

Mathematische Beschreibung des Einflusses der Zelldichte auf die Leistungseffizienz einer mikrobiellen Brennstoffzelle

Dr. -Ing. A. Wilke, Prof. Dr. C. Zell, A. Matern, T. Duri

Fachhochschule Offenburg, Fakultät M+V Biotechnologie

Abstract:

The continuous feeding of wastewater to the anode compartment of a microbial fuel cell has several advantages compared to the batch operation mode. One of the most crucial factor is the steady state power density in continuous operated microbial fuel cells. For dimensioning such systems, the relation between the power density and the bacteria concentration is necessary. In this publication we develop a mathematical model, which allow the prediction of the power density in relation to the cell concentration of *Shewanella putrefaciens*. Using this strain of biomass in combination with the microbial fuel cells results in a maximum, specific power density of $P_{S,max,abs}=8,29 \text{ mW/m}^2$ and a power density constant of $K_p=0,17 \text{ g biomass (dry weight) per litre}$.

Einleitung:

Das Ziel dieses Projekts besteht in der Entwicklung und Charakterisierung einer mikrobiellen Brennstoffzelle (MBZ). Die MBZ unterscheidet sich von einer herkömmlichen Brennstoffzelle darin, dass die an der Anode erzeugten Elektronen nicht vom molekularen Wasserstoff, sondern direkt von der im Anodenkompartiment wachsenden Biomasse aus organischen Verbindungen stammen. Die Funktionsweise einer solchen Zelle ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Gegensatz zur herkömmlichen Brennstoffzelle können in einer MBZ auch Abwasserteilströme zum Beispiel aus der Lebensmittelindustrie als Substrat eingesetzt werden. Der große Vorteil der MBZ besteht somit darin, dass Abwässer biologisch abgebaut und gleichzeitig elektrischer Strom erzeugt werden kann. Ein angestrebter kontinuierlicher Betrieb der mikrobiellen Brennstoffzelle würde aufgrund der geringen spezifischen maximalen Wachstumsrate des eingesetzten Mikroorganismus von $0,01 < \mu_{max} < 0,03 \text{ h}^{-1}$ nur sehr geringe Verdünnungsraten zulassen, um ein Auswaschen der Biomasse aus dem Anodenkompartiment zu vermeiden. Aus diesem Grund wird eine Zellrückhaltung im kontinuierlichen Betrieb notwendig werden. Neben dem Vorteil, dass dadurch höhere Verdünnungsraten realisiert werden können und somit auch mehr Abwasser im gleichen Zeitraum gereinigt werden kann, führt eine steigende Zellkonzentration zusätzlich auch zu einer Erhöhung der elektrischen Leistungsdichte.

In welchem Maße eine Erhöhung der Biomassekonzentration zu einer Erhöhung der elektrischen Leistung führt und inwieweit diese dann mathematisch zu beschreiben ist, ist Gegenstand der hier vorgestellten Ergebnisse.

Im Allgemeinen lassen sich mikrobielle Brennstoffzellen definieren als Vorrichtungen, die in der Lage sind, chemische Energie über elektrochemische Reaktionen in elektrische Energie zu wandeln (Bullen, Arnot et al. 2006). Konventionelle Brennstoffzellen basieren auf verhältnismäßig einfachen chemischen Reaktionen. Sie benötigen Wasserstoff oder Methanol als Brennstoff und produzieren Wasser und CO₂ (im Fall von Methanol als Brennstoff). Andere Brennstoffzellen können auch kurzkettige Alkohole oder Alkane als Brennstoff verwerten, diese werden aber zumeist in einem vorgeschalteten Reformprozess in Wasserstoff umgewandelt. Die Betriebstemperaturen der konventionellen Zellen liegen im Bereich von 50-1000°C.

Mikrobielle Brennstoffzellen arbeiten dagegen unter milden Bedingungen (20-40°C) zumeist in neutralem pH-Bereich. Diese Eigenschaften können sehr vorteilhaft sein, wenn hohe Temperaturen oder extreme pH-Bedingungen unerwünscht sind. Biologische Systeme können zudem ein wesentlich größeres Substratspektrum verwerten als konventionelle Brennstoffzellen, um elektrische Energie zu erzeugen. Neben dem Vorteil der CO₂-neutralen Stromerzeugung sollte außerdem nicht unerwähnt bleiben, dass es sich bei den Substraten der mikrobiellen Brennstoffzelle zumeist um industrielle/kommunale Abwässer handelt. Anstelle einer kostenaufwändigen Abwasserbehandlung in entsprechenden Klärstufen werden hier die organischen Bestandteile zusätzlich energetisch genutzt und erzielen somit noch einen positiven betriebswirtschaftlichen Effekt.

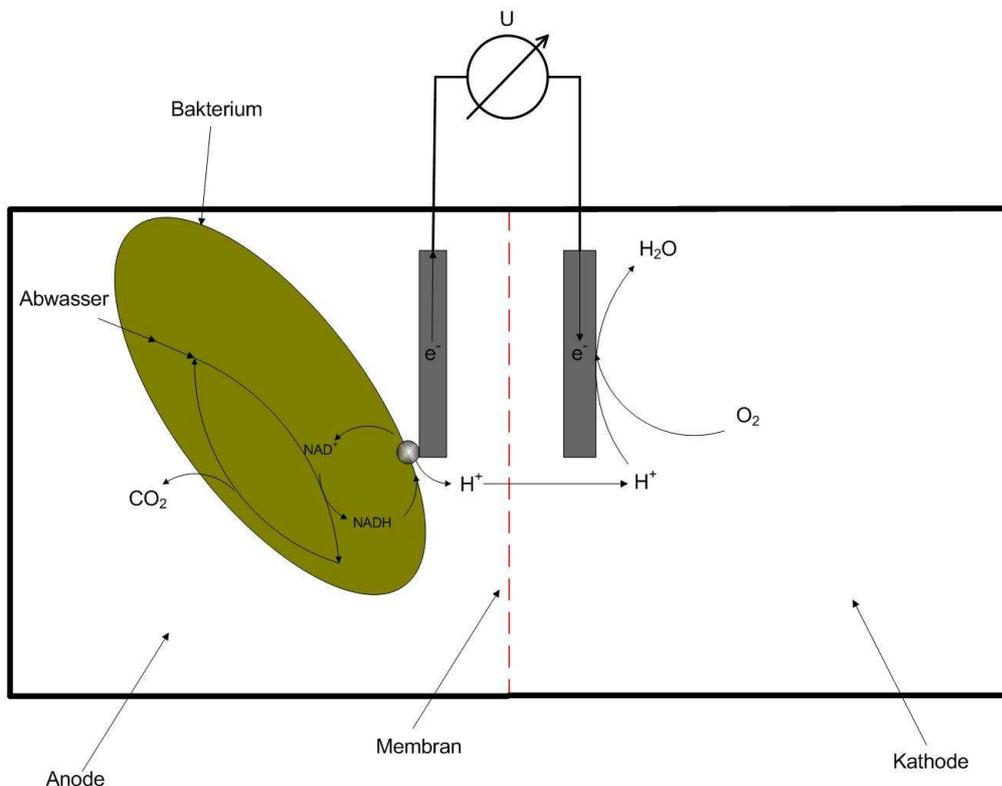


Abbildung 1: Prinzip einer mikrobiellen Brennstoffzelle. Die im Anodenraum befindliche Biomasse ist in der Lage, die bei der Abwasserdegradation gebildeten Reduktionsäquivalente durch Elektronenabgabe an der Anode zu regenerieren und somit eine elektrische Spannung zu erzeugen.

Ergebnisse

Mikroorganismus und Versuchsbedingungen

Der verwendete *Shewanella putrefaciens* Stamm (DSMZ 6067) wurde von der Deutschen Stammsammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen bezogen und ist in Abbildung 2 auf der Oberfläche einer Nafion-Membran in 2000-facher Vergrößerung dargestellt.

In Vorversuchen konnte gezeigt werden, dass die Art der Vorkulturführung (aerob/anaerob) keinen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer MBZ aufweist. Aus diesem Grund wurden für die Experimente *Shewanella putrefaciens* Kulturen im Schüttelkolben aerob vorkultiviert.

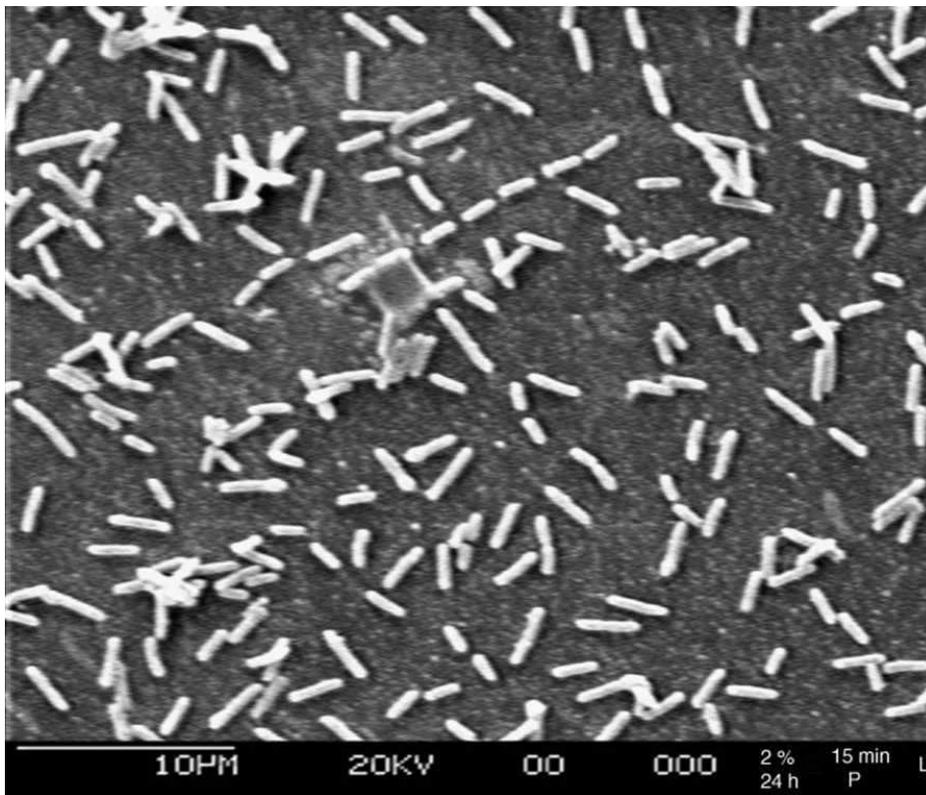


Abbildung 2: REM-Aufnahme des eingesetzten *Shewanella putrefaciens* Stammes (DSMZ 6067) bei 2000 facher Vergrößerung.

Die Biomasse wurde abzentrifugiert, in Anodenelektrolyt (Natriumphosphatpuffer pH 7,0; 0,1 M NaCl; 0,1 M Na-Laktat) gewaschen und auf die entsprechende Biomassekonzentration verdünnt. Der Kathodenelektrolyt enthielt zusätzlich Kaliumhexacyanoferrat (III) als Reduktionsmittel (0,1 M). Als mikrobielle Brennstoffzellen wurden sogenannte Screeningzellen verwendet. Die aus Acrylglas bestehenden Zellen sind durch ihren einfachen Aufbau der Zellkompartimente sowie der verwendeten Graphitelektroden charakterisiert. Der Anodenraum ist vom Kathodenraum durch eine protonenselektive Membran (Nafion 117) getrennt. Nachteilig ist die vergleichsweise geringe spezifische Leistung dieses MBZ-Systems. Der einfache Aufbau der verwendeten Zellen gestattet es jedoch, bis zu drei Versuche parallel durchzuführen (vgl. Abbildung 3).

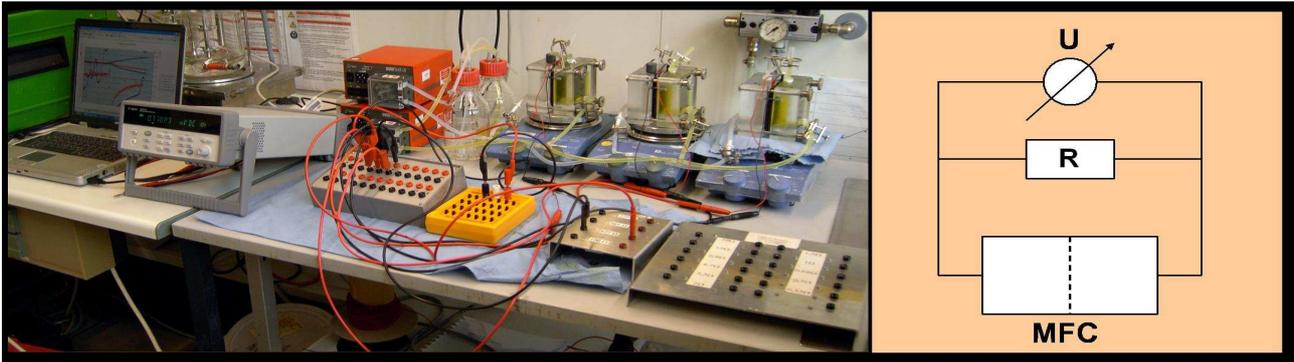


Abbildung 3: Photo des Versuchsaufbaus: Bestimmung des Einflusses (links) und Verschaltung der MBZ zur Ermittlung der Leistungsdichte (rechts). Auf dem Photo dargestellt (im Vordergrund v. l. n. r.): Messwertaufnahme, Multimeter mit Verkabelungsbox, variable Widerstände. Im Hintergrund v.l.n.r.: Schlauchpumpen zum Befüllen der Kompartimente; drei mikrobielle Brennstoffzellen (Screeningzellen).

Zur Untersuchung des Einflusses der Biomassekonzentration auf die spezifische Leistung der MBZ wurden unterschiedliche optische Dichten im Anodenkompartiment eingestellt. Im Anschluss wurde der Spannungsabfall an verschiedenen Widerständen der Schaltung (vgl. Abbildung 3) im Gleichgewicht gemessen und die Stromstärke und die Leistung berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit werden diese Werte auf die eingesetzte Membranfläche bezogen.

Die Leistungseffizienz der mikrobiellen Brennstoffzelle bei verschiedenen Biomassekonzentrationen

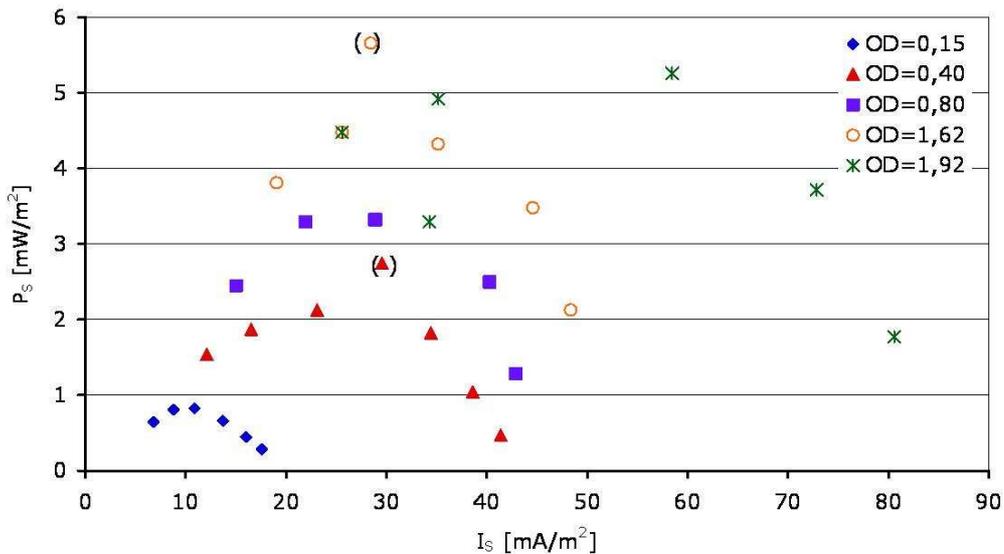


Abbildung 4: Leistungskurven (P-I-Diagramme) von *Shewanella putrefaciens* in einer mikrobiellen Brennstoffzelle bei verschiedenen Biomassekonzentrationen. Die eingeklammerten Messwerte wurden bei der anschließenden Auswertung nicht berücksichtigt.

In Abbildung 4 sind die Leistungskurven für verschiedene Biomassekonzentrationen dargestellt. Die jeweiligen Kurvenmaxima zeigen die maximale Leistung der mikrobiellen Brennstoffzelle an. Eine Steigerung der maximalen Leistung mit steigender Biomassekonzentration ist deutlich zu erkennen. Zur Beschreibung des funktionalen Zusammenhangs wurden die maximalen Leistungswerte $P_{S,max}$ über die Biotrockenmasse X , die sich zum gleichen Zeitpunkt im Anodenkompartiment befindet, aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5 dargestellt. Man kann erkennen, dass sich flächenbezogene Leistung und Biomasse analog einer Sättigungsfunktion verhalten.

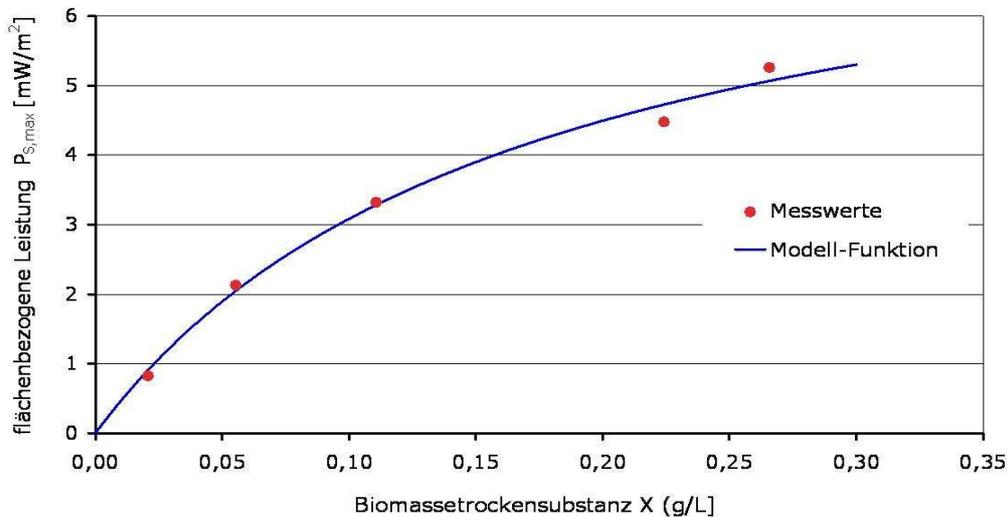


Abbildung 5: Experimentelle Messdaten und modellierte Ergebnisse mit $P_{S,max,abs} = 8,29 \text{ mW/m}^2$ und $K_p = 0,17 \text{ g/L}$

Entsprechend des folgenden mathematischen Modells

$$P_{S,max,X} = P_{S,max,abs} \cdot \frac{X}{X + K_p}$$

wurde eine Anpassungsrechnung an die experimentellen Messwerte vorgenommen. Mittels Minimierung der Fehlerquadratsumme (Solver, MS Excel) wurden die Parameter $P_{S,max,abs}$ und K_p bestimmt.

In der obigen Gleichung bedeuten $P_{S,max,X}$ die biomasseabhängige, flächenbezogene Leistung und $P_{S,max,abs}$ im Gegensatz dazu die maximal erreichbare, flächenbezogene Leistung bei unendlich hoher Biomassekonzentration. Die Leistungspotentialkonstante K_p kennzeichnet eine Biomassekonzentration, bei der die halbmaximale Leistung der MBZ erzielt wird. In diese Konstante fließen, neben prozessspezifischen Größen der Brennstoffzelle (z.B. Geometrie,

Durchmischung) auch die Zusammensetzung des Abwassers und das Vermögen der verwendeten Mikroorganismen, aus diesem Abwasser Strom zu erzeugen, mit ein. Niedrige K_p -Werte kennzeichnen daher eine effektivere Umsetzung des Abwassers als höhere Leistungspotentialkonstanten.

Mithilfe der ermittelten Parameter ($P_{S,max,abs}=8,29 \text{ mW/m}^2$ und $K_p=0,17\text{g/L}$) lässt sich nun für das vorliegende MBZ-System die Biomassekonzentration ermitteln, um eine definierte Leistung zu erzielen. Im konkreten Fall sind demnach 60% der maximal möglichen Leistung in der mikrobiellen Brennstoffzelle mit einer Biotrockenmasse an *Shewanella putrefaciens* von 0,26 g TS/L zu erzielen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellten Untersuchungen bieten für den Anwender ein hilfreiches Werkzeug zur Auslegung eines vorliegenden mikrobiellen Brennstoffzellensystems mit definierten Mikroorganismenstämmen. Aufgrund der geringen Wachstumsraten der stromerzeugenden Biomasse ist der kontinuierliche Betrieb eines MBZ-Systems mit einer Biomasserückführung verbunden. In welchem Maße Mikroorganismen dem System wieder zugeführt werden müssen, um eine vorgegebene Leistung zu erzielen, kann durch das entwickelte mathematische Modell berechnet werden. Die Ermittlung der maximalen, biomasseabhängigen Leistungsdichten (vgl. Abbildung 4) hat sich in den im Batchbetrieb durchgeführten Screeningzellen als fehlerbehaftet herausgestellt. Ursächlich dafür sind die instationären Vorgänge, durch die der Batchbetrieb charakterisiert ist (Biomassekonzentration steigt und Abwasserkonzentration sinkt mit der Versuchszeit). Um dieses Problem zu beheben, ist $P_{S,max,abs}$ künftig im Kontinbetrieb zu bestimmen. In weiteren Arbeiten könnte die Leistungspotentialkonstante K_p detaillierter charakterisiert werden, um den biomasse-spezifischen Einfluss von Einflüssen der Reaktorgeometrie zu trennen. Hierdurch könnte eine Grundlage für eine bessere Übertragbarkeit der Ergebnisse auf verschiedene MBZ-Systeme gelegt werden.

Referenzen:

Bullen, R. A., T. C. Arnot, et al. (2006). "Biofuel cells and their development." Biosensors and Bioelectronics 21(11): 2015-2045.

Wilke, A.; Zell, C.; Duri, T.; Klotz, M.; Meier, S.; (2007); Mikrobielle Brennstoffzelle - Stromerzeugung aus Abwasser; Chemie Ingenieur Technik; Volume 79, Issue 9, September, 2007, pp. 1340-1341.

Wilke, A.; Zell, C.; Duri, T.; Matern, A.; Hirt, C.; Schneider, F (2008); Der Einfluss der Biomassekonzentration auf die spezifische Leistung einer mikrobiologischen Brennstoffzelle; Chemie Ingenieur Technik; Volume 80, Issue 9, September, 2008, pp. 1391-1392.

Wilke, A., Zell, C., Duri, T. (2008); MIBIBZELL - Entwicklung einer mikrobiellen Brennstoffzelle; Onlinepublikation als Whitepaper; LaborPraxis – Portal für Analytik, Labor und Life Sciences, Vogel-Verlag, Würzburg.