

# Kopplung von mikrobiologischen/elektrochemischen Prozessen für Energieerzeugung und Spurenstoff-Abbau

Workshop Mikrobielle Brennstoff- und Elektrolysezelle  
22.11.2016 Goslar

Andreas Tiehm, Anna-Lena Schneider, Heico Schell



# Projektpartner



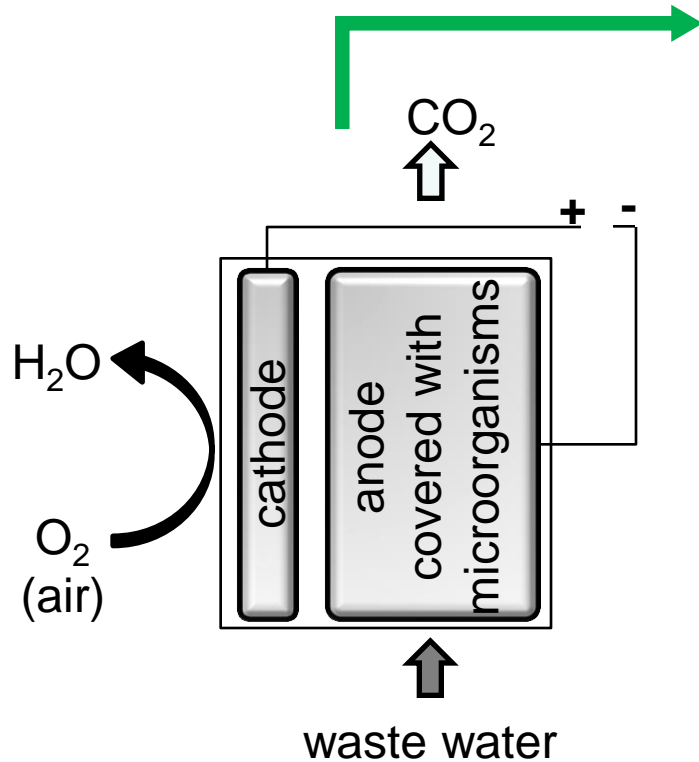
**Kläranlagen als Energiepuffer für Stromnetze**



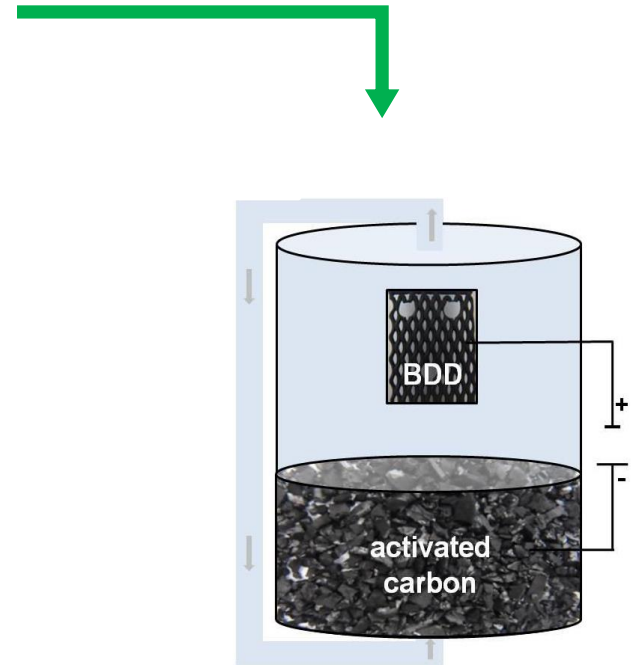
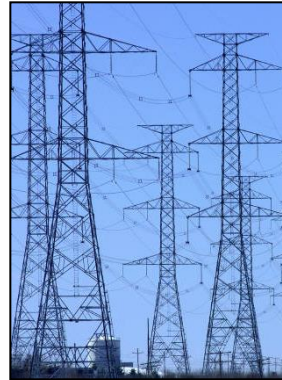
**Covestro Deutschland AG**



# Projektkonzept



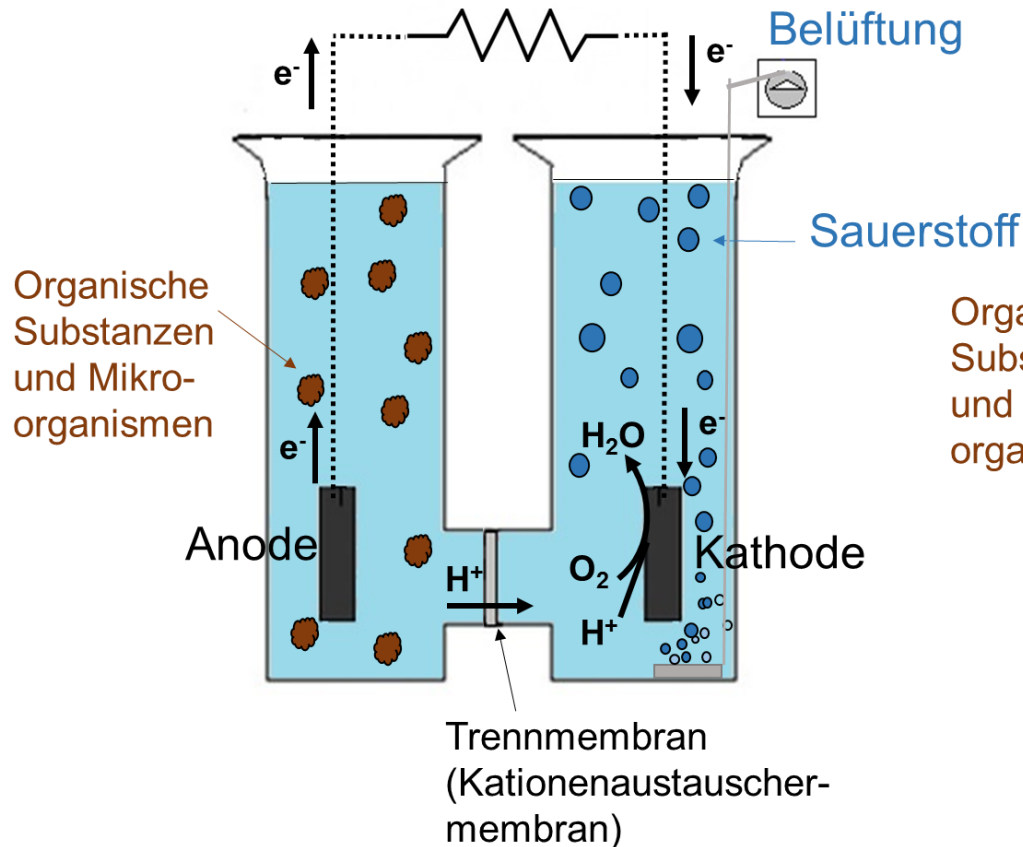
Energiebedarf:  
Mikrobielle Brennstoffzelle



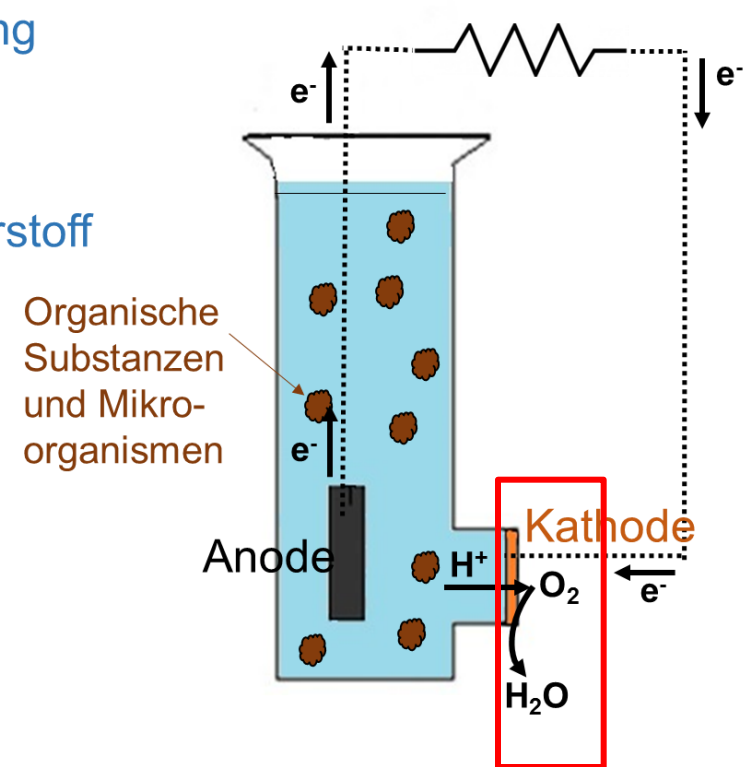
Energieüberschuss:  
Abbau von Spurenstoffen

# Mikrobielle Brennstoffzelle (MBZ)

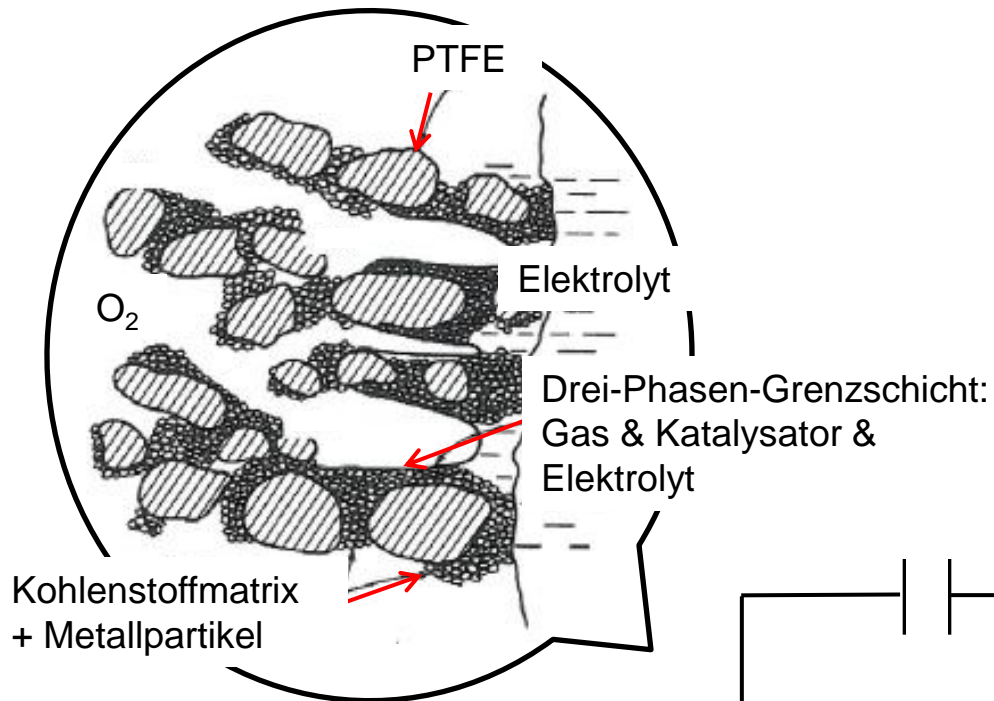
## Zweikammer-System



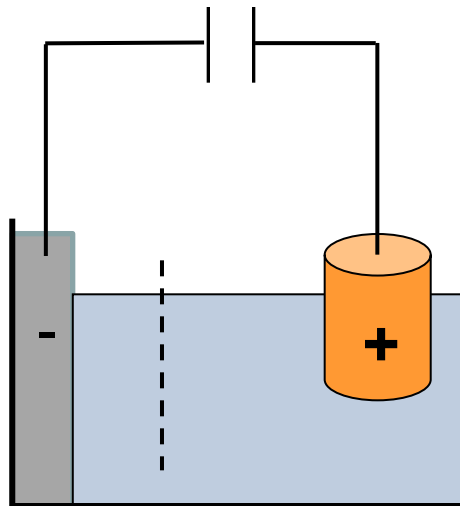
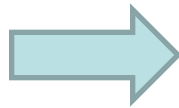
## Einkammer-System



# Gasdiffusionselektroden (GDE)



O<sub>2</sub>



Einsatz in Brennstoffzellen  
und Chloralkali-Elektrolyse



(Source: [http://www.scope-online.de/upload\\_weka/topthema\\_bayer-2\\_979932.jpg](http://www.scope-online.de/upload_weka/topthema_bayer-2_979932.jpg),  
aufgerufen am 17.11.2015)



# MBZ mit Gasdiffusionselektroden

---

## Vorteile

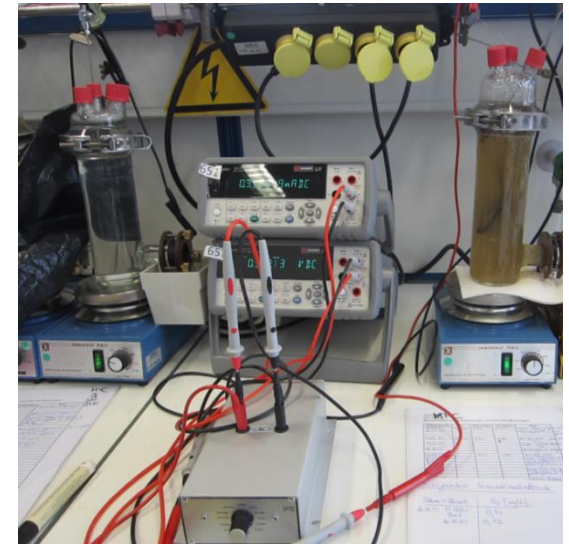
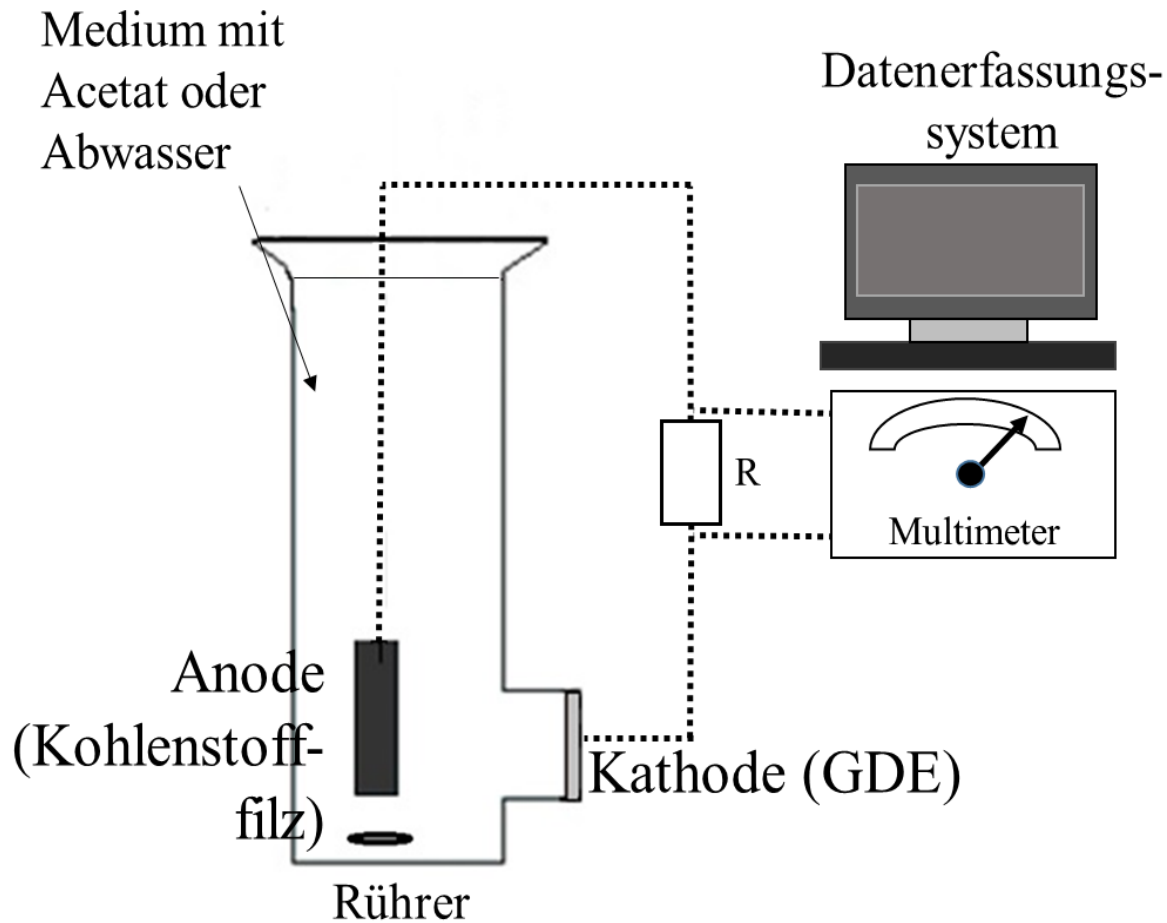
- Sauerstoff - Verfügbarkeit
- Einkammer-System  
(mit/ohne Trennmembran)

## Herausforderungen

- Biofouling
- Undichtigkeiten
- Kathodenfläche

- Untersuchungen mit und ohne Trennmembran
- Untersuchungen mit GDEs mit unterschiedlichen Elektrokatalysatoren
- Untersuchungen mit unterschiedlichen Kathodenflächen
- Untersuchungen mit unterschiedlichen Wassermatrices

# Versuchsaufbau - Batchsystem

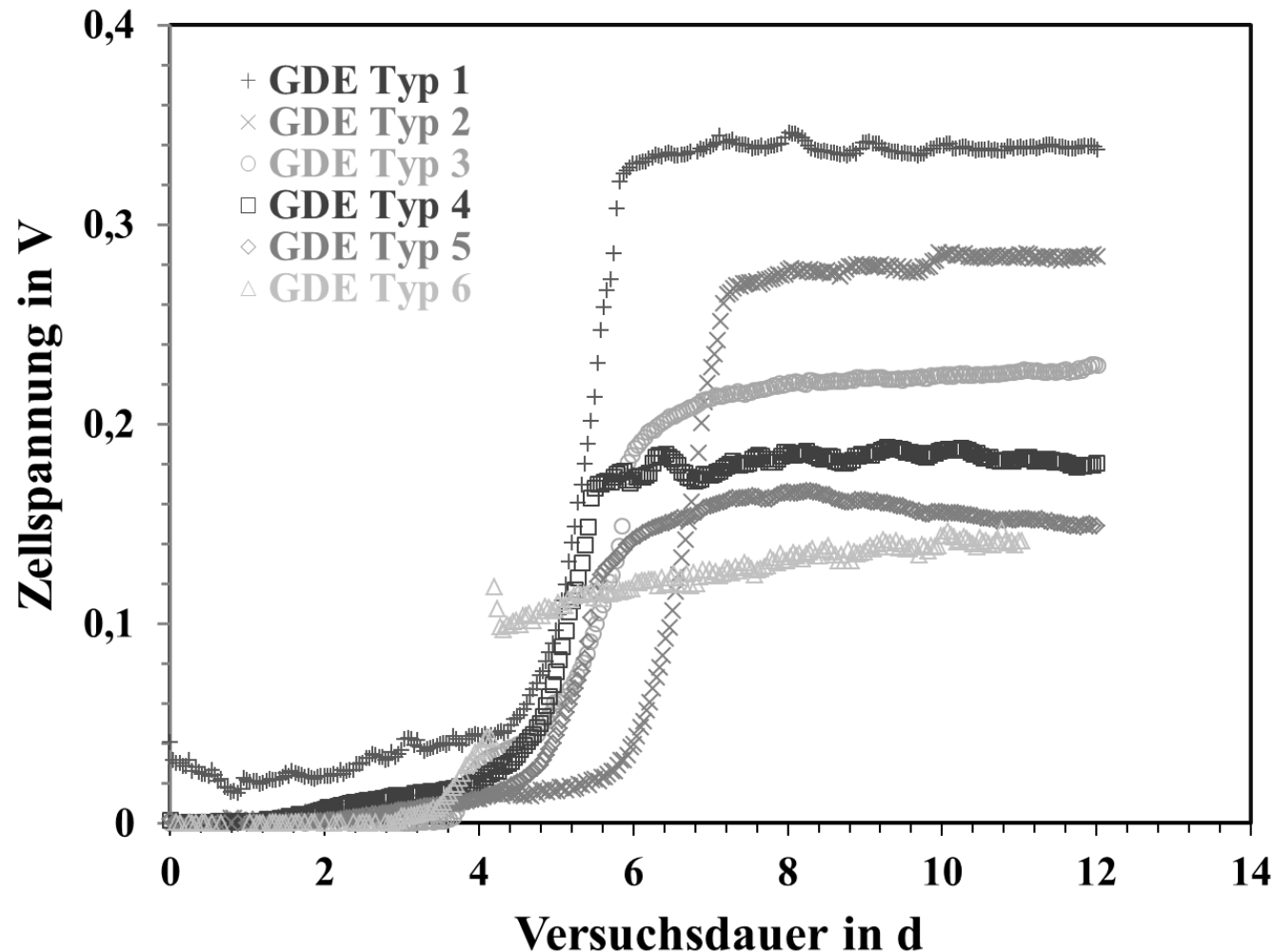


## verwendete GDE- Materialien

	Katalysator
Typ 1	Silber
Typ 2	carbon nanotubes
Typ 3	Graphit
Typ 4	Ruß
Typ 5	Kohlenstofffaser
Typ 6	Glaskohlenstoff



# Zellspannung mit verschiedenen GDE



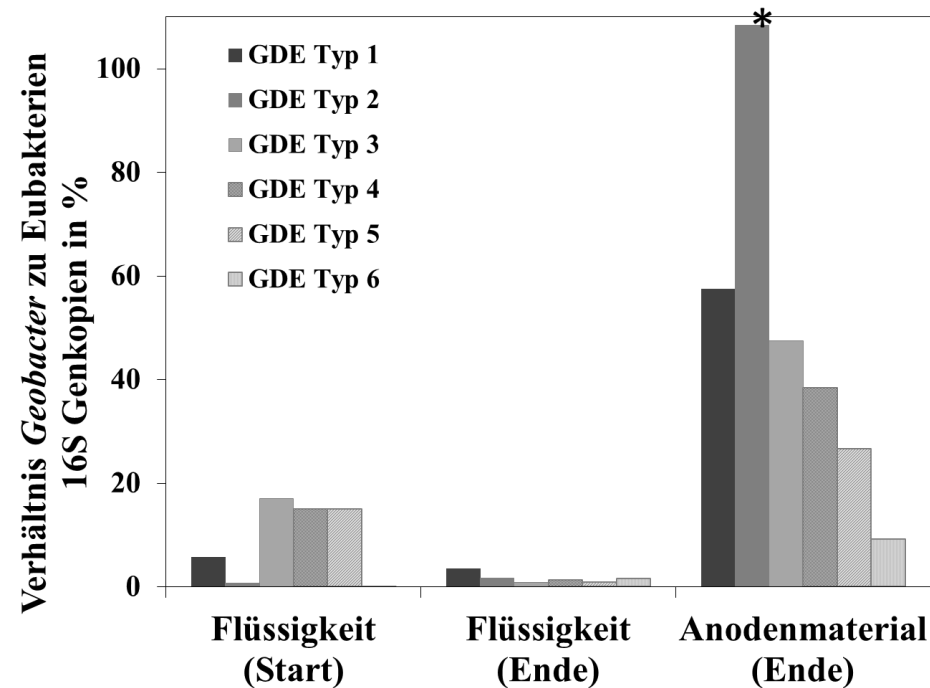
- Stromgewinnung ist mit allen 6 getesteten GDE- Materialien möglich
- GDE Typ 1 and GDE Typ 2 zeigen die beste Performance



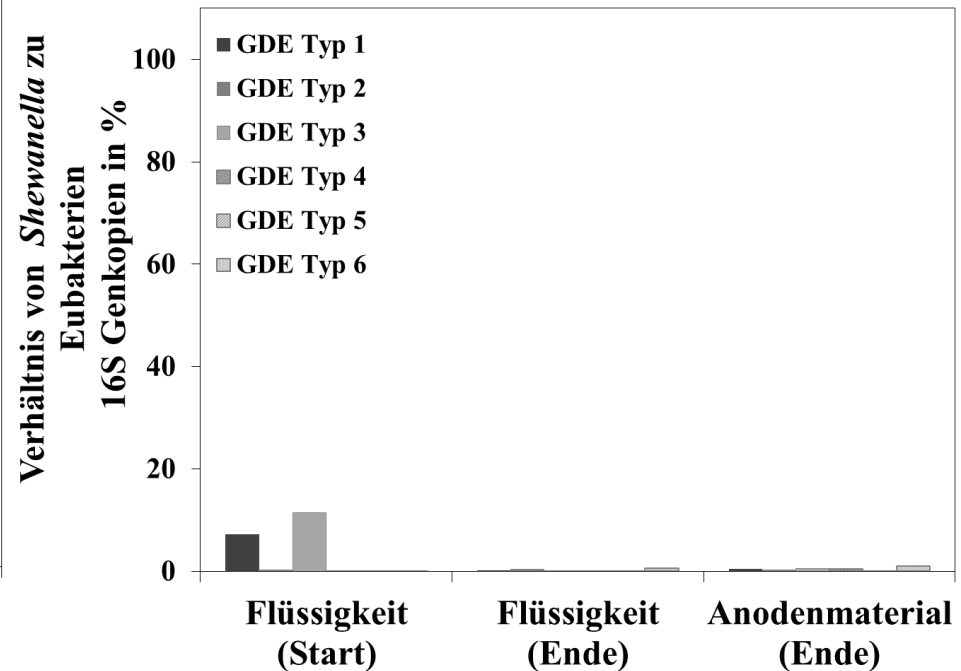
# PCR (Polymerase chain reaction)- Analysen

Vergleich von spezifischen DNA-Sequenzen mit ribosomalen DNA (16S)

## *Geobacter*



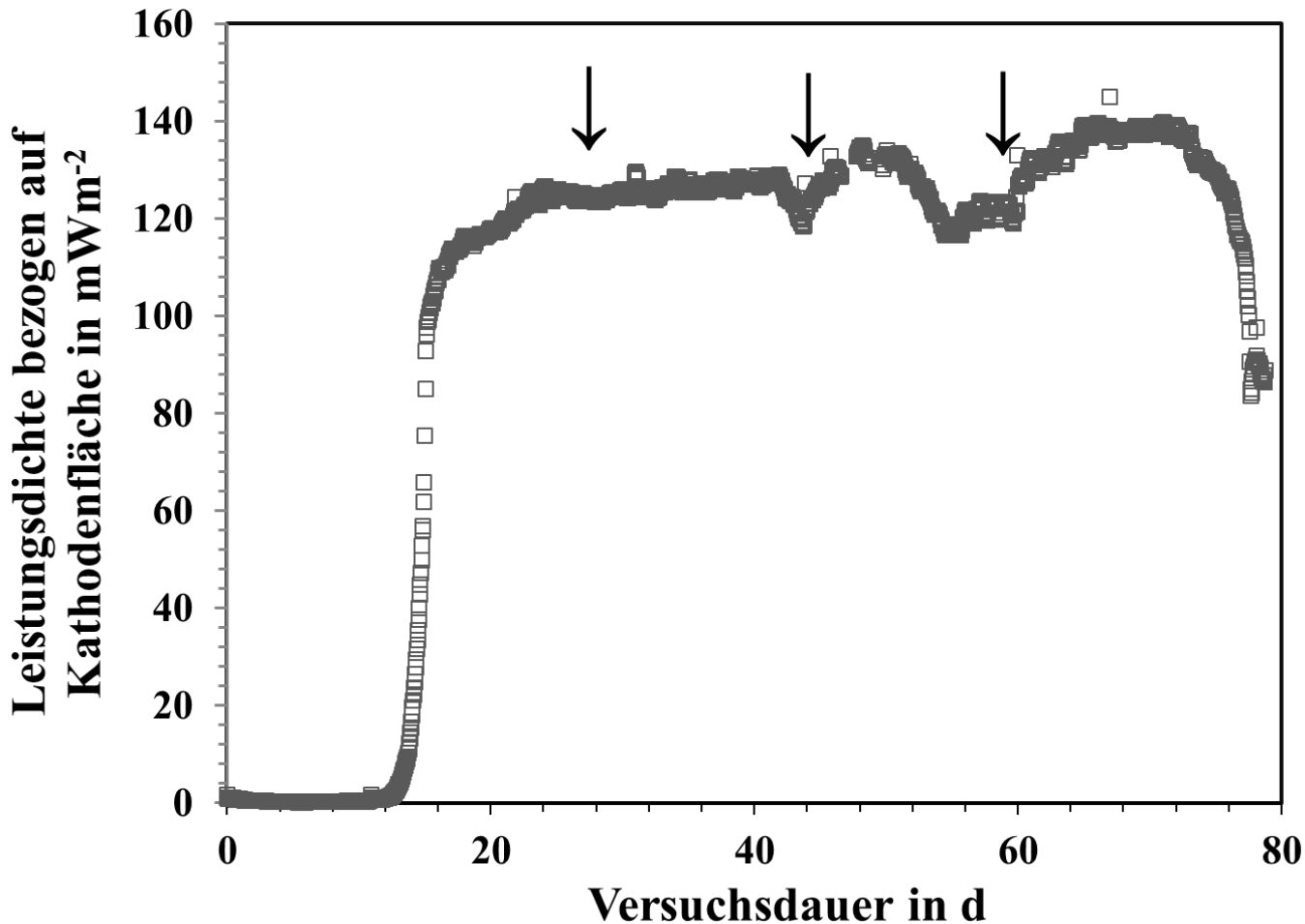
## *Shewanella*



\*: längere Versuchsdauer (1,5-fach)

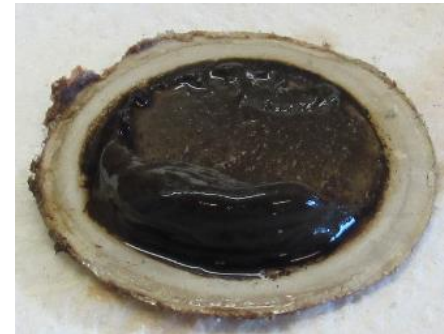
→ *Geobacter* spec. im Biofilm des Anodenmaterials

# Langzeitversuch – GDE Typ 1



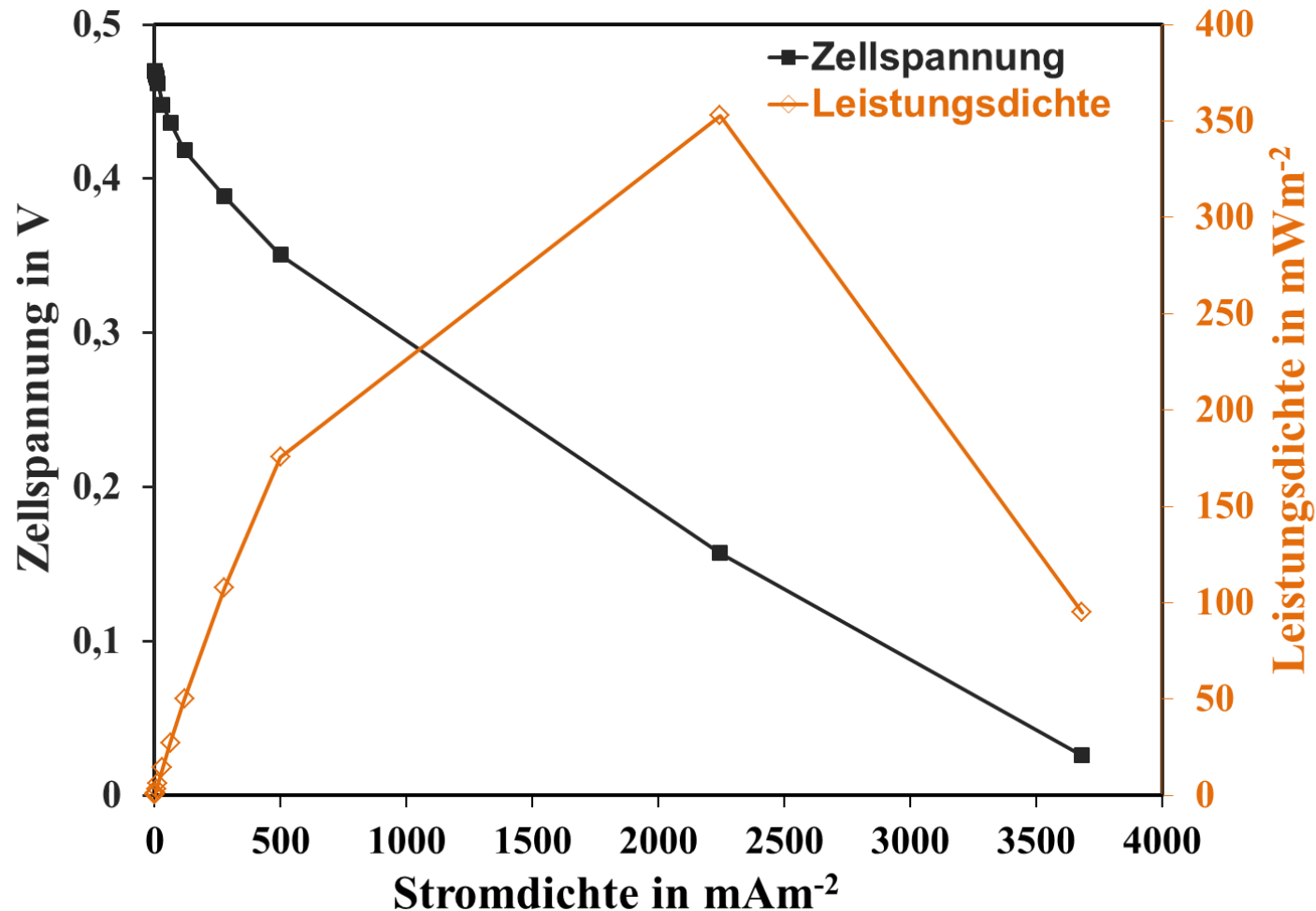
↓: Zugabe von Natriumacetat (1 g/L)

Biofilmbildung auf der Innenseite der GDE



→ konstante Leistung über 10 Wochen

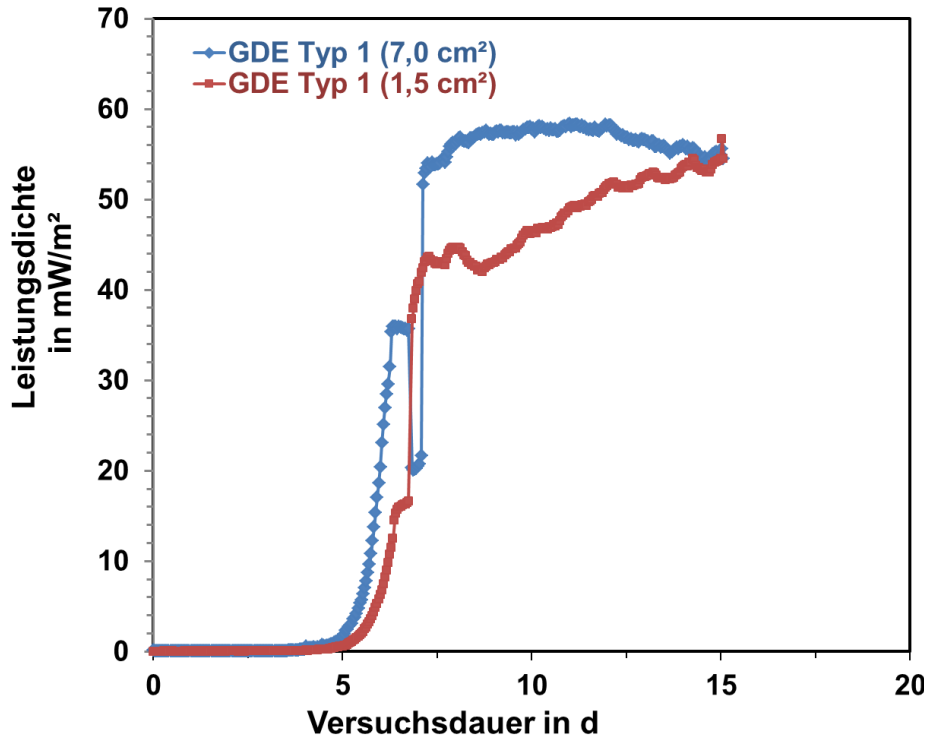
# Polarisationskurve - GDE Typ 1



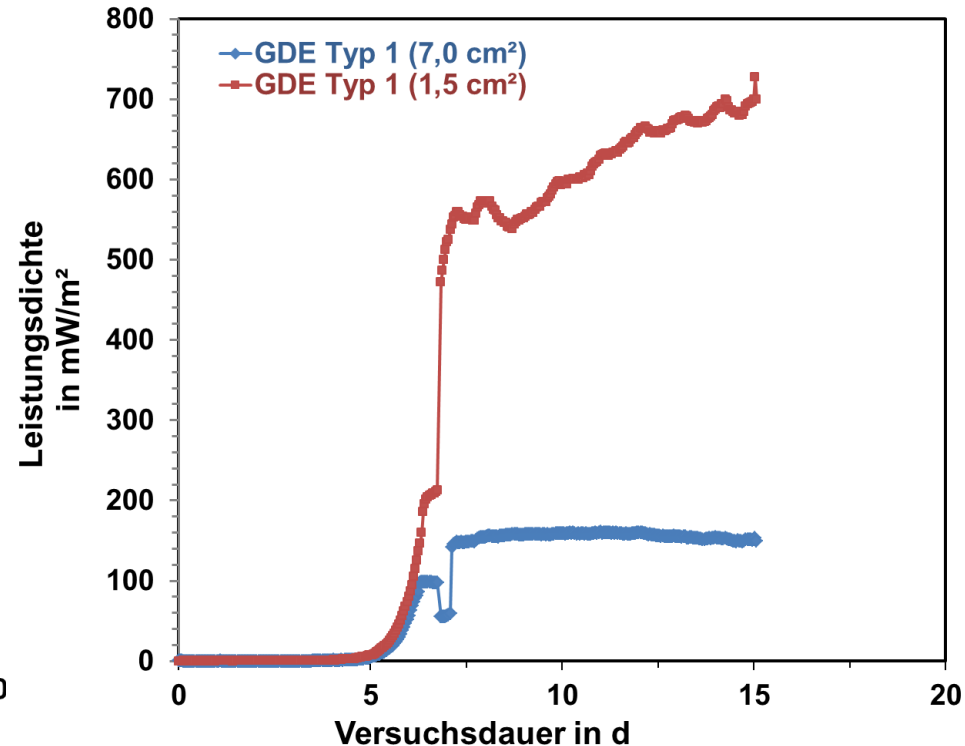
→ maximale Leistungsdichte bei 353 mWm<sup>-2</sup> bezogen auf die Kathodenfläche bei einer Stromdichte von 2.245 mA/m<sup>2</sup> (100 Ω)

# Unterschiedliche Kathodenflächen – GDE Typ 1

bezogen auf Anodenfläche

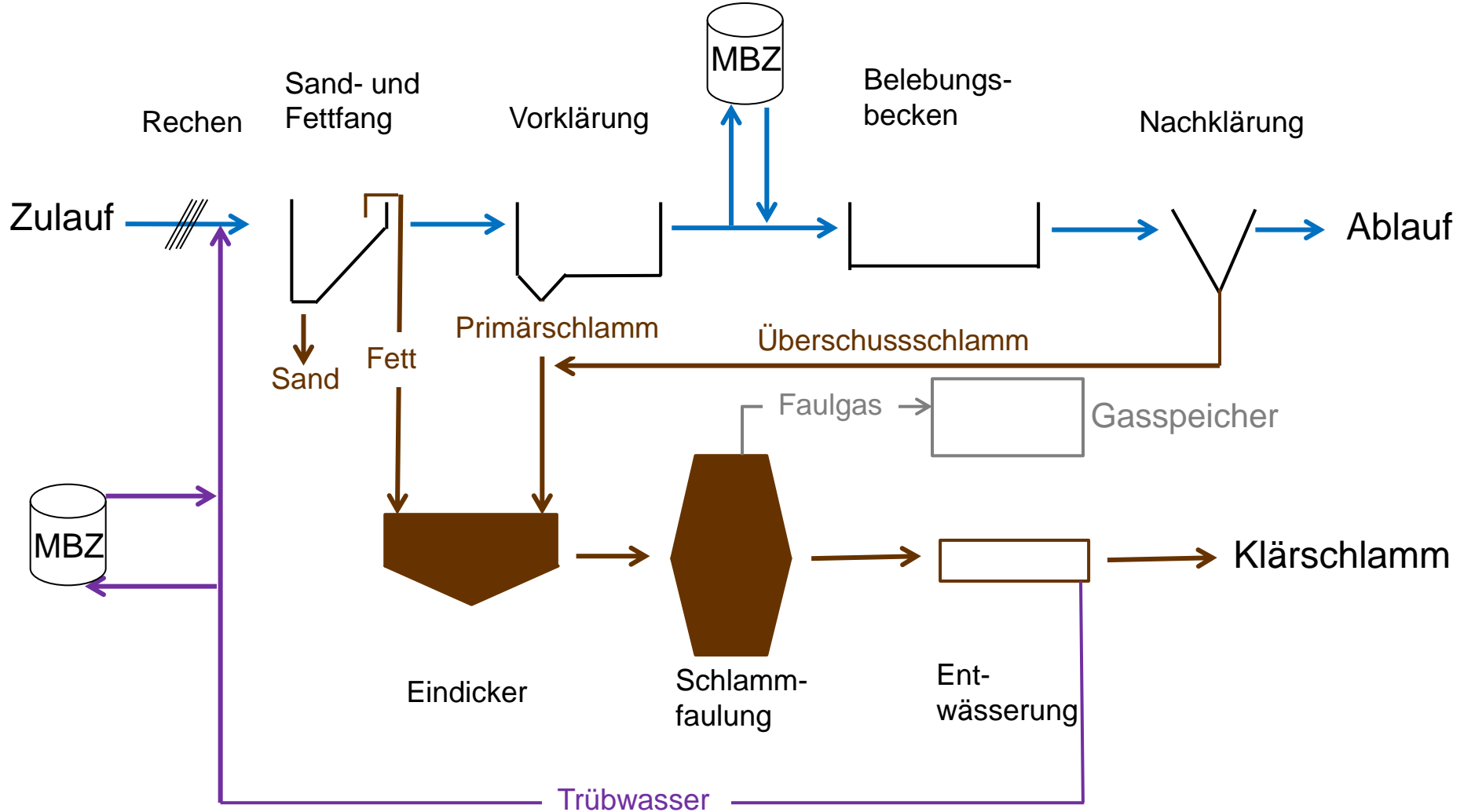


bezogen auf Kathodenfläche



→ keine Verschlechterung der Leistungsdichte bei kleineren Kathodenflächen unter den gewählten Versuchsbedingungen

# MBZ in der Kläranlage



# Unterschiedliche Wassermatrices – GDE Typ 1

Maximalwerte	Zell- spannung	Leistungsdichte bezogen auf Anodenfläche	Leistungsdichte bezogen auf Kathodenfläche	Leistungsdichte bezogen auf Volumen
	in mV	in mW/m <sup>2</sup>	in mW/m <sup>2</sup>	in mW/m <sup>3</sup>
Mineralsalz- medium mit Acetat und Belebtschlamm	349 (MW)	62 (MW)	176 (MW)	123 (MW)
Trübwasser aus der Primärschlamm- eindickung	232	28	77	54
Ablauf aus Vorklärungs- becken	264	36	99	69

MW: Mittelwert aus 7 Versuchen

# Pharmaka in der aquatischen Umwelt

Wirkstoff	Umweltbefunde		
	OW	GW	TW
	+++ ++ +	> 1 µg/l 0,1 - 1 µg/l < 0,1 µg/l	
Ibuprofen	+++	++	+
Paracetamol	+++	<BG	
Iomeprol	+++	+	+
Metoprolol	+++	++	
Amoxicillin	++	++	
Acetylcystein	+++		
Mesalazin			
Valproinsäure	+		
Diclofenac	+++	+++	+
Gabapentin			
Carbamazepin	+++	+++	+
Amidotrizoesäure	+++	+++	++
Glutaral			
Iopromid	+++	++	+
Simvastatin	<BG	<BG	
Piperacillin	+		
Sulfamethoxazol	+++	++	+
Clindamycin	+++		
Eprosartan			
Ciprofloxacin	+	<BG	
Tilidin			
Cefuroximeaxetil			
Sulbactam			
Iohexol	+++	+	+
Pantoprazol			
Iopamidol	+++	+++	++

Antiphlogistika

Röntgenkontrastmittel

Betablocker

Antiepileptikum

Pharmazeutische Reststoffe in

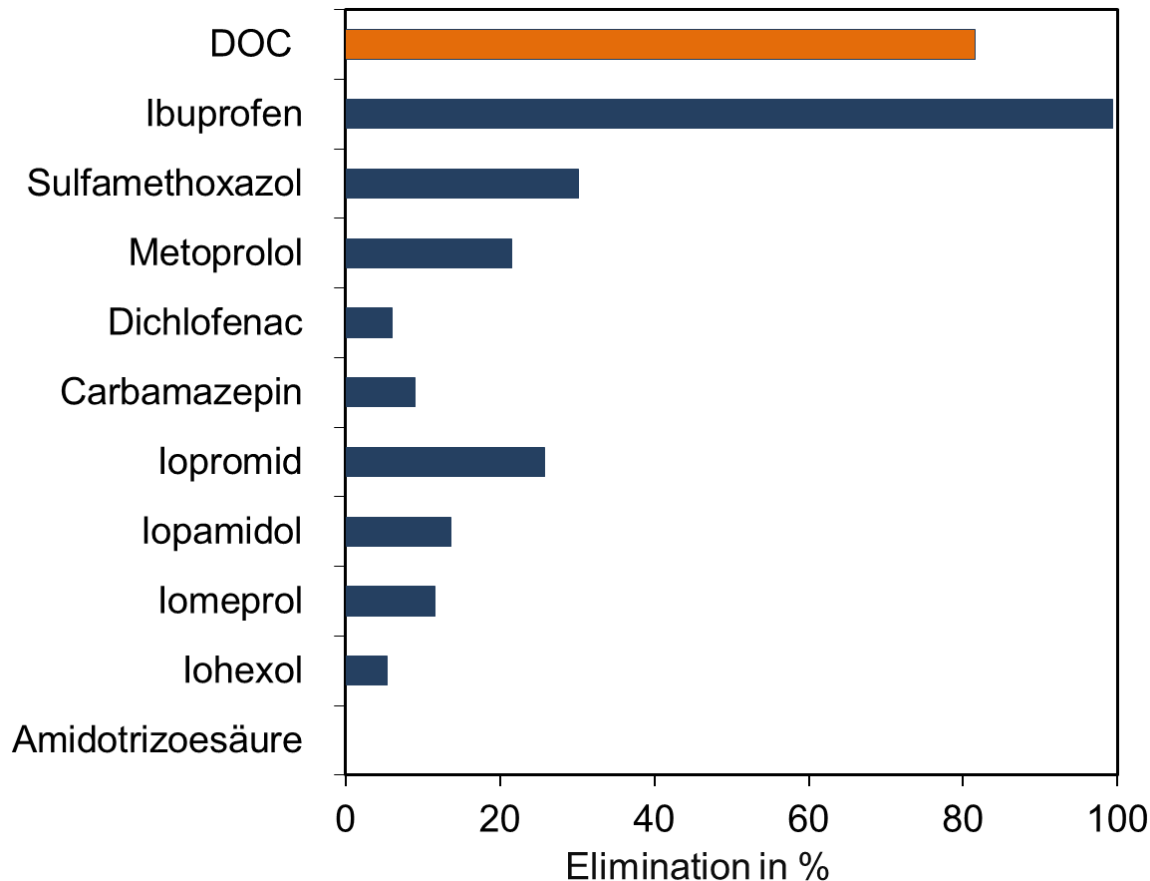
OW=Oberflächenwasser

GW=Grundwasser

TW=Trinkwasser



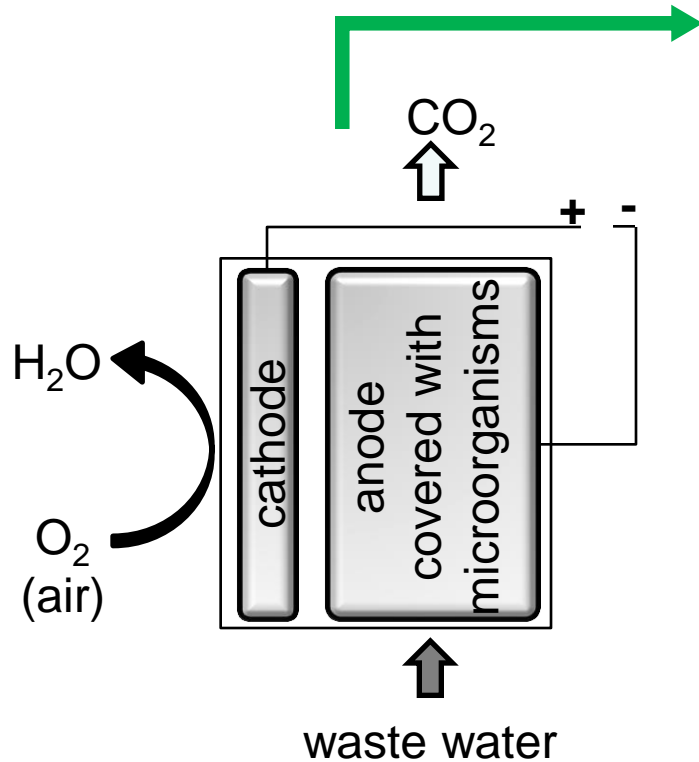
# Spurenstoffabbau in MBZ



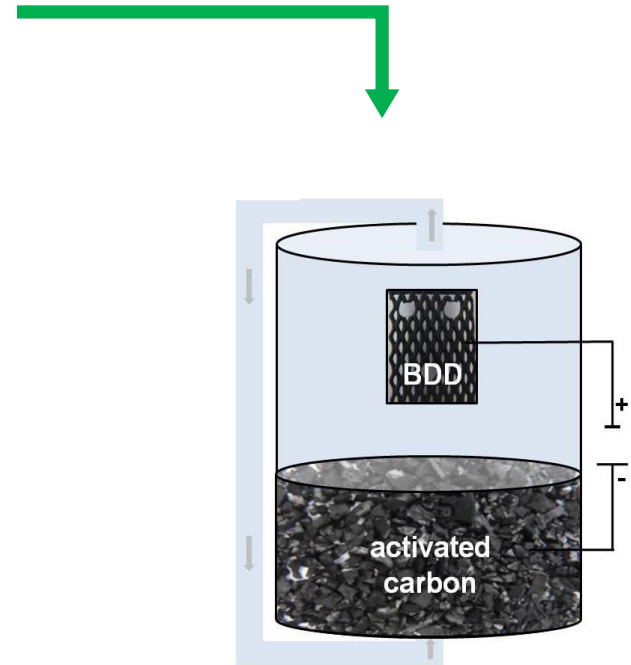
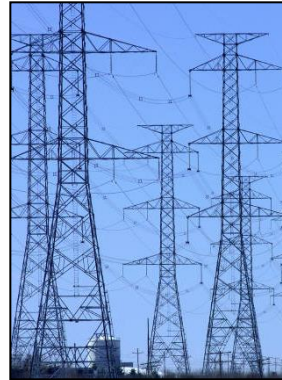
- Substrat: Ablauf Vorklärung
- Batchsystem
- Versuchsdauer: 9 d
- Startkonzentration DOC: 87 mg/L
- Startkonzentration untersuchte Spurenstoffe (Summe): 42 µg/L

- Elimination > 80% von unspezifischen DOC sowie Ibuprofen
- Elimination < 30 % restliche untersuchte Spurenstoffe
- keine Elimination von Amidotrizoesäure (ATS)

# Projektkonzept



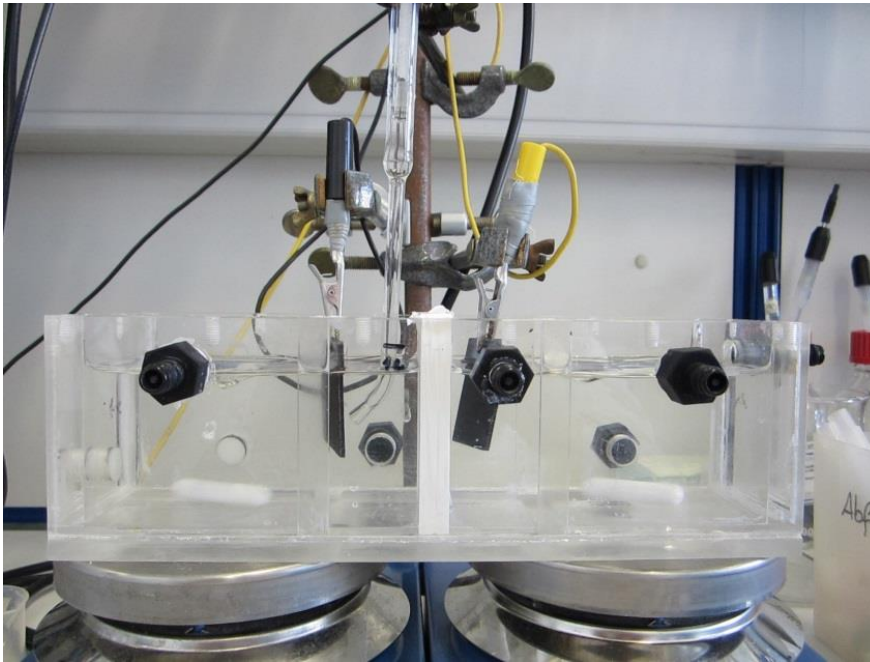
Energiebedarf:  
Mikrobielle Brennstoffzelle



Energieüberschuss:  
Abbau von Spurenstoffen

# Spurenstoffentfernung – Versuchsaufbau

- Entfernung der Röntgenkontrastmittel aus dem Abwasser durch elektrochemische Behandlung in Kombination mit biologischem Abbau



Elektrolyse

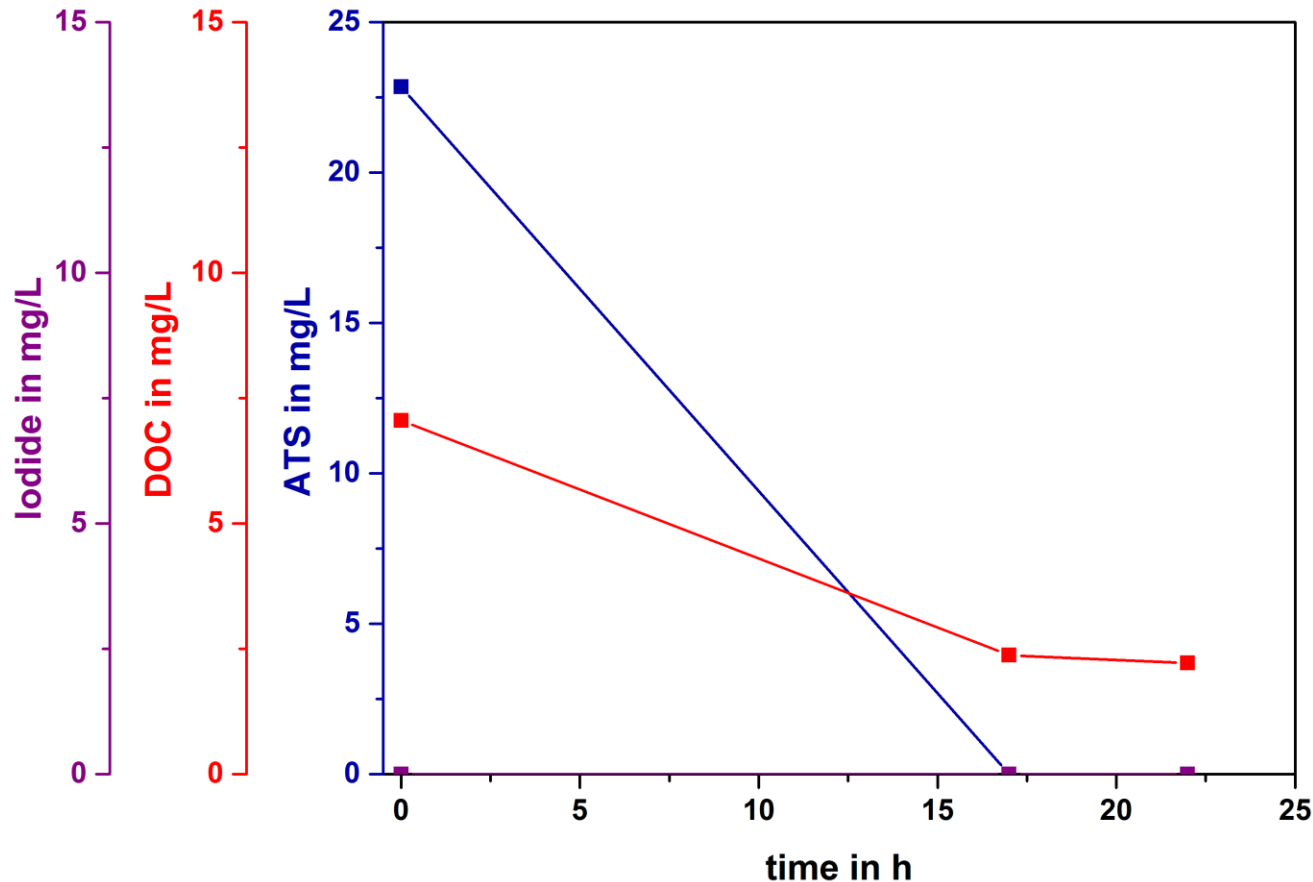
+



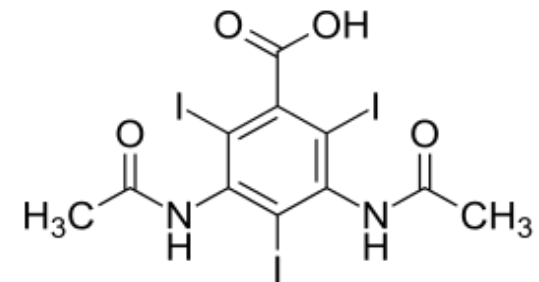
Mikroorganismen

# Elektrochemische Behandlung - Oxidation

## Anodenkammer



- Elektrolyt:  
0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Stromstärke: 30 mA

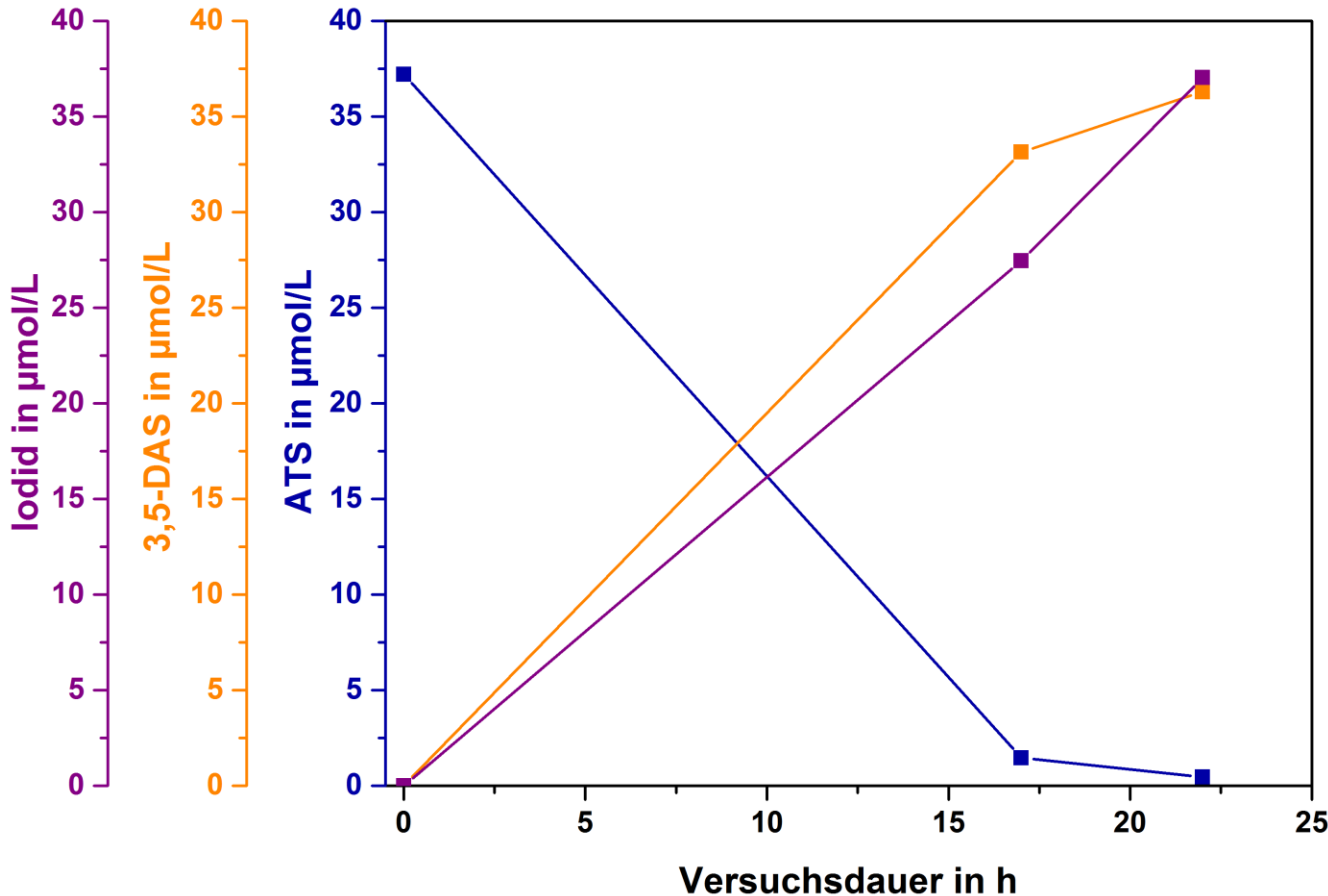


Amidotrizoesäure  
(ATS)

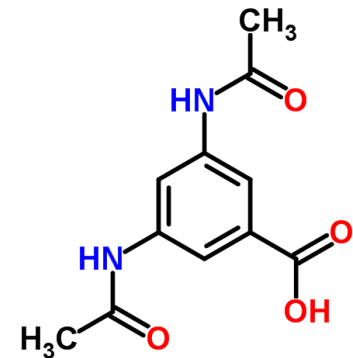
→ Rückgang von ATS und DOC

# Elektrochemische Behandlung - Reduktion

## Kathodenkammer



- Elektrolyt:  
0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- Stromstärke: 30 mA

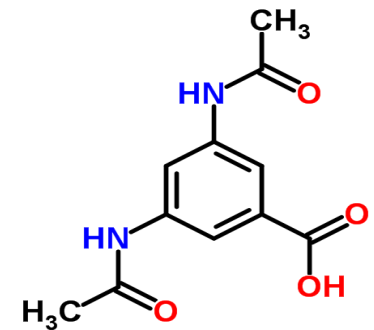
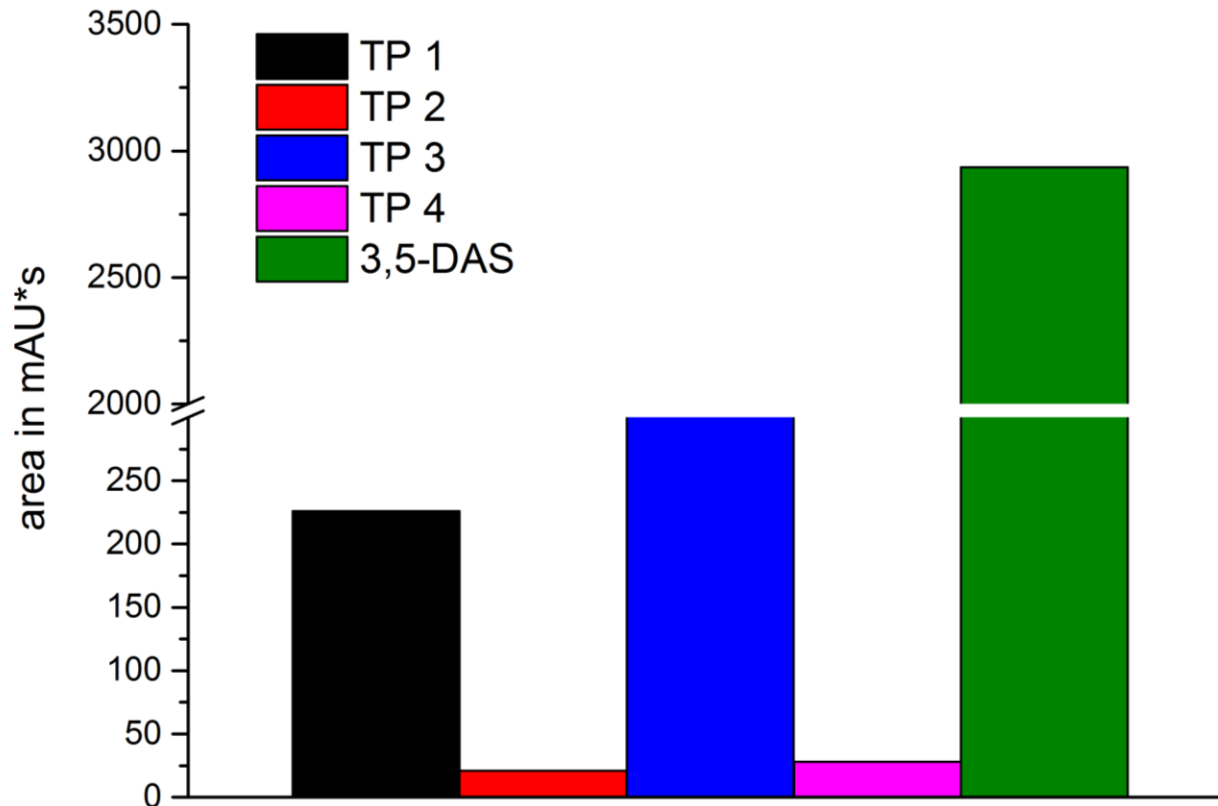


3,5-Diacetamidobenzoic acid  
(3,5-DAS)

- Spezifische De-Iodierung, kein DOC-Rückgang
- Freisetzung von Iodid
- Bildung von Transformationsprodukten

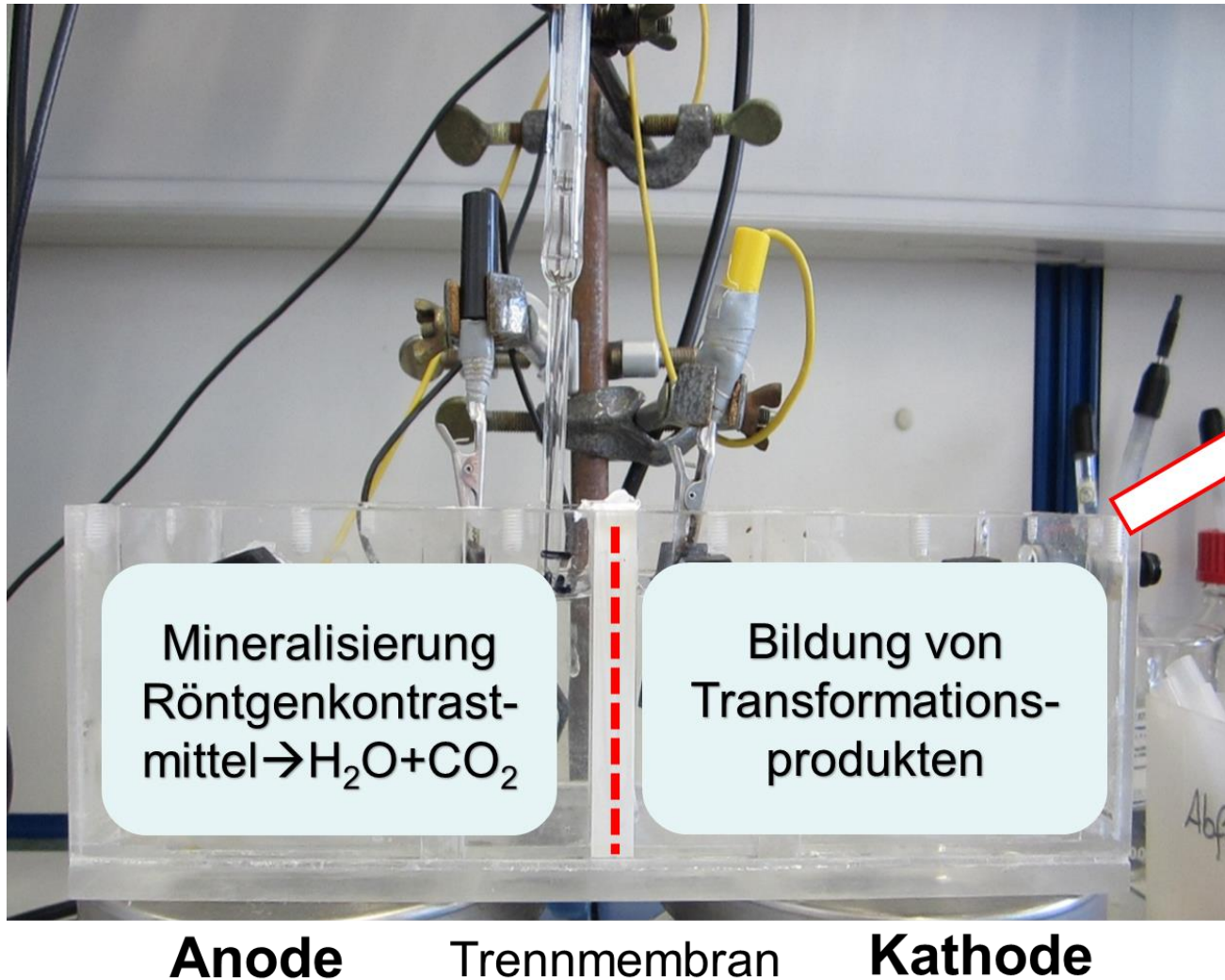
# Elektrochemische Behandlung - Reduktion

Entstandene Transformationsprodukte (TP) von ATS in der Kathodenkammer nach elektrochemischer Behandlung (0,16 Ah/L)



3,5-Diacetamidobenzoic acid  
(3,5-DAS)

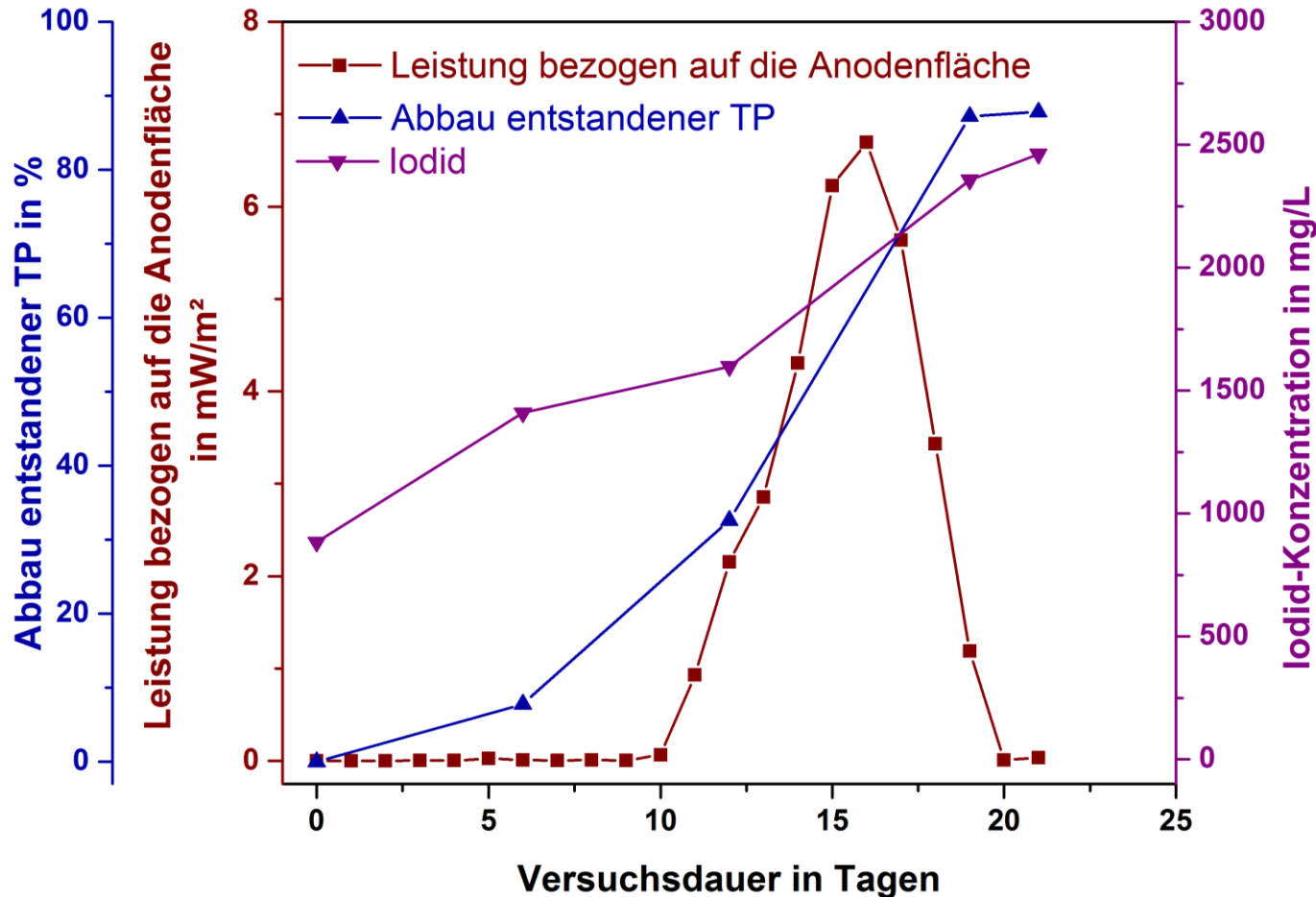
# Stromgewinnung mit Transformationsprodukten (TP)



entstandene  
Transformations-  
produkte als  
Substrat für  
Biobrennstoffzelle  
geeignet?



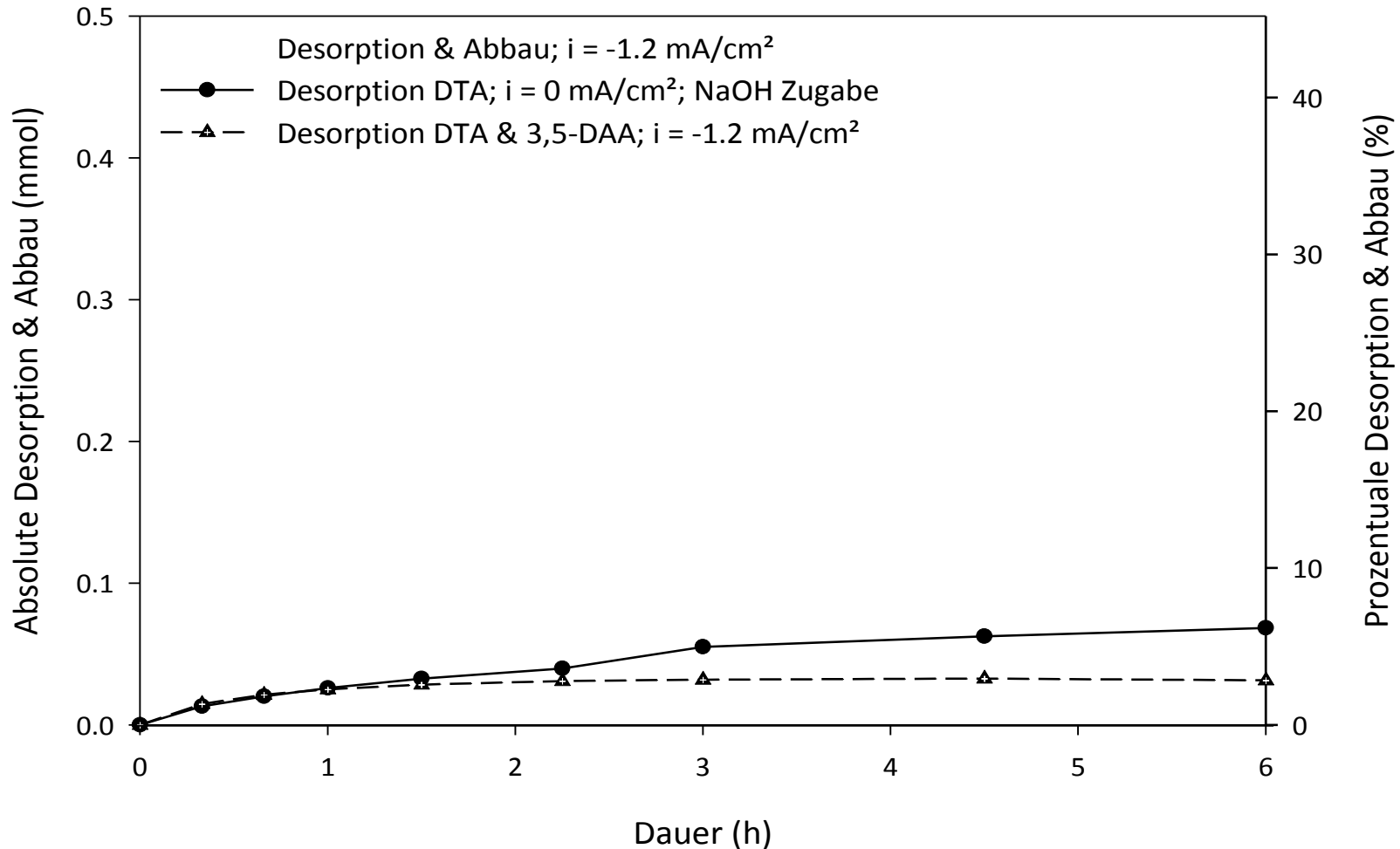
# Stromgewinnung mit Transformationsprodukten (TP)



- Abbau entstandener Transformationsprodukte (TP) korreliert mit Leistungsanstieg
- Iodidfreisetzung: Hinweis auf Abbau teiliodierter TP

# Kombination Aktivkohle und Elektrolyse

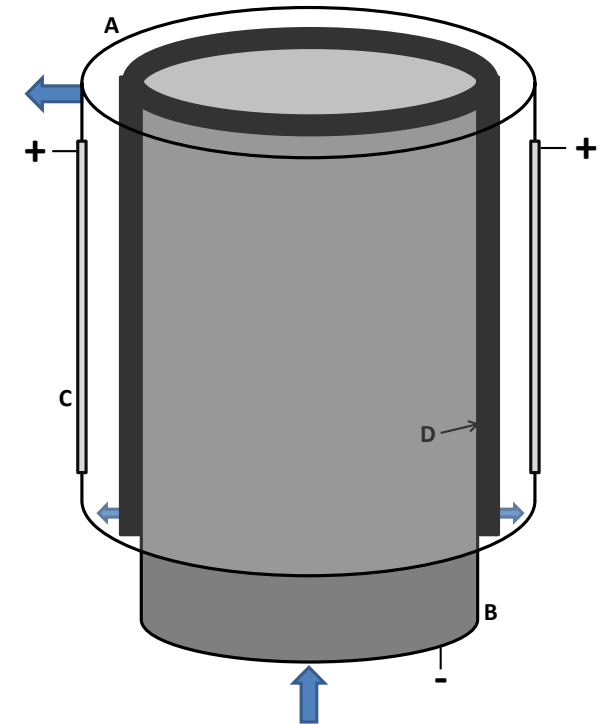
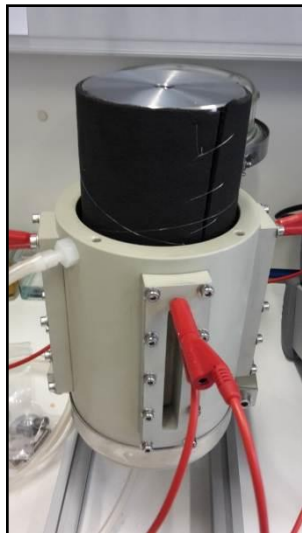
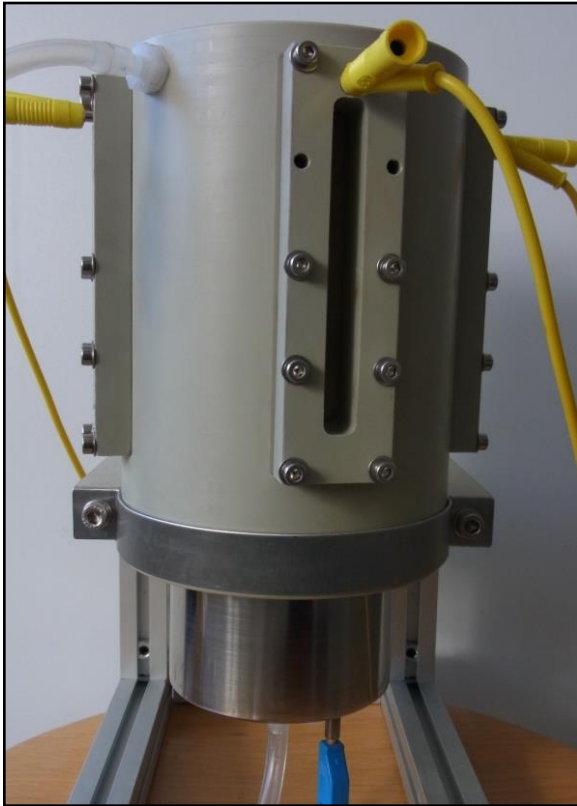
## Elektrochemische Regenerierung von Aktivkohle beladen mit ATS (DTA)



→ Desorption und Abbau von ATS

→ Freisetzung von Iodid -> Bildung von Transformationsprodukten

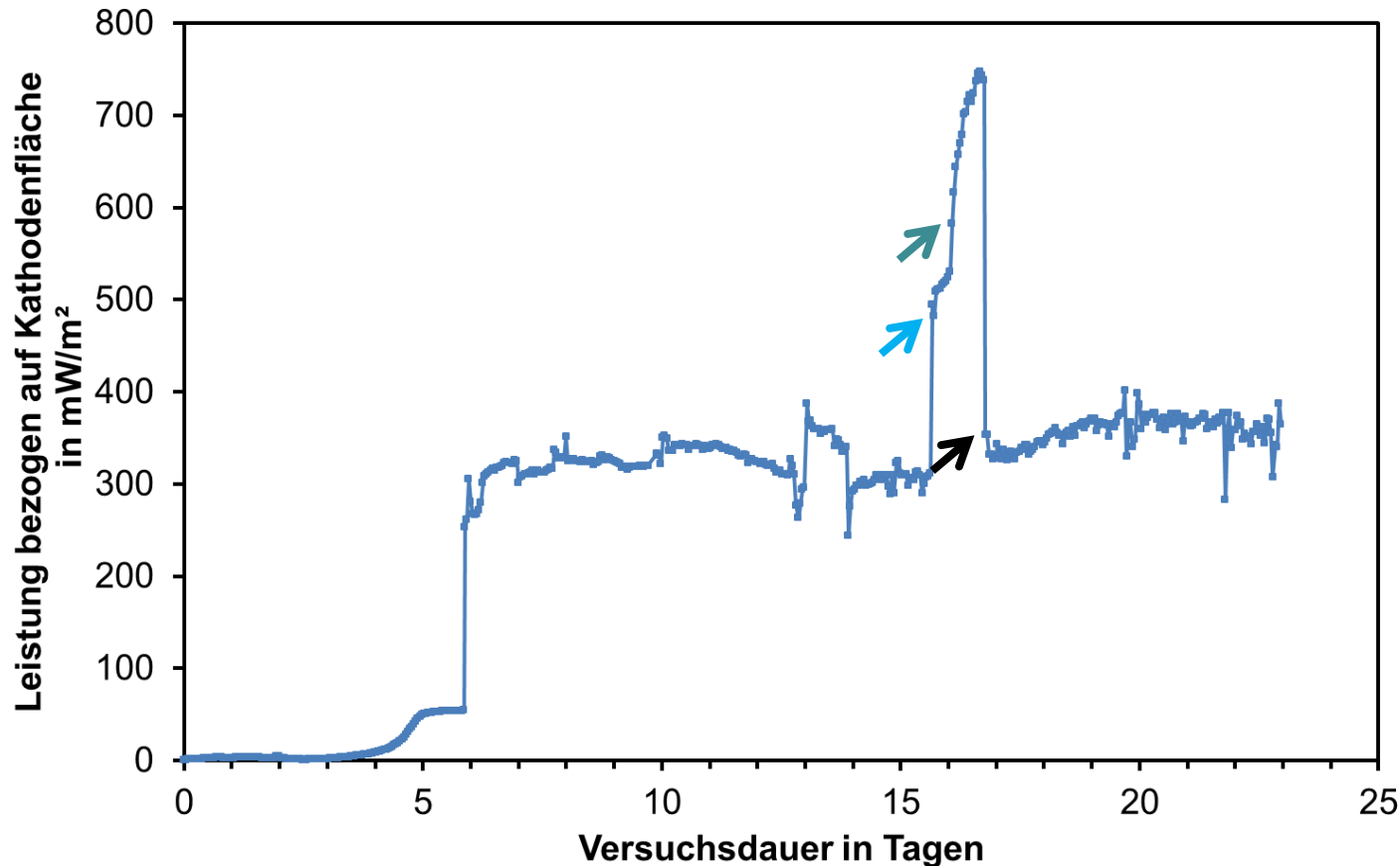
# Versuchsaufbau - Durchflusszelle



A: Kunststoffmantel  
B: Edelstahl-Rohr  
C: SVK (Kathode)  
D: Vlies (Anode)

# Durchflusszelle im Labor

Mineralsalzmedium mit Acetat und Belebtschlamm



- nur 2 GDEs
- nur 1 GDE
- wieder alle 4 GDEs

- Stromgewinnung im Durchflussbetrieb
- Kathodenfläche (GDE) beeinflusst Performance: spez. Leistung steigt bei kleinerer Fläche

# Ausblick - Demonstrator



Klärwerk  
Steinhof,  
Braun-  
schweig

(Quelle: <http://www.abwasserverband-bs.de/wp-content/uploads/2013/03/0000011.bmp>, aufgerufen am 19.10.2016)

- Aufbau und Inbetriebnahme  
September 2016
- Wassermatrix: Ablauf Vorklärungs-  
becken
- 2 Zellen



# Zusammenfassung

---

- Energieerzeugung mit einer Biobrennstoffzelle
  - Stromgewinnung mit 6 GDE mit unterschiedlichen Elektrokatalysatoren konnte gezeigt werden
  - GDE Typ 1 zeigte beste Performance
  - konstante Leistung über mehrere Wochen
  - Spurenstoffabbau für einzelne Stoffe nachweisbar
- Spurenstoffentfernung mittels Elektrolyse
  - Elektrochemischer Abbau von Röntgenkontrastmitteln möglich
  - Nachweis reduktiver Dehalogenierung
  - Bildung von Transformationsprodukten
- Kopplung von mikrobiologischen/elektrochemischen Prozessen (Elektrolyse/MBZ)
  - Abbau entstandener Transformationsprodukte (TP) aus der elektrochemischen Behandlung korrelieren mit Leistungsanstieg in MBZ

# Veröffentlichungen

---

Schmidt, N., 2014, Elimination anthropogener organischer Spurenstoffe im Zuge der Grundwasseranreicherung, TZW-Band 62, ISSN 1434-5765.

Präsentation auf der SWWS 2016 in Athen, 14.09.-18.09.2016, „*Studies into design and operation of microbial fuel cells using oxygen gas diffusion electrodes*“

Präsentation auf der SWWS 2016 in Athen, 14.09.-18.09.2016, „*Electrochemical oxidation of iodinated X-ray contrast media by boron-doped diamond electrodes*“

Präsentation auf der Electrochemistry in Goslar, 26.09.-28.09.2016, „*Removal of iodinated X-ray contrast media by electrochemical treatment*“



# Danke...

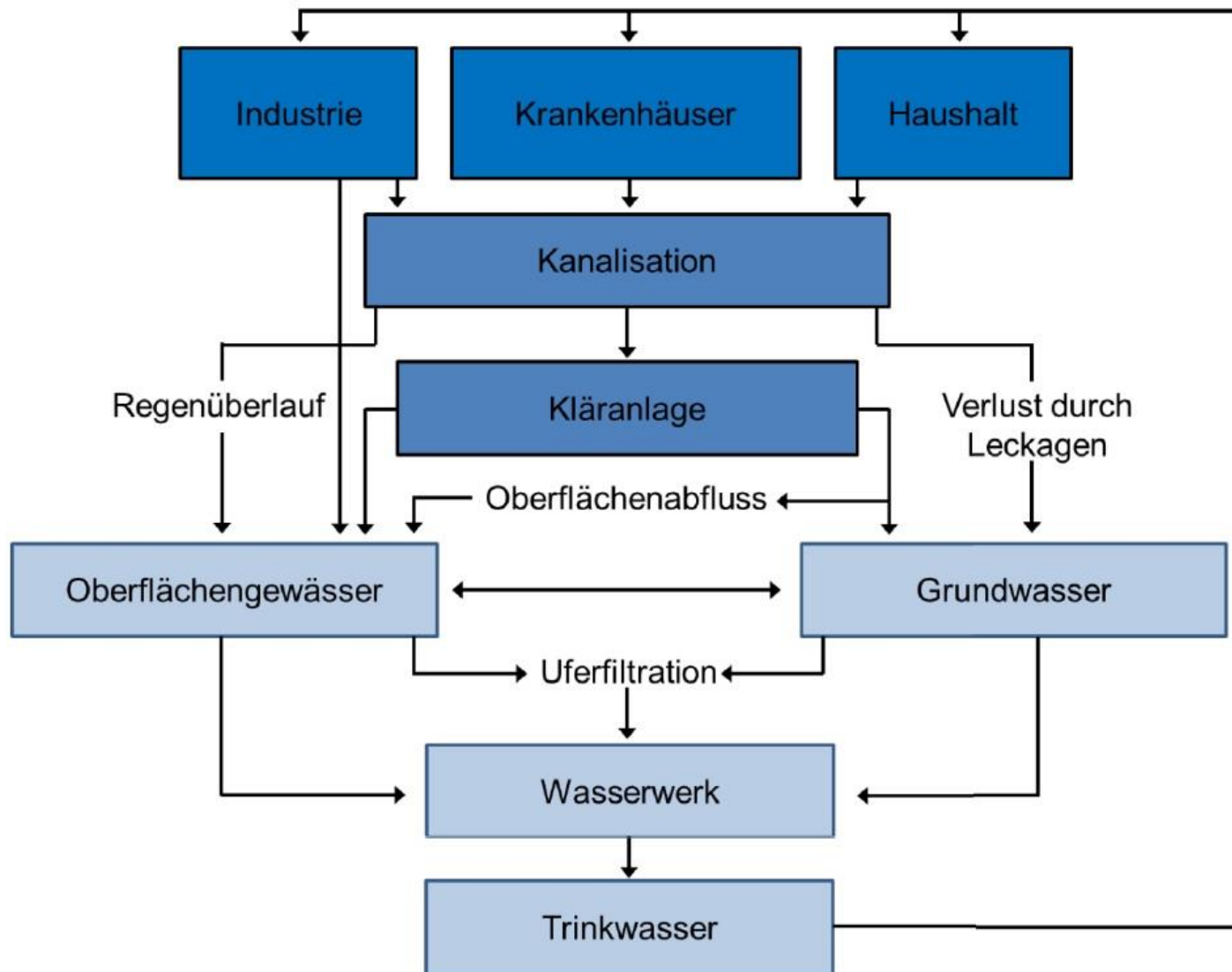
... dem Zuwendungsgeber (BMBF)  
für dessen finanzielle Unterstützung  
zur Durchführung des vorgestellten  
Projektes (02WER1315B)

...allen Projektpartner im  
Verbundprojekt KEStro

...für Ihre Aufmerksamkeit



# Spurenstoffe im Abwasser



(Schmidt, 2014)

# Spurenstoffentfernung – Elektrolyse

