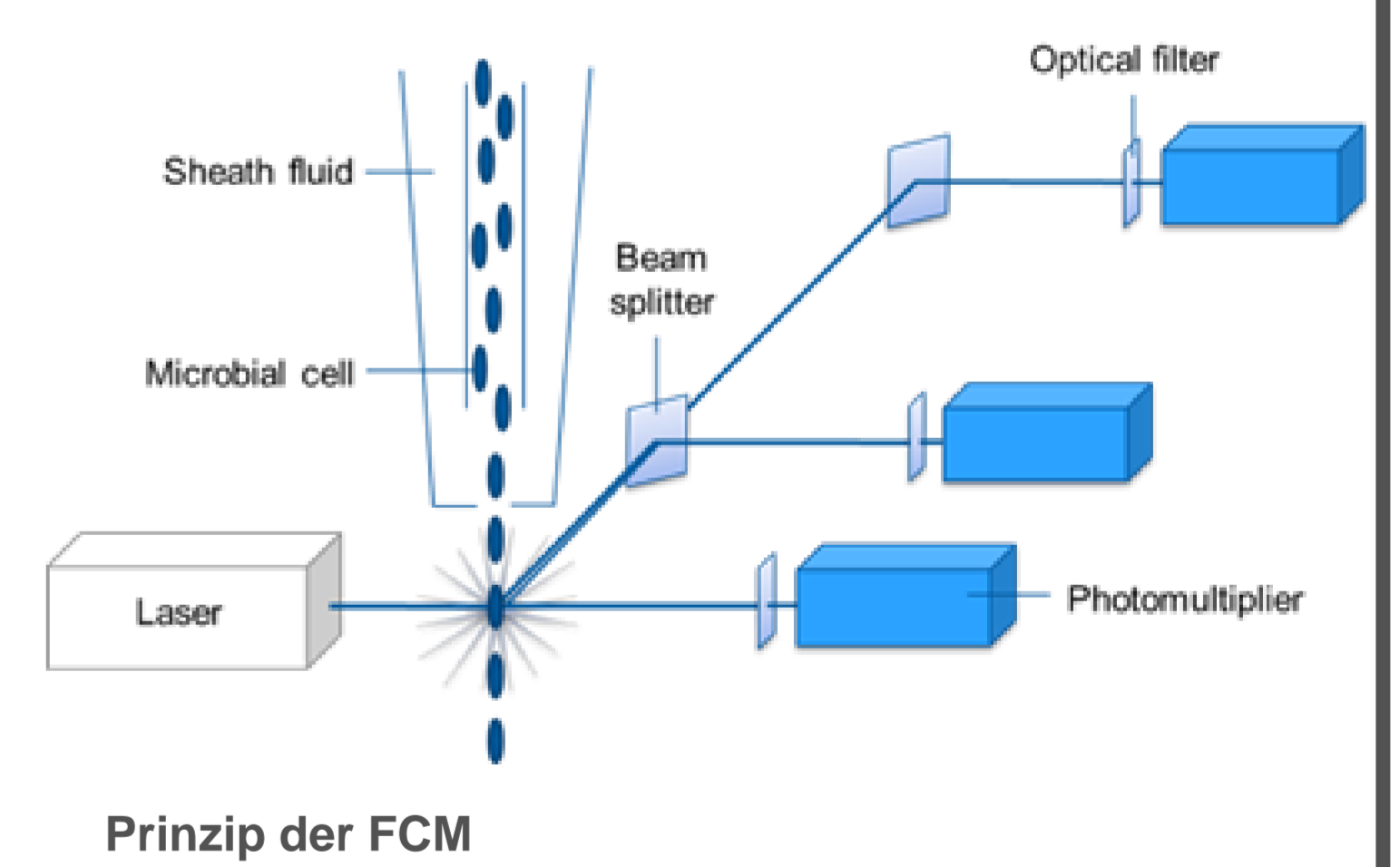


Biotische Parameter

- Diversität
- Dynamik

Techniken der Wahl

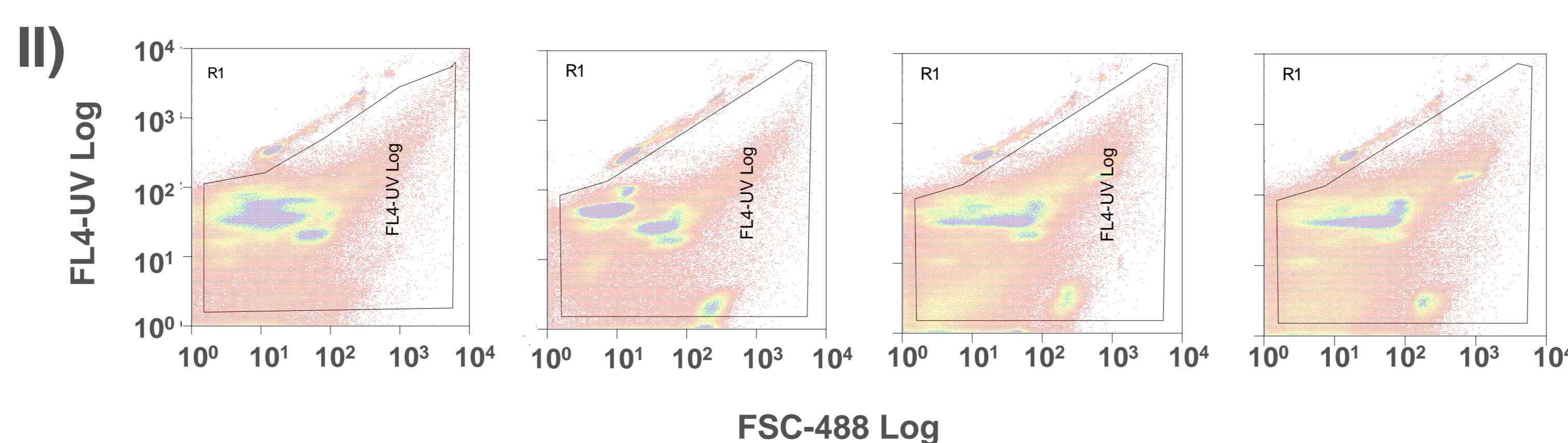
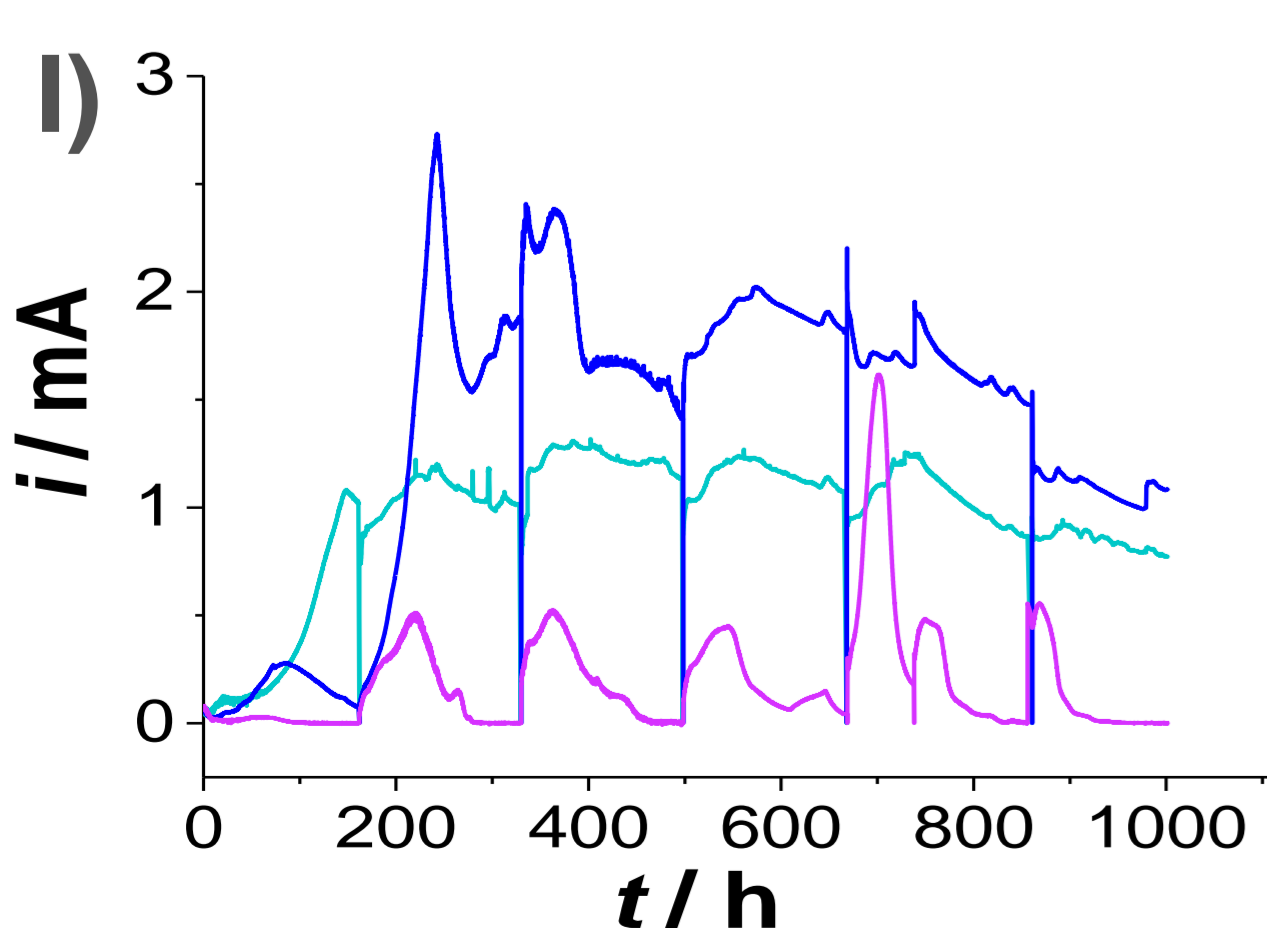
- Flow-Cytometrie (FCM)
- DNA-fingerprint Methoden



Prinzip der FCM

Bisherige Ergebnisse :

Bioelektrochemische Behandlung von kommunalem Abwasser im Labormaßstab



I) Stromproduktion und II) Entwicklung einer Biofilm-Gemeinschaft in FCM-Histogrammen über 6 Wochen

- Etablierung eines vorläufigen Protokolls zur Probenahme, -behandlung und -analyse
- Identifikation von räumlicher und zeitlicher Heterogenität