

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Ecosafefarming

## Entwicklung und Erprobung eines neuartigen Photokatalytischen Systems zur Effizienten simultanen Erzeugung von sauberem Wasser und Wasserstoff für eine ökologische Landwirtschaft

Förderkennzeichen: 2816ERA05W

Vorhabenlaufzeit: 06.2017 bis 12.2020

### KURZDARSTELLUNG

Der effektive Einsatz von Wasser und Energie sind Grundpfeiler einer nachhaltigen Landwirtschaft. Mit Hilfe eines neuartigen Solar- und UV-getriebenen photokatalytischen Reaktors (PCED-Reaktor) wurde eine Technologie entwickelt, mit der Abwasser auf nachhaltige Weise aufbereitet und in hygienisch einwandfreier Form für die Landwirtschaft bereitgestellt werden kann. Bei diesem Prozess wird gleichzeitig Wasserstoff erzeugt, welcher entweder für die Energieversorgung der Agrarbetriebe selbst verwendet werden kann oder für andere Nutzer zur nachhaltigen Erzeugung von Energie und Rohstoffen zur Verfügung gestellt wird.

Am Gesamtprojekt waren 4 Partner aus 3 Europäischen und Nordamerikanischen Ländern (Deutschland, Türkei, Spanien, Kanada) beteiligt.

### VORHABENSCHWERPUNKT UND ERA-NET

- Das Vorhaben dient einerseits der Erzeugung von hygienisch einwandfreiem Wasser für eine nachhaltige Landwirtschaft und stellt gleichzeitig Wasserstoff für die nachhaltige Erzeugung von Energie und Rohstoffen zur Verfügung.
- In Projekt wurde der Nachweis erbracht, dass durch den photokatalytischen Prozess Abwasser so aufbereitet werden kann, dass ein hygienisch unbedenkliches Wasser für landwirtschaftliche Kulturen bereitgestellt werden kann. Gleichzeitig wurde der photokatalytische Prozess selbst weiterentwickelt und optimiert.
- Die erzielten Ergebnisse tragen u.a. zur Stabilisierung regionaler Wasserhaushalte bei. Gleichzeitig wird Wasserstoff als Grundstoff für eine nachhaltige Energie- und Stoffproduktion bereitgestellt.
- Im Teilvorhaben der BTU wurde die Effizienz des Gesamtverfahrens bei der Hygienisierung des behandelten

Wassers untersucht. Gleichzeitig wurden wichtige Beiträge zur Leistungssteigerung des Prozesses durch die Reduktion von Scaling- und Fouling-Prozessen erbracht.

### ERGEBNISSE

Das Gesamtziel des Projektes bestand in der Entwicklung eines Verfahrens für die Entkeimung von (vor-)gereinigtem Abwasser für die Verwertung zur Bewässerung in der Landwirtschaft. Das Teilprojekt der BTU hat sich in diesem Gesamtzusammenhang mit der Beeinträchtigung der Membrane durch Biofouling und Scaling einerseits, sowie mit der Qualität des erzeugten Wassers für die Wiederverwertung andererseits, beschäftigt.

Membrantechnische Verfahren der Wasseraufbereitung leiden häufig unter der Entwicklung von Biofilmen (biofouling) auf der Membran, was die Standzeiten der Membran verringert und den Energieverbrauch wie auch den Wartungsaufwand durch vermehrtes Reinigen und Rückspülen erhöht. Durch die besondere Funktionsweise des im Verbund neu entwickelten Membranmoduls kommt es während der Wasseraufbereitung zu starken pH-Schwankungen, wodurch die Entwicklung von Biofilmen auf den Membranen deutlich verringert werden kann. Gleichzeitig werden aktive Chlorverbindungen photokatalytisch generiert und an das Wasser abgegeben, was ebenfalls die Biofilmentwicklung verzögern bzw. verhindert. Die Wirkungsweise des Gesamtprozesses verdeutlicht Abb. 1.

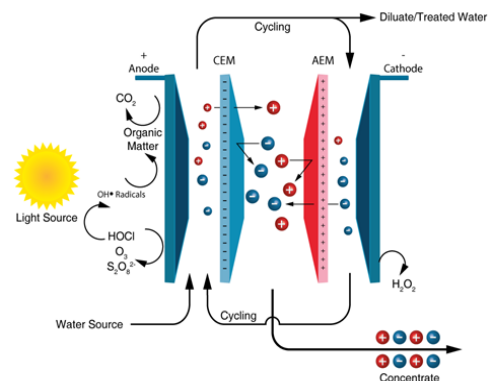


Abbildung 1. Darstellung des Photokatalytischen Prozesses

Für die Untersuchungen zur Membranbesiedelung und zur Hygienisierung des behandelten Abwassers wurden neben dem realen Abwasser 4 Referenz-Bakterienstämmen verwendet. Als geeignete Referenz-Stämme wurden *Salmonella senftenberg* und *E. coli* DSMZ498 als typische Vertreter der Fäkalbakterien sowie *Pseudomonas fluorescense* als Vertreter einer weit verbreiteten Gruppe, der auch Krankheitserreger angehören, ausgewählt. Stellvertretend für gram positive Bakterien wie z.B. Staphylococcus, Streptococcus und Clostridium, wurde der Endosporenbildner *Bacillus subtilis* ausgewählt. Die Auswahl beruht auf der Verfügbarkeit der Bakterienstämme, der Abdeckung einer großen Bandbreite von wasserbürtigen Pathogenen sowie der Verfügbarkeit früherer publizierter Daten bezüglich der Sensitivität gegenüber pH-Zuständen und Desinfektionsmitteln.

Die Experimente zum Biofilmaufwuchs zeigten deutliche Unterschiede zwischen den unterschiedlich modifizierten Membranen des photokatalytischen Systems. Auf der alkalischen Membran PC-SA konnten unter neutralen Bedingungen schon nach drei Tagen erste bewachsene Areale beobachtet werden. Nach einer Woche unter neutralen bzw. schwach alkalischen Bedingungen waren bereits 2-3 % der Membranfläche mit einem Biofilm bedeckt. Unter leicht sauren Bedingungen war die Biofilmentwicklung verzögert und erst nach 10 Tagen sichtbar. Nach einem Monat stagnierte die Biofilmentwicklung bei 2-3 % bedeckter Fläche bei pH 5, pH 7,5 und pH 9. Bei pH 10 konnte nach zwei Wochen Inkubation eine besiedelte Biofilmfläche von bis zu 7 % beobachtet werden, bei pH 11 immerhin noch 2,6 %. Unter stark sauren Bedingungen (pH 4) wurde eine Biofilmbedeckung von 0,2 % gemessen, bei pH 3 konnten bis zum Versuchsende keine Bakterien auf der Membran beobachtet werden.

Auf der sauren Membran (PC-SK) konnten sich unter allen getesteten pH-Werten nur wenige bis keine Bakterien ansiedeln. Das Anfärben mit Life Dead zeigte selbst unter neutralen Bedingungen nach 29 Tagen einen Biofilmaufwuchs von weniger als 0,1 % der Fläche. Bei pH 9 war der Biofilmaufwuchs etwas geringer als bei neutralem pH, bei pH 5 konnte kein Biofilmaufwuchs beobachtet werden.

Der zweite Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Untersuchung der Einfluss der photokatalytischen Behandlung auf die Qualität des Wassers nach der photokatalytischen Behandlung. Die erzeugten extremen pH-Werte sind dabei ein wesentlicher Einflussfaktor. Allerdings war zu erwarten, dass unterschiedliche Species sich auch hinsichtlich ihrer pH-Sensitivität erheblich unterscheiden. Dies wurde mit den verwendeten 4 Species und Modellbedingungen bestätigt. *Pseudomonas* reagierte am stärksten auf extreme pH-Werte mit Absterberaten von 0,07 Zehnerpotenzen je Minute (4,2 je Stunde; D10=14 Minuten) bei pH 4 und 0,04 Zehnerpotenzen / Minute (2,4 je Stunde; D10=25 min) bei pH 10. Etwas weniger stark reagierte *Bacillus* auf saure Bedingungen mit einer Absterberate von 0,06 Zehnerpotenzen je Minute bei pH 4. Bei pH 10 war *Salmonella* am zweitempfindlichsten mit einer Rate von 0,015 Log-Einheiten je Minute (0,9 je Stunde; D10= 66 Minuten). Auf *E. coli* hat-

ten die extremen pH-Werte überraschender Weise kaum Einfluss. Parallele Kontrollen bei neutralem pH-Werten zeigten keine signifikanten Veränderungen in der Lebendbakterienzahl, so dass ein Aufwachsen bzw. ein natürliches Absterben während der Versuchsdauer ausgeschlossen werden kann.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass durch die erzeugten extremen pH-Werte der Gehalt an potentiell pathogenen Keimen in den behandelten Wässern durch die photokatalytische Behandlung signifikant verringert wird. Allerdings war die Wirkung auf die verschiedenen Organismengruppen sehr unterschiedlich. Darüber hinaus wurde deutlich, dass die begrenzte Aufenthaltszeit in der photokatalytischen Zelle allein nicht ausreicht, um eine hinreichende Reduktion aller Organismengruppen zu erreichen. Nach der Passage der Zelle werden saure und alkalische Wässer wieder zusammengeführt und die extremen pH-Bedingungen wieder aufgehoben. Im Gegensatz dazu bleibt das im photokatalytischen Prozess gebildete Chlor auch im Ablauf der photokatalytischen Zelle noch länger einhalten. Deshalb ist die zusätzliche Wirkung des gebildeten Chlors für die Hygienisierung ein unverzichtbarer Bestandteil des Gesamtprozesses.

Die Desinfektionsversuche mit aktivem Chlor zeigten bei allen verwendeten gram negativen Bakterien eine meist deutlich stärkere Wirkung im sauren pH-Bereich verglichen zu neutralen und alkalischen Bedingungen. Die höchsten Absterberaten wurden bei *Salmonella* und bei pH 4 mit einer Reduktion von 24 Zehnerpotenzen je Minute (D10=2,5 sec) und bei *Pseudomonas* bei pH 5 (26 Zehnerpotenzen je Minute, D10=2,3 sec) gemessen. Im alkalischen Bereich lagen die Absterberaten lediglich zwischen 1,36·min<sup>-1</sup> (*E. coli*) und 11,7·min<sup>-1</sup> (*Bacillus*). Bei *Bacillus* (gram positiv) waren die Raten im sauren und alkalischen Bereich ähnlich bei etwa 10 Zehnerpotenzen je Minute. Allerdings konnte *Bacillus* auch nach 20 Minuten nicht vollständig abgetötet werden. Nach diesem Zeitpunkt war auch die Chlorkonzentration bereits auf Werte von ca. 0,6 g/L nahezu halbiert. Mikroskopische Kontrollen der Bakterienkulturen lassen vermuten, dass es sich hierbei um die von *Bacillus* gebildeten Sporen handelt, die deutlich resistenter gegen die Chlor-desinfektion sind. Neben der desinfizierenden Wirkung des Chlors ist auch der Verbrauch bzw. die Dynamik der Konzentrationsabnahme von Relevanz, da zum einen Chlor während des Prozesses erzeugt werden muss, andererseits die Konzentration vor der späteren Nutzung des Wassers möglichst gering sein muss.

## FAZIT

Mit dem entwickelten photokatalytischen System ist es gelungen, durch die kombinierte Wirkung von extremen pH-Werten und aktivem Chlor ein hygienisch unbedenkliches Wasser für die Verwertung in der Landwirtschaft bereit zu stellen.

## PUBLIKATIONEN

Acar, C., Dincer, I., Investigation of a novel photoelectrochemical hydrogen production system. Chem. Eng. Sci. 2019. 197, 74-86

### Projektbeteiligte:

Istanbul University (Turkey), MIR Arastirma ve Gelistirme A.S. (Turkey), Brandenburg University of Technology (Germany), University of Ontario – Institute of Technology (Canada), CIEMAT Plataforma Solar de Almeria (Spain)

### Kontakt:

Prof. Dr. rer. nat. habil Marion Martienssen Projektleiterin, Tel. 0355 694304, marion.martienssen@b-tu.de, Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg Siemens-Hals-Ring 8 03046 Cottbus, <https://www.b-tu.de/fg-wasseraufbereitung/>